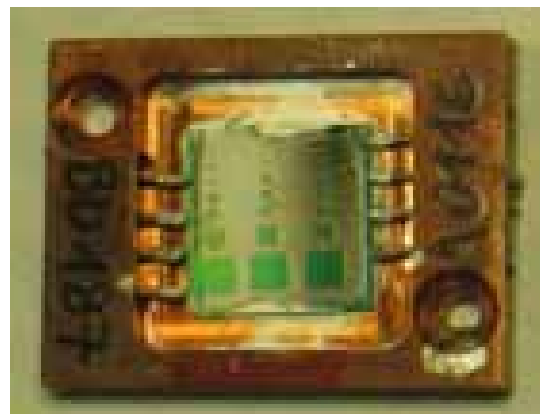
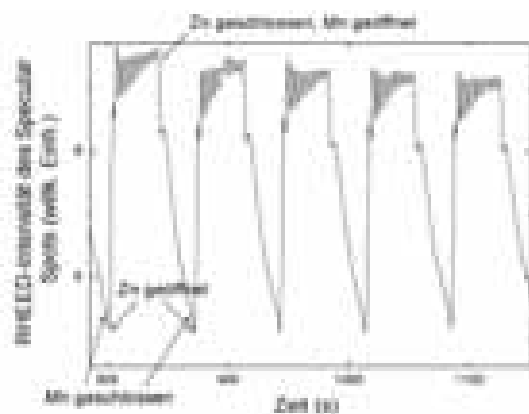


Bruno Daniel

**Molekularstrahlepitaxie von  
 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ -basierten semimagnetischen  
Halbleiter-Heterostrukturen sowie  
Untersuchungen zu ihren strukturellen,  
elektrischen und optischen Eigenschaften**



Umschlagabbildung: Links: RHEED-Intensitätsoszillationen beim Wachstum eines ZnSe/MnSe-Übergitters mit dem Monolagen-Anzahlverhältnis 10:1. Rechts: Eine auf dem Probenhalter aufgeklebte und an mehreren Mesas kontaktierte Spin-LED-Probe mit  $\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Se}$  als Spinaligner.

Berichte aus der Physik

**Bruno Daniel**

**Molekularstrahlepitaxie von  
 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ -basierten semimagnetischen  
Halbleiter-Heterostrukturen sowie  
Untersuchungen zu ihren strukturellen,  
elektrischen und optischen Eigenschaften**

Cuvillier Verlag  
Göttingen 2006

### **Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek**

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2006

Zugl.: (TH) Karlsruhe, Univ., Diss., 2006

ISBN 3-86537-795-5

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2006

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

[www.cuvillier.de](http://www.cuvillier.de)

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2006

Gedruckt auf säurefreiem Papier

ISBN 3-86537-795-5

Molekularstrahlepitaxie von  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ -basierten  
semimagnetischen Halbleiter-Heterostrukturen sowie  
Untersuchungen zu ihren strukturellen, elektrischen und  
optischen Eigenschaften

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN  
der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (TH)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Phys. Bruno Daniel  
aus Saarburg

Tag der mündlichen Prüfung:	17.02.2006
Referent:	Prof. Dr. Claus Klingshirn
Korreferent:	Prof. Dr. Heinz Kalt
Betreuer:	Dr. Michael Hetterich



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Einführung in die Molekularstrahlepitaxie</b>	<b>5</b>
2.1	Aufbau der MBE-Anlage . . . . .	6
2.2	Probleme durch die fehlende Probenrotation . . . . .	8
2.3	Notwendigkeit von Ultrahochvakuumbedingungen . . . . .	9
2.4	Messung des Teilchenflusses . . . . .	10
2.5	Eichung der Substrattemperatur . . . . .	12
2.6	Nachteile der MBE gegenüber anderen Verfahren . . . . .	13
2.7	Vorgänge auf der Wachstumsoberfläche . . . . .	14
2.7.1	Physisorption und Chemisorption . . . . .	15
2.7.2	Wachstumsarten . . . . .	16
<b>3</b>	<b>In-situ-Wachstumskontrolle durch RHEED</b>	<b>19</b>
3.1	Technische Merkmale . . . . .	19
3.2	Das Elektronenbeugungsbild . . . . .	20
3.2.1	Kinematische Streutheorie . . . . .	20
3.2.2	Zinkblendestruktur . . . . .	25
3.2.3	Oberflächenrekonstruktionen . . . . .	26
3.3	RHEED-Oszillationen . . . . .	27
3.3.1	Modelle zur Erklärung der RHEED-Oszillationen . . . . .	30
<b>4</b>	<b>Materialien</b>	<b>35</b>
4.1	II-VI-Verbindungshalbleiter . . . . .	35
4.1.1	Defekte in Epitaxieschichten . . . . .	37
4.1.2	Berechnung der kritischen Schichtdicke . . . . .	39
4.2	ZnSe . . . . .	41
4.3	Zn <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> Se . . . . .	43
4.3.1	Zn <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> Se als semimagnetischer Halbleiter . . . . .	43
4.3.2	Magnetische Ordnung . . . . .	46
4.3.3	Kristallstruktur und Bandstruktur von ZnMnSe . . . . .	46
4.4	CdSe und ZnMgSe . . . . .	48

<b>5</b>	<b>Heterostrukturen</b>	<b>49</b>
5.1	Quantenfilmstrukturen . . . . .	49
5.2	Elektronische Zustände in einem Potentialtopf endlicher Tiefe . . . . .	52
<b>6</b>	<b>Ergebnisse des Probenwachstums</b>	<b>55</b>
6.1	Präparation und Deoxidation von (001)-Substraten für das Schichtwachstum in der MBE . . . . .	55
6.2	Präparation und Deoxidation von (111)-Substraten und vorstrukturierte Proben . . . . .	56
6.3	Präparation von Proben mit III-V-Schichtfolge . . . . .	57
6.4	Flüsse der Effusionszellen . . . . .	57
6.5	Bestimmung der Komposition . . . . .	59
6.5.1	Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) . . . . .	60
6.5.2	Particle-induced X-ray emission (PIXE) . . . . .	61
6.5.3	Rutherford backscattering (RBS) . . . . .	61
6.6	Röntgendiffraktometrie . . . . .	62
6.7	Bestimmung der Probendicken und Wachstumsraten . . . . .	66
6.8	Lumineszenz . . . . .	69
6.8.1	Kanäle für die strahlende Rekombination . . . . .	70
6.8.2	Lumineszenzuntersuchungen an $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ . . . . .	72
6.9	Absorptionsmessungen an $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ . . . . .	75
6.9.1	Präparation von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ -Proben für Absorptionsmessungen . . . . .	75
6.9.2	Absorptionsspektren . . . . .	76
6.10	Photolumineszenz-Anregungsmessungen an $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ . . . . .	78
<b>7</b>	<b>Strukturelle Eigenschaften von Volumenschichten und Heterostrukturen</b>	<b>81</b>
7.1	ZnSe- und MnSe-Schichten . . . . .	81
7.2	CdSe-Quantenfilme . . . . .	85
7.3	Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen an $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ . . . . .	92
7.4	RHEED-Untersuchungen an dünnen ZnSe- und MnSe-Schichten . . . . .	95
<b>8</b>	<b>Dotierung und elektrische Charakterisierung</b>	<b>103</b>
8.1	Leitfähigkeit, Ladungsträgerkonzentration und Mobilität . . . . .	103
8.2	Hall-Effekt . . . . .	105
8.3	Die van-der-Pauw-Methode . . . . .	106
8.3.1	Bestimmung des spezifischen Widerstandes . . . . .	108
8.3.2	Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration und der Mobilität . . . . .	110
8.4	Metall-Halbleiter-Übergang . . . . .	112
8.5	Kleeblatt-Strukturierung der dotierten Proben . . . . .	113
8.6	Dotierung von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ . . . . .	117



8.7	Infrarot-optische Reflexionsmessungen an $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ -Proben . . .	121
8.8	Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration . . . . .	124
<b>9</b>	<b>Spinaligner und Spin-Leuchtdioden</b>	<b>131</b>
9.1	Spinaligner . . . . .	131
9.1.1	$\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ als Spinaligner . . . . .	132
9.1.2	Übergitter als alternative Spinaligner . . . . .	137
9.2	Optische Spininjektion . . . . .	140
9.3	Spin-Leuchtdioden . . . . .	142
<b>10</b>	<b>Weitere Untersuchungen an den hergestellten Proben, Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>147</b>
10.1	Proben für andere Arbeitsgruppen . . . . .	147
10.2	Zusammenfassung . . . . .	148
10.3	Ausblick . . . . .	150
	<b>Publikationen</b>	<b>153</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>159</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>171</b>



# Kapitel 1

## Einleitung

Um sich neue physikalische Effekte in zukünftigen elektronischen Bauelementen zunutze machen zu können, studieren die Halbleiterphysiker seit einigen Jahrzehnten mit zunehmendem Interesse Halbleiter-Schichtsysteme aus verschiedenen dotierten oder undotierten Materialien, in denen die Ladungsträger in bestimmten Schichten senkrecht zur Schichtebene räumlich eingeschlossen sind. Mit der Wachstumsmethode der Molekularstrahlepitaxie können solche Halbleiter-Heterostrukturen mit stetig verbesserten strukturellen, elektrischen und optischen Eigenschaften hergestellt werden. Durch Kombination verschiedener Materialien kann man für die Ladungsträger eine hügelige Potentiallandschaft kontrolliert herstellen. Dieses Verfahren wird als Band-Engineering bezeichnet.

Seit einiger Zeit wächst in diesem Zusammenhang das Interesse für sogenannte semimagnetische Legierungshalbleiter. Hierbei handelt es sich um Verbindungshalbleiter, in denen ein Teil der Kationen durch magnetische Ionen ersetzt worden sind. Magnetische Ionen sind Ionen mit einem hohen permanenten magnetischen Moment, das gegenüber dem (induzierten) diamagnetischen Moment überwiegt. Dies ist beispielsweise für die Elemente der Nebengruppen im Periodensystem der Fall, bei denen die d-Orbitale nicht vollständig mit Elektronen besetzt sind und daher nicht alle Spinnomente einander absättigen. Mangan eignet sich hier sehr gut für Verbindungshalbleiter aus Elementen der Gruppe II und der Gruppe VI (sogenannte II-VI-Halbleiter), weil es wie das Gruppe-II-Element zweiwertig ist und mit einer halb gefüllten d-Schale einen sehr hohen resultierenden Spin von  $5/2 \hbar$  aufweist. Alle Spins dieser d-Schale richten sich nach der ersten Hundschen Regel (der Gesamtspin  $S$  ist maximal) parallel zueinander aus. Die s-Elektronen des Mangan-Atoms stehen für die  $sp^3$ -Bindung mit Atomen des Gruppe-VI-Elements im Kristallgitter zur Verfügung. Zwischen den  $sp$ -Zuständen der Bandelektronen im Kristallgitter und den d-Orbital-Zuständen der Elektronen des Mangan-Atoms besteht eine sehr starke Austauschwechselwirkung, die Ursache einer sehr großen Zeeman-Aufspaltung von Bandkantenenergien und lokalisierten Zuständen in Magnetfeldern ist [2].

Diese Aufspaltung der Energien der Elektronen ist für das Band-Engineering hochinteressant, erlaubt sie es doch, die Hügellandschaft für Elektronen verschiedener

Spinrichtung verschieden zu gestalten.  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ -Schichten können daher in hohen Magnetfeldern als Spinausrichter (Spinaligner) dienen. Die Grundlagenforschung an Bauelementen, die den Spinfreiheitsgrad der Elektronen ausnutzen, die sogenannte Spintronik, ist eines der Themen des *Center for Functional Nanostructures* (CFN), das von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) in Zusammenarbeit mit dem Land Baden-Württemberg errichtet wurde. Vorteile einer fortgeschrittenen Spintronik könnten darin bestehen, daß die Schaltzeiten von Spinzuständen wesentlich kleiner sind als die charakteristischen Zeiten zur Verschiebung elektrischer Ladung, daß mit diesen Strukturen eine weitere Miniaturisierung möglich ist und daß möglicherweise kohärente Überlagerungen von Spinzuständen informationstechnisch ausgenutzt werden könnten.

Für das Band-Engineering sind die Gitterfehlpassungen, die Natur der beim Wachstum entstehenden Defekte, die kritischen Schichtdicken, die Vermischung von Materialien an Grenzflächen und die Dotierbarkeit als einschränkende Größen wesentliche Parameter.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden für strukturelle, optische, elektrische und Wachstums-Untersuchungen insgesamt 310 Proben mit Schichten und Schichtkombinationen der Materialien ZnSe,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ , MnSe,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se:Cl}$ , CdSe, CdS,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ ,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$  und  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se:Cl}$  epitaktisch hergestellt. Kapitel 2 stellt das Verfahren der Molekularstrahlepitaxie und die verwendete Anlage vor. In Kapitel 3 wird die in-situ-Analyse RHEED diskutiert. Kapitel 4 enthält eine Einführung in die verschiedenen Materialien, ihre strukturellen Eigenschaften und Defekte in Epitaxieschichten solcher Materialien. Kapitel 5 stellt für die Diskussion von Halbleiter-Heterostrukturen die theoretischen Grundlagen zur Verfügung. Experimentelle Methoden und Parameter des Wachstums und der Wachstumskontrolle sowie Wachstumsergebnisse werden in Kapitel 6 vorgestellt: Flußverhältnisse, Wachstumsraten, Gitterkonstanten und Strukturen in Photolumineszenzspektren. Strukturelle Eigenschaften von Volumenschichten und Heterostrukturen sind Thema des 7. Kapitels. Darin werden das Wachstum und die resultierenden Eigenschaften von  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ -Volumenschichten, ZnSe/MnSe-Übergittern und CdSe/ZnSe-Quantenfilmen beschrieben, sowie die Änderung der im RHEED beobachteten Gitterkonstanten beim epitaktischen Wachstum von MnSe auf ZnSe untersucht und die kritischen Schichtdicken von CdSe auf ZnSe und von MnSe auf ZnSe bestimmt. Kapitel 8 beschäftigt sich mit der Dotierung von  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  und  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ , insbesondere mit ihrer kompositionsabhängigen Dotierbarkeit. Die hergestellten Spinaligner und ihre Anwendungen in der optischen und elektrischen Spininjektion sind Thema des Kapitels 9. Kapitel 10 stellt weitere Untersuchungen anderer Gruppen vor, für die im Rahmen dieser Arbeit Proben hergestellt wurden.

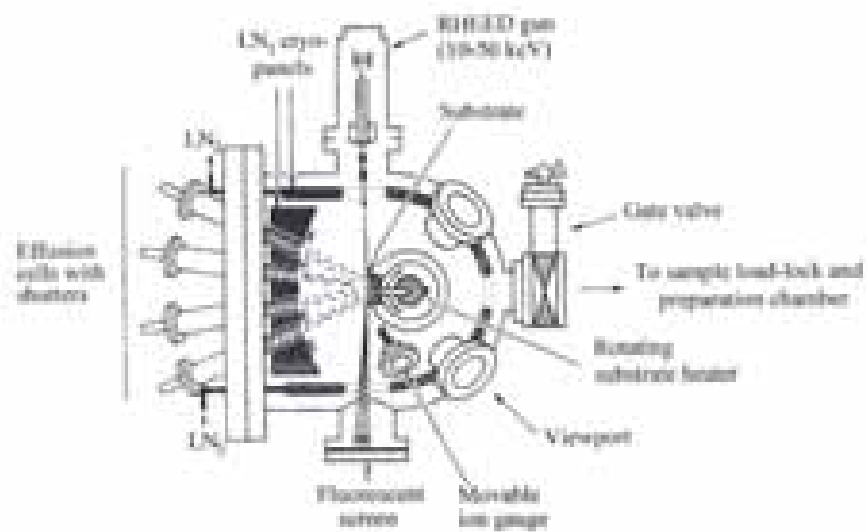


Abbildung 1.1: Die II-VI-Molekularstrahlepitaxie am Institut für Angewandte Physik und eine Prinzipskizze [1].



## Kapitel 2

# Einführung in die Molekularstrahlepitaxie

Die Entdeckung präziser epitaxialer Wachstumsmethoden hat in den letzten drei Jahrzehnten die Untersuchung einer Vielfalt von Halbleitermaterialien und Heterostrukturen aus solchen Materialien ermöglicht. Eine Heterostruktur ist ein Einkristall aus mehreren Schichten unterschiedlicher, näherungsweise gitterangepaßter Halbleitermaterialien mit relativ guten Grenzflächen. Durch geeignete Wahl der Materialien in der Schichtfolge kann man die Dotierung und die Variation der Bandlücke sowie des Leitungs- und Valenzbandes so gestalten ("Band-Engineering"), daß es gelingt, Photonen, freie Elektronen und Löcher im Bauelement zu kontrollieren. Erstmals wurden 1969 und in den 70er Jahren solche Strukturen aus GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As für Heterostrukturlaser epitaktisch hergestellt [4, 5, 6]. Im Rahmen dieser Arbeiten wurde in den Bell Labs von A. Y. Cho die Methode der Molekularstrahlepitaxie (MBE) entwickelt. Epitaxie ist orientiertes Wachstum einkristalliner Schichten auf einer gleichartigen (Homoepitaxie) oder ungleichen (Heteroepitaxie) Wachstumssunterlage (Substrat). Bei der MBE werden in einer Ultrahochvakuumumgebung dazu Strahlen von Atomen und Molekülen auf einen erhitzten Substratkristall gelenkt, auf dem sie einen kristallinen Film bilden. Sie erlaubt eine genaue Wachstumskontrolle in der Richtung senkrecht zur wachsenden Oberfläche, so daß Schichten hergestellt werden können, in denen aufgrund der räumlichen Einschränkung (Confinement) für die Elektronen und Löcher Quanteneffekte beobachtet werden können. Dünne Filme, auch Quantenfilme genannt, eines Halbleitermaterials, in dem für die freien Elektronen *und* Löcher durch Einschluß in einer Raumrichtung gebundene Zustände (genauer: Subbänder, siehe Kapitel 5) entstehen, werden als Typ-I-Heterostrukturen bezeichnet. Sie weisen im Leitungsband einen Potentialgraben und im Valenzband einen umgekehrten, die Löcher einschließenden Potentialgraben auf. Werden nur die freien Elektronen oder nur die Löcher eingeschlossen, dann spricht man von Typ-II-Heterostrukturen. Eine weitere interessante Struktur ist das Übergitter: eine Folge von sehr dicht benachbarten, gleich gestalteten Quantenfilmen, in der die eingeschlossenen Ladungsträger durch den Überlapp der Wellenfunktionen Gelegenheit haben,

von einem Potentialminimum zum nächsten zu tunneln, was zur Auffächerung der Energien der gebundenen Zustände, zu sogenannten Minibändern führt.

Außer der Herstellung von extrem abrupten und dennoch fast perfekten Grenzflächen ermöglicht die Molekularstrahlepitaxie auch abrupte Dotierungsprofile und eine präzise Kontrolle des Schichtwachstums bis in den Bereich einzelner Kristall-Monolagen. Die Molekularstrahlepitaxie wird zur Herstellung von Gruppe IV-, III-V- und II-VI-Halbleitern, Metallen, magnetischen Materialien, Nitriden, Oxiden sowie Fluoriden verwendet.

Im Vergleich zu anderen Wachstumsmethoden spielen sich keine komplizierten chemischen Reaktionen an der Substratoberfläche ab. Dies erleichtert die Analyse von Wachstumsprozessen wie die Oberflächenmigration und den Einbau von Dotierungsatomen.

Die UHV-Umgebung in der Wachstumskammer erlaubt die Anwendung von verschiedenen in-situ-Meßmethoden zur Untersuchung der Prozesse, die das Kristallwachstum bestimmen. Diese Messungen können zur Echtzeitregelung des Wachstums genutzt werden.

Da die Quellen (Effusionszellen) den Bereich der Kammer vor dem Substrat ausfüllen, sind abgesehen von einem kleinen Fenster mit direktem Blick auf die Probe die Beobachtungsmethoden auf streifenden Einfall beschränkt. Daher ist RHEED (reflektive Elektronenbeugung, siehe Kapitel 3) zur analytischen Methode der Wahl geworden. Giftige Chemikalien bleiben in der Wachstumskammer eingeschlossen.

Die Molekularstrahlepitaxie (MBE) ist ein PVD-Verfahren (physical vapor deposition), d.h. die Gasphase, die sich auf dem Substrat abscheidet, enthält ausschließlich die Komponenten, die schließlich auch in die wachsende Schicht eingebaut werden. Im Gegensatz dazu stehen CVD-Verfahren (chemical vapor deposition), bei denen chemische Trägerverbindungen verwendet werden.

## 2.1 Aufbau der MBE-Anlage

In den Abbildungen 1.1 und 2.1 sind eine Photographie der MBE-Anlage am Institut für Angewandte Physik, eine Prinzipskizze und eine technische Schemazeichnung mit den Bestandteilen zu sehen. Zur Erzeugung der Molekularstrahlen werden polykristalline Quellenmaterialien in elementarer Form oder in einer chemischen Bindung (hochreine Feststoff-Quellen, 6N = 99.9999% rein) im Ultrahochvakuum in elektrisch geheizten temperaturgeregelten Effusionszellen sublimiert. Die Temperaturstabilität der Effusionszellen ist typischerweise 0.1 °C. Die Quellenmaterialien befinden sich dabei in einem pyrolytischen Bornitrid-Tiegel, um Kontamination durch Verunreinigungen, die zum Beispiel in Form einer Dotierung die Ergebnisse stark beeinträchtigen könnten, zu vermeiden. Die Molekular- und Atomstrahlen können durch Verschlüsse (Shutter) über den Tiegel an- und abgeschaltet werden. Diese Verschlüsse werden durch computergesteuerte Motoren bewegt. Bei Wachstumsraten von etwa 0.3 - 1 Monolage pro Sekunde kann so das Wachstum sehr abrupt gestartet und gestoppt werden. Durch Kombination verschiedener Molekularstrahlen können



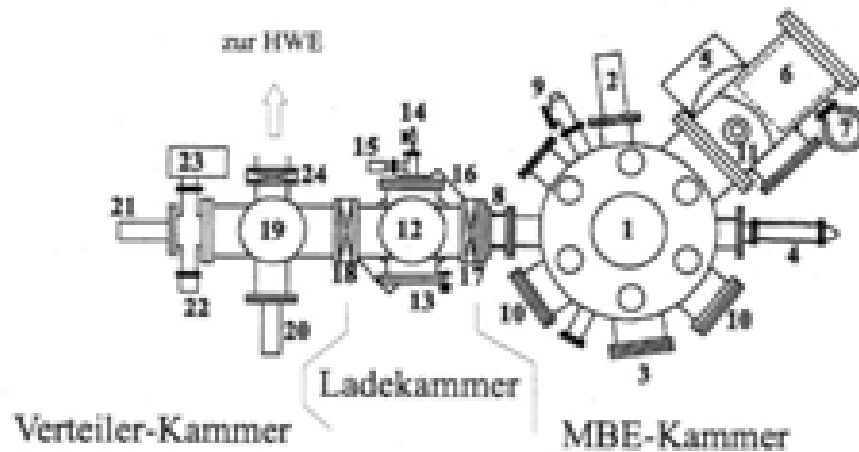


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau der MBE-Anlage (von oben betrachtet) [3].

- |     |  |
|-----|--|
| 1   | CF-150-Flansch des Probenmanipulators                                |
| 2   | RHEED-Kanone   |
| 3   | RHEED-Leuchtschirm mit integriertem Shutter und Bleiglasvorsatz      |
| 4   | Flußmeßröhre (Beam Flux Monitor)                                     |
| 5   | Ionengetterpumpe   |
| 6   | Titan-Sublimationspumpe  |
| 7   | Quadrupol-Massenspektrometer   |
| 8   | Balgverbindung zur Ladekammer  |
| 9   | Ventil zur Notbelüftung  |
| 10  | Sichtfenster mit integriertem Shutter und Bleiglasvorsatz            |
| 11  | Ionivac (AML) für Druckmessung                                       |
| 12  | Linear-Vertikalverschieber der Aufnahmegabel                         |
| 13  | klappbares Schleusenfenster  |
| 14  | Wasserstoff-Einlaß   |
| 15  | Pirani-Meßkopf zur Druckmessung und Kontrolle des Wasserstoffflusses |
| 16  | Turbomolekularpumpe  |
| 17  | VAT-Zugschieberventil zur Verteilerkammer                            |
| 18  | Odelga-Zugschieberventil zur Verteilerkammer                         |
| 19  | Sichtfenster in die Verteilerkammer                                  |
| 20  | Auslaufrohr für die Transferstange zur HWE-Anlage                    |
| 21  | Auslaufrohr für die Transferstange zur MBE-Anlage                    |
| 22  | Ionovac (Edwards) zur Druckmessung                                   |
| 23  | Ionengetterpumpe   |
| 24  | Zugschieberventil (Meca) zur HWE-Anlage                              |
| HWE | Hot-Wall-Epitaxie-Anlage   |

Filme aus verschiedenen binären, ternären und quaternären Halbleiterverbindungen hergestellt werden.

Mit einer Flußmeßröhre (Ionisationsvakuummeter, "Beam Flux Monitor") wird der Strahlfluß gemessen. Dazu wird sie in Substratposition gebracht, und man mißt den von den Effusionszellen an dieser Stelle erzeugten Strahlfluß. Um Proben reproduzierbar herstellen zu können, ist eine genaue Flußkontrolle notwendig, vor allem bei ternären Materialien. Die Temperatur der Effusionszelle bestimmt zwar den Fluß der sublimierten Atome oder Moleküle, ist aber selbst kein ausreichend reproduzierbarer Anhaltspunkt für den Strahlfluß, denn dieser hängt deutlich vom Füllstand der Effusionszelle ab. Daher müssen vor und nach dem Wachstum der Probe alle Temperaturen der beteiligten Effusionszellen auf die gewünschten Flüsse geeicht oder geprüft werden.

Das Abpumpen wird erreicht durch eine Kombination von Vorpumpe, Turbomolekularpumpe, Ionengetterpumpe, Titan-Sublimationspumpe und einem Kühlschild, das mit flüssigem Stickstoff gefüllt wird und den größten Teil der Innenseite der Wachstumskammer ausmacht. Ein zusätzlich Stickstofffluß in das Kühlschild während der kritischen Phasen (Deoxidation, Wachstumsstart) erhöht die Qualität des Wachstumsstarts. Um auch geringe Kontaminationen durch Sauerstoff und Kohlenwasserstoffe möglichst zu vermeiden, müssen spezielle Materialien für die heißen Bauteile im Vakuum verwendet werden. Zudem ist das gesamte System zum Ausheizen bei einer Temperatur von 140 °C geeignet.

Zur Verbesserung der Homogenität der Schicht wird im allgemeinen das erhitzte Substrat während des Wachstums gedreht (siehe Abschnitt 2.2). Das ist leider in der verwendeten MBE nicht zuverlässig möglich.

Reproduzierbares Einschleusen und Plazieren des Probenhalters im Manipulator ist sehr wichtig, weil nur dadurch garantiert werden kann, daß die Beziehung zwischen der angezeigten Temperatur des Heizelementes und der tatsächlichen Temperatur des Substrates unverändert der Eichung (siehe Abschnitt 2.5) entspricht.

## 2.2 Probleme durch die fehlende Probenrotation

Als Folge der Geometrie der auf die Probe auftreffenden Strahlflüsse aus den Effusionszellen wird die Schicht inhomogen in Dicke und Komposition: die Flüsse nehmen mit  $1/r^2$  ab und die Zellen werden üblicherweise in einem Kranz mit einem Winkel von mindestens 10 – 20° zur Normalen auf die Probenoberfläche angeordnet. Daher ist die Ankunftsrate der Atome auf der Oberfläche für die verschiedenen Atomsorten nicht konstant über die Oberfläche hinweg. Dieser Effekt ist aber bei kleinen Proben (die Proben dieser Arbeit hatten eine Größe von 10 × 10 mm) zu vernachlässigen gegenüber der Temperaturinhomogenität auf der Probe durch die Montierung mittels Klemmen auf dem Probenhalter. Diese Temperaturinhomogenität läßt sich auch durch Probenrotation nicht beseitigen.

Wenn das Substrat nicht gedreht werden kann, treten beim Wachstum auf lithographisch prozessierten Proben Abschattungseffekte auf. In Abbildung 2.2 wurde das

Substrat mit einer quadratischen Säule strukturiert. Es sind nach dem Wachstum von ZnSe zwei Schatten zu sehen – einer für die Zn-Quelle, einer für die Se-Quelle, die Winkel der beiden Schatten stimmen mit den Winkeln der Zellen in der MBE-Kammer überein. Leider mußten daher die Versuche zum Wachstum von II-VI-Halbleitern auf vorstrukturierten Proben für die Untersuchungen in [7] abgebrochen werden, da eine dauernde Substratrotation in der verwendeten MBE-Anlage nicht zuverlässig möglich ist.

Für RHEED-Untersuchungen muß im allgemeinen die Probenrotation angehalten werden, siehe Abschnitt 3.3).

### 2.3 Notwendigkeit von Ultrahochvakuumbedingungen

Ultrahochvakuumbedingungen sind aus mehreren Gründen notwendig. Störende Fremdatome, die beispielsweise als unkontrollierte Dotierung in der Probe wirksam werden könnten, werden vermieden. Dies ist eine Voraussetzung für hochwertige Epitaxieschichten. Die in-situ-Kontrolle des Wachstums durch RHEED, eine Elektronenbeugungsmethode (siehe Kapitel 3), erfordert ebenfalls ein Ultrahochvakuum. Schließlich ist das Ultrahochvakuum eine Voraussetzung dafür, daß die sublimierten Atome oder Moleküle einen Molekularstrahl mit Knudsen-Fluß bilden, d.h. daß sie sich stoßfrei von der Quelle zur Wachstumsoberfläche bewegen.

Die mittlere freie Weglänge  $\lambda$  ist die durchschnittliche Distanz, die ein Molekül zwischen zwei Kollisionen zurücklegt. Aus der kinetischen Gastheorie ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi n d^2} = \frac{k_B T}{\sqrt{2}\pi p d^2}. \quad (2.1)$$

Dabei ist  $d$  der Moleküldurchmesser,  $p$  der Druck,  $T$  die Temperatur und  $n$  die Teilchenzahldichte ist. Einsetzen ergibt  $\lambda = 3.11 \times 10^{-24} \frac{T}{p d^2}$ , wobei alle Größen in SI-Einheiten eingesetzt werden.

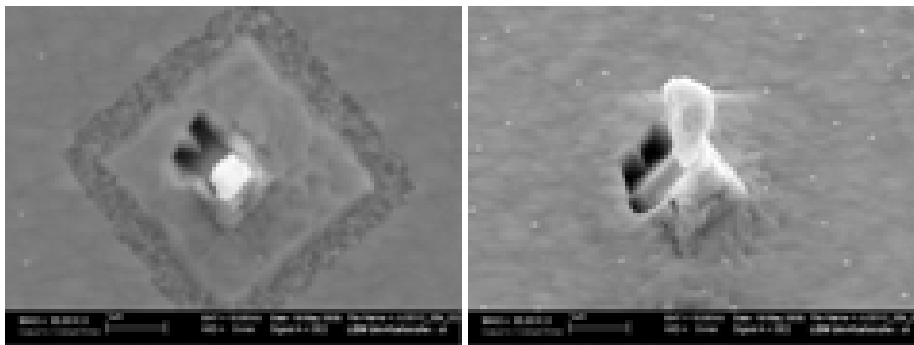


Abbildung 2.2: Rasterelektronische Aufnahme des Wachstums von ZnSe auf einer vorstrukturierten Probe.

Der Strahl und das Restgas in der Kammer werden als Mischung aus zwei Gasen behandelt, dessen mittlere freie Weglänge nach [8] folgendermaßen berechnet werden kann:

$$\lambda^{-1} = \sqrt{2}\pi n_b d_b^2 + \pi n_g \left( \frac{d_b + d_g}{2} \right)^2 \sqrt{1 + v_g^2/v_b^2}. \quad (2.2)$$

(Der Index b bezieht sich auf den Molekülstrahl, der Index g auf das Hintergrundgas,  $v$  ist die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle.)

Für den Grenzfall der Molekularstrahlbedingung  $\lambda \geq L$  ( $L \sim 0.2$  m ist die Flugweite in der Kammer) wird nun  $L$  für  $\lambda$  eingesetzt. Es ergibt sich als maximal erlaubter Druck des Hintergrundgases:

$$p_{g,\max} = 4k_B T \frac{L^{-1} - \sqrt{2}\pi n_b d_b^2}{\pi(d_g + d_b)^2} \quad (2.3)$$

Diese Bedingung ist im allgemeinen leicht zu erfüllen. Bei üblichen Materialien und Temperaturen in der MBE liefert sie einen Grenzdruck im Bereich von  $10^{-2}$  Pa.

Eine schärfere Einschränkung ist die Bedingung, daß für einen guten Epitaxiefilm der Anteil der Restgasmoleküle, die auf die Oberfläche treffen, sehr gering sein muß und daß die Restgasatome nicht signifikant in die wachsende Schicht eingebaut werden. Ersteres erfordert bei den in der MBE üblichen Wachstumsraten von etwa einer Monolage pro Sekunde Ultrahochvakuumbedingungen. Übliche Strahlflüsse liegen in der Größenordnung  $10^{19} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$ .

Die Anlage, die in dieser Arbeit verwandt wurde, hat einen üblichen Hintergrunddruck von  $1 \times 10^{-9}$  hPa (UHV). Wenn die Quellen erhitzt werden, steigt dieser Druck bei geschlossenen Verschlüssen etwa auf das Doppelte an.

## 2.4 Messung des Teilchenflusses

Bild 2.3 beschreibt den Aufbau einer Effusionszelle. Bei der Sublimation der Quellenmaterialien in Effusionszellen gilt für den Gleichgewichtsdruck (ähnlich dem Gleichgewichtsdampfdruck über einer Flüssigkeit) näherungsweise:

$$p_E(T) \propto \exp\left(-\frac{Q}{k_B T}\right). \quad (2.4)$$

( $Q$  ist dabei die Sublimationswärme pro Teilchen.)

Im Knudsen-Modus ist die Zellenöffnung so klein, daß der Gleichgewichtsdampfdruck auch bei geöffnetem Verschuß aufrechterhalten wird. Die kinetische Gastheorie ergibt für die Teilchenstromdichte durch die Öffnung:

$$j_{\text{Knudsen}} = \frac{p_E(T)}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (2.5)$$

Im realistischeren Langmuir-Modus ist die Öffnung der Effusionszelle größer, und der Gleichgewichtsdampfdruck kann sich wegen des ständigen Flusses nach außen

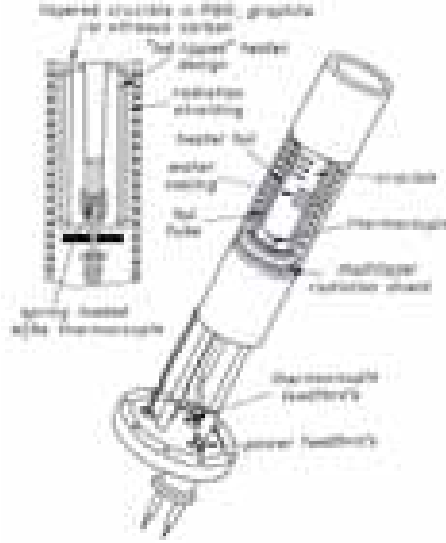


Abbildung 2.3: Aufbau einer Effusionszelle [9]

nicht einstellen. Die Abdampftrate steigt weiterhin exponentiell mit der Temperatur, sie hängt aber von der Struktur der Oberfläche und der Zellengeometrie ab. Diese Einflüsse werden im Korrekturfaktor  $a_S$  zusammengefaßt:

$$j_{\text{Langmuir}} = \frac{p_E(T)a_S}{\sqrt{2\pi mk_B T}} \propto \frac{\exp(-Q/k_B T)}{\sqrt{T}} \quad (2.6)$$

Da der Probenmanipulator aus der Wachstumsposition herausbewegt werden kann, ist es möglich, mit einer Ionisationsvakuummeteröhre (Beam Flux Monitor) den Teilchenfluß exakt in Wachstumsposition zu messen. Gemessen wird dabei die Größe  $S_x n$ . Dabei ist  $n$  die Teilchenzahldichte, und der Faktor  $S_x$  ist die Sensitivität gegenüber der Atom- oder Molekülsorte  $x$ . Da die Elektronenstoßionisation für verschiedene Teilchen auch verschiedene Wirkungsquerschnitte hat, ist diese Sensitivität materialabhängig. Angezeigt wird die Größe Strahläquivalentdruck (Beam equivalent pressure BEP), d.h. der Druck, der von einem idealen Stickstoff-Gas ( $N_2$ ) bei der Temperatur  $T_0 = 300\text{K}$  bei der gemessenen (und durch die Stickstoffsensitivität korrigierten) Teilchenzahldichte  $n/S_{N_2}$  ausgeübt würde:

$$\text{BEP} = \frac{n}{S_{N_2}} RT_0 \quad (2.7)$$

Für den Teilchenfluß  $j_x = n\langle v \rangle$  mit der mittleren Teilchengeschwindigkeit  $\langle v \rangle \propto \sqrt{T_x}$  gilt also:

$$j_x \propto \text{BEP} \frac{\sqrt{T_x}}{S_x} \quad (2.8)$$

Insgesamt hängt also der gemessene Strahläquivalentdruck folgendermaßen von der Zelltemperatur  $T_x$  ab:

$$\text{BEP} \propto \frac{\exp(-Q(T)/k_B T)}{T} \quad (2.9)$$

## 2.5 Eichung der Substrattemperatur

Die Bestimmung der realen Substrattemperatur ist im allgemeinen schwierig: Das Thermoelement wird zwischen der das Substrat anstrahlenden Substratheizung und der Rückseite des Substrats plaziert, was zu einer deutlichen Überschätzung der Substrattemperatur führt. Dies muß durch eine Temperatureichung korrigiert werden. Die Oxiddesorptionstemperatur von GaAs ( $\sim 580^\circ\text{C}$ ) kann zur Eichung verwendet werden, aber sie ist nicht sehr genau, weil sie von der Probenpräparation abhängt. Mit pyrometrischen Methoden kann die tatsächliche Substrattemperatur erheblich genauer bestimmt werden, aber die genaue Substrattemperaturmessung bleibt ein Problem der MBE. In dieser Arbeit standen pyrometrische Methoden nicht zur Verfügung. Erst nach einer Wartezeit von 10 Minuten, in der alle sonstigen Einflüsse konstant gehalten wurden, stellte sich im Substrat eine gleichbleibende Temperatur ein. Durch geöffneten Zellenshutter kann bei sehr heißen Effusionszellen die Substrattemperatur zunehmen, und zwar um bis zu 10 K pro Zelle [10].

Zur Eichung wird auf drei Testsubstrate unter Stickstoffatmosphäre jeweils eine kleine Menge der reinen metallischen Elemente Indium, Zinn und Blei in Form einer herausragenden Spitze aufgelötet [11, 3]. Die Schmelztemperatur dieser Elemente ist bekannt. Bringt man diese Spitzen also zum Schmelzen (siehe Abbildung 2.4), muß die Substrattemperatur oberhalb oder gleich der Schmelztemperatur sein, und man erhält auf diese Weise Meßpunkte für die Temperatureichung. In die Kammer eingeschleust kann man ein solches Testsubstrat im Probenmanipulator ebenso wie eine Wachstumsprobe aufheizen und den Schattenwurf im stark defokussierten Elektronenstrahl der RHEED-Kanone auf dem Schirm beobachten. Schrittweise stellt man dabei verschiedene Heiztemperaturen ein und wartet 10 Minuten, bis sich die Substrattemperatur eingestellt hat. Da das Substrat im Probenmanipulator schräg hängt, ist gut erkennbar, wie sich die Spitze des aufgelöteten Materials beim Schmelzen verbiegt (siehe Abbildung 2.4). Anschließend senkt man die Temperatur wieder und dreht die Probe, so daß die verbogene Spitze nach oben weist. Wenn sie sich dann nicht wieder nach unten verbiegt, ist die Spitze wieder erstarrt und die Substrattemperatur liegt unterhalb der Schmelztemperatur. Auf diese Weise erhält man für jedes der Elemente eine obere und untere Schranke für die Heiztemperatur, bei der sich auf dem Substrat die bekannte Schmelztemperatur einstellt. Das Verfahren kann mit derselben Spitze (falls sie nicht abfällt) so lange wiederholt werden, bis die Heiztemperatur bis auf eine Genauigkeit von 5 Kelvin bekannt ist, was sich auch bei einer Wiederholung des gesamten Vorgangs (Anschrauben des Substrates und Einschleusen) bestätigte. Als der Substrathalter absichtlich etwas verkantet in die Aufnahmegabel eingesetzt wurde, ergab sich eine deutliche Abweichung der so

gemessenen Temperatur um 13 Kelvin.

Ist der Zapfen aufgelöteten Materials teilweise oxidiert oder ist der thermische Kontakt zwischen Zapfen und Substrat unzureichend, dann wird durch diese Eichung die Substrattemperatur unterschätzt.

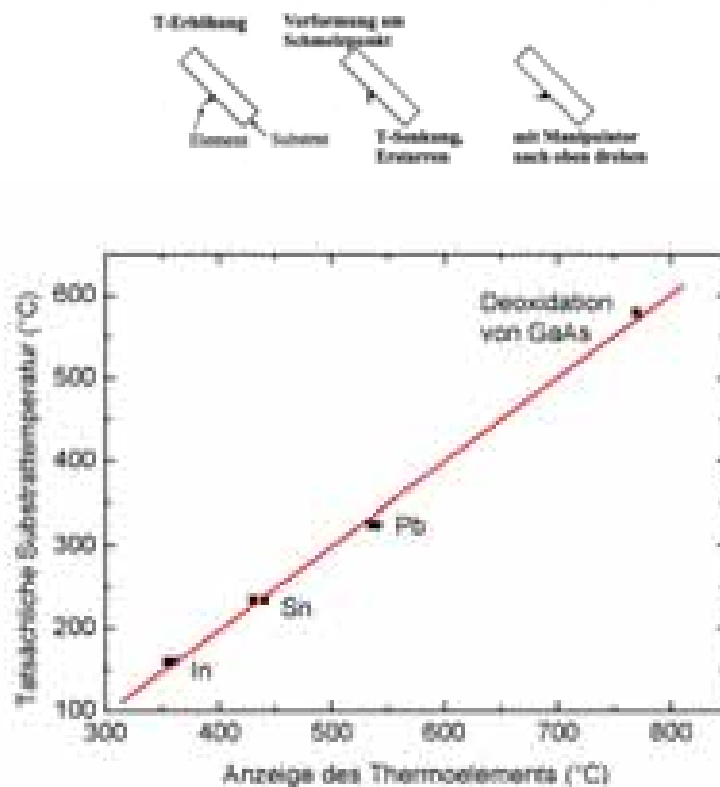


Abbildung 2.4: Oben: Vorgehensweise bei der Eichung der Substrattemperatur Unten: Erhaltene Eichkurve für das 10 × 10 mm-Substrat.

Einen weiteren Eichpunkt erhält man durch die Deoxidationstemperatur von GaAs: 582 °C [9] (siehe Abbildung 2.4). Die Deoxidation des GaAs-Substrates ist im RHEED-Bild an den deutlicher werdenden Streaks und an der schließlich erscheinenden (2 × 4)-GaAs-Rekonstruktion (siehe dazu Abschnitt 3.2.3) zu erkennen.

## 2.6 Nachteile der MBE gegenüber anderen Verfahren

Der Hauptnachteil der Molekularstrahlepitaxie ist für die Industrie der geringe Durchsatz bei der Halbleiterproduktion. Da die Molekularstrahlen der Effusionszellen alle auf das Zentrum der Anlage ausgerichtet sind, muß sich dort die Probe befinden. Die parallele Herstellung vieler Proben ist daher aus Platzmangel leider nur einge-

schränkt möglich. Die äußerst geringen Wachstumsraten von  $0.3 - 1 \mu\text{m/h}$  sind zwar günstig für die genaue Wachstumskontrolle dünner Schichten, aber sehr zeitraubend bei Volumenschichten oder dicken Schichtfolgen, z.B. Braggspiegeln für optische Resonatoren.

Ein weiterer Nachteil ist der hohe Aufwand im Zusammenhang mit der Ultrahochvakuumumgebung. Viele epitaxiale Bauelemente werden daher durch metall-organische Gasphasenepitaxie (MOVPE) hergestellt. In der Industrie wurde MBE ursprünglich zur Herstellung von modulationsdotierten Heterostrukturen mit hoher Mobilität genutzt, was zur Entwicklung von MBE-Systemen mit hohem Durchsatz geführt hat, die nun konkurrenzfähiger mit traditionellen Wachstumsmethoden für viele Arten von Bauelementen sind.

## 2.7 Vorgänge auf der Wachstumsoberfläche

Die Molekularstrahlen vermischen sich in der Zone über der Probe, in der sie überlappen. Da die mittlere freie Weglänge auch dort immer noch deutlich größer als der gesamte zurückgelegte Weg ist, fallen Kollisionen zwischen den unterschiedlichen Molekül- oder Atomsorten dort nicht ins Gewicht.

Das epitaxiale Wachstum spielt sich auf der Substratoberfläche in folgenden Phasen ab (siehe Bild 2.5):

- Physikalische Adsorption (Physisorption), gefolgt von chemischer Adsorption (Chemisorption) der eintreffenden Moleküle oder Atome auf der Substratoberfläche. Die Moleküle oder Atome können sich weiter entlang der Oberfläche bewegen.
- Oberflächenmigration und Dissoziation von adsorbierten Molekülen.
- Einbau der Atome als Bausteine in das Kristallgitter an offenen Bindungen, Leerstellen, Stufenkanten etc. des Substrates oder der bereits gewachsenen Epitaxieschicht.
- Thermische Desorption der Atome, die nicht in das Kristallgitter eingebaut wurden.

Für das MBE-Wachstum von Verbindungshalbleitern werden typischerweise Flüsse im Bereich zwischen  $10^{18}$  und  $10^{20}$  Atomen pro  $\text{m}^2\text{s}$  verwendet [12]. Die auf der Oberfläche ankommenden Atome und Moleküle haben eine Energieverteilung entsprechend der Temperatur  $T_i$  der Effusionszelle, aus der sie stammen. Die Temperatur der Substratoberfläche  $T_s$  unterscheidet sich im allgemeinen von dieser Temperatur. Manche Moleküle dampfen von der Oberfläche ab und entziehen ihr damit Energie, andere tauschen auf der Oberfläche Energie mit den Substratatomten aus und nähern sich dem thermischen Gleichgewicht an. (Quantitativ wird diese Annäherung durch den Akkomodationskoeffizienten beschrieben.)



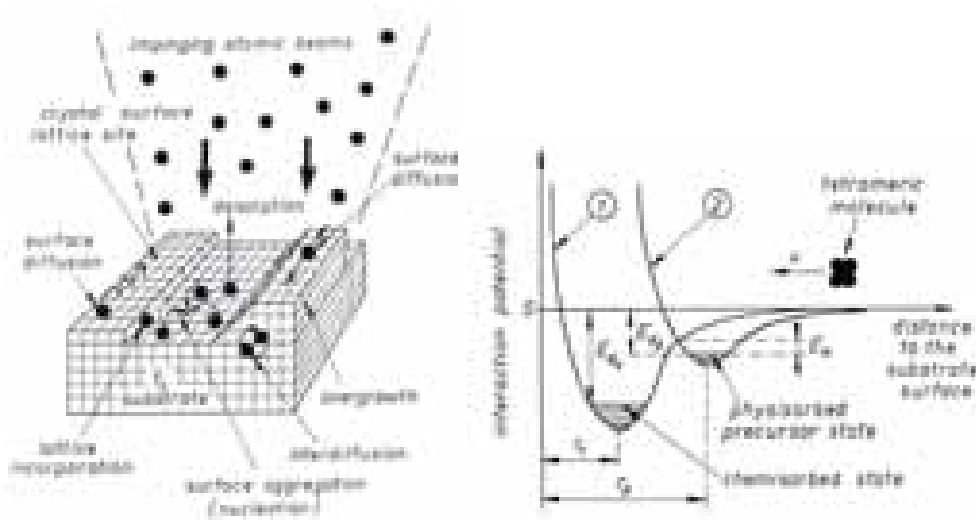


Abbildung 2.5: Vorgänge auf der Wachstumsoberfläche und das Wechselwirkungspotential aus Sicht eines Moleküls, das senkrecht auf die Oberfläche trifft [9].

Als Haftkoeffizient wird der Anteil der an der Oberfläche verbleibenden Atome oder Moleküle an den ankommenden Atomen und Molekülen definiert:

$$s = \frac{N_{\text{adh}}}{N_{\text{tot}}} \quad (2.10)$$

Der Haftkoeffizient steigt mit der Adsorptionsbindungsenergie der Atome an der Wachstumsoberfläche und sinkt mit der Substrattemperatur.

### 2.7.1 Physisorption und Chemisorption

Die physikalische Adsorption (Physisorption) ist definiert als eine Anlagerung der Moleküle, die lediglich durch Van-der-Waals-Kräfte vermittelt wird und demnach ohne Elektronentransfer zwischen Adsorbat und Adsorbent vonstatten geht. In der Chemisorption werden Elektronen ausgetauscht oder in gemeinsame Orbitale versetzt; es findet also eine chemische Reaktion zwischen Adsorbat und Adsorbent statt, mit einer Bindungsenergie für die entsprechende chemische Bindung, die die Bindungsenergie der Physisorption im allgemeinen übersteigt. Der Haftkoeffizient der chemisorbierten Phase hängt von der kristallographischen Orientierung der Substratoberfläche und von der Anwesenheit anderer adsorbierter Atome oder Moleküle auf der Oberfläche (der Bedeckung mit verschiedenen Atomsorten) ab; der Haftkoeffizient der physisorbierten Phase ist im allgemeinen von solchen Faktoren unabhängig. Experimentell [12] zeigt sich, daß das MBE-Kristallwachstum in vielen Fällen in zwei Schritten erfolgt: Aus dem Gas der vermischten Molekularstrahlen bildet sich als Vorläufer (Precursor) eine physisorbierte Phase [13], die auf der Oberfläche diffundiert und laufend einige Atome oder Moleküle wieder abdampfen läßt. Aus dieser

Phase bildet sich im nächsten Schritt der chemisorbierte Zustand; dafür muß eine gewisse Aktivierungsenergie aufgebracht werden, siehe Bild 2.5.

Im Gegensatz zu anderen Wachstumsmethoden haben die physisorbierten Teilchen in der Molekularstrahlepitaxie ausreichend Zeit, um durch Diffusion auf der Oberfläche einen geeigneten Gitterplatz zu erreichen. Dort findet bei gut gewählter Wachstumstemperatur dann der Einbau in den Kristall an energetisch günstiger Stelle statt. Gitterbaufehler sind daher relativ selten und zweidimensionales Wachstum wird erleichtert.

Die Atome der neuen Wachstumsschicht können ihre Plätze mit Atomen im darunterliegenden Substrat tauschen. Diese *Interdiffusion* ist im allgemeinen unerwünscht und begrenzt die Trennung der Schichten. Zudem besteht die Möglichkeit der *Segregation*, bei der eine Komponente aufschwimmt und verzögert in die folgenden Monolagen eingebaut wird. An den Grenzflächen entstehen durch diese beiden Störeffekte Mischkristalle mit besonderen elektronischen Eigenschaften.

### 2.7.2 Wachstumsarten

Drei Formen des Wachstums auf Oberflächen werden unterschieden, siehe Bild 2.6:

- Wenn die neu ankommenden Atome oder Moleküle stärker aneinander gebunden sind als an das Substrat, findet **Inselwachstum (Volmer-Weber-Wachstumsmodus)** statt. Es bilden sich zuerst die Kerne von Clustern auf der Oberfläche. Diese Cluster wachsen zu Inseln der kondensierten Phase heran (Bild c). Ein Beispiel ist das Wachstum vieler Metalle auf Isolatoren oder Halbleitern.
- Im **monolagenweisen Wachstum (Frank-van der Merwe-Wachstumsmodus)** passiert das Gegenteil: Die Atome sind stärker an das Substrat gebunden als aneinander. Die ersten kondensierenden Atome bilden also eine vollständige Monolage auf der Oberfläche, und die nächste Monolage ist etwas schwächer an diese gebunden. Die Bindungsenergie nähert sich monoton der Bindungsenergie an einen Volumenkristall des neu aufwachsenden Materials an. Dieser Wachstumsmodus dominiert beim Wachstum von Halbleitern auf Halbleitern.
- Der dazwischenliegende Fall, der gemischte Wachstumsmodus, wird als **Stranski-Krastanov-Wachstumsmodus** bezeichnet. In den ersten Monolagen ist die Bindung an das Substrat und die bereits vorhandenen Monolagen noch stärker als die Bindung der Atome untereinander: ein Benetzungsfilm (Wetting layer) bildet sich. Ab einer gewissen Dicke ist das weitere Filmwachstum energetisch ungünstiger und Inseln wachsen auf der Oberfläche heran. Jeder Faktor, der die oben erwähnte monotone Annäherung der Bindungsenergie an die Bindungsenergie von Volumenschichten stört, beispielsweise eine starke Verspannung (siehe Abschnitt 7.4 und Abbildung 7.18), begünstigt das Auftreten von Stranski-Krastanov-Wachstum [14].

Mehr Informationen zum MBE-Prozeß finden sich in [9, 15, 16] .



Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der drei Wachstumsmoden. a) Frank-van der Merwe-Modus, b) Stranski-Krastanov-Modus, c) Volmer-Weber-Modus [17, 14].



## Kapitel 3

# In-situ-Wachstumskontrolle durch RHEED

RHEED bedeutet *reflection high-energy electron diffraction*, also Beugung von hochenergetischen Elektronen, die an der Wachstumsoberfläche reflektiert werden.

### 3.1 Technische Merkmale

Die in-situ-Wachstumskontrolle durch RHEED wurde 1969 von A. Y. Cho eingeführt [4, 18]. Ein typisches RHEED-System besteht aus einer Elektronenkanone, einem Phosphorschirm und einem Bildverarbeitungssystem mit Kamera und Auswertungsprogramm. Die Elektronenkanone muß bei geringer Strahldivergenz auf weite Abstände im Bereich eines halben Meters hin den Elektronenstrahl fokussieren können. Auf diese Weise wird erreicht, daß die Beugungsbedingungen für die Elektronen sehr gleichmäßig sind und daß nur ein relativ kleiner und daher homogener Bereich der Probe erfaßt wird. Im Idealfall besteht der Strahl aus Elektronen, die

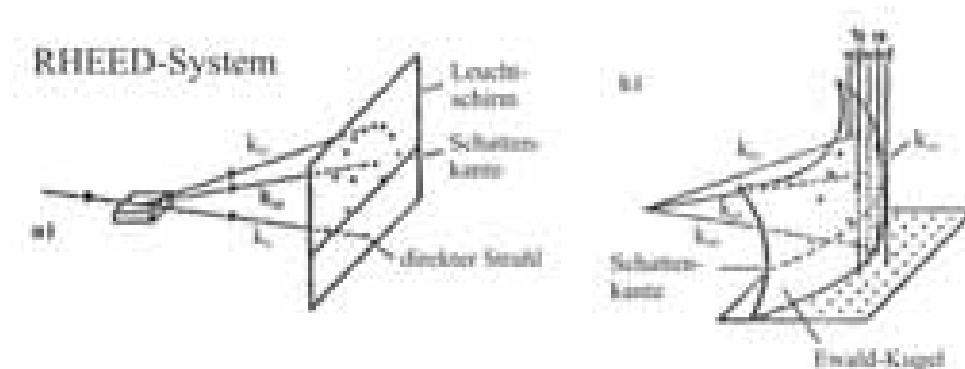


Abbildung 3.1: RHEED-Prinzipskizze

sich in der gleichen Richtung mit der gleichen Energie ausbreiten und die Probe an derselben Position treffen. Typische Beschleunigungsspannungen liegen in dem in dieser Arbeit verwendeten RHEED-System bei 15.5 – 18 keV. Eine solch hohe Energie ist notwendig, um einen ausreichend großen Bereich des reziproken Gitters in den schmalen Raumwinkel des Phosphorschirms hinein abzubilden. Zudem wird der Einfluß von Streufeldern durch elektrische Heizungen (deren Magnetfeld durch gegenläufige elektrische Stromverläufe minimiert wird), elektrische Motoren etc. verringert. Der Elektronenstrahl berührt die Probe in einem Winkel von etwa  $0.5 - 2.5^\circ$ . Die Intensitäten der gebeugten Elektronenstrahlen werden auf dem Phosphorschirm in sichtbares Licht umgewandelt. Ein Elektron, das den Schirm bei den oben genannten Beschleunigungsspannungen trifft, erzeugt etwa 1000 Photonen im grünen Bereich des optischen Spektrums. Mit einer CCD-Kamera wird das Beugungsbild aufgenommen, typischerweise mit einer Aufnahme Frequenz von 25 Hz.

Die Phosphorschicht ist auf ein Bleiglasfenster aufgedampft, und auch die anderen Fenster der Kammer sind mit Bleiglasfenstern bedeckt, um den Experimentator vor Röntgenstrahlen zu schützen.

## 3.2 Das Elektronenbeugungsbild

RHEED ist durch streifenden Einfall (siehe Bild 3.1) des Elektronenstrahls auf die Wachstumsoberfläche gekennzeichnet. Weil die Eindringtiefe, die aufgrund der starken Coulomb-Abstoßung der Elektronen schon recht klein ist, dabei noch deutlich reduziert wird (von 5-10 nm bei senkrechtem Einfall auf 0.5 nm bei einem Einfallswinkel von unter  $3.5^\circ$  [19]), erhöht dies die Oberflächensensitivität. Durch die Reflexionsgeometrie reduziert sich aber die Symmetrie des Beugungsbildes.

### 3.2.1 Kinematische Streutheorie

Für die qualitative Interpretation der RHEED-Beugungsbilder ist die kinematische Näherung auf der Grundlage der ersten Bornschen Näherung ausreichend. Sie nimmt elastische Streuung der Elektronen an und vernachlässigt Mehrfachstreuungen.

Die Reflexionen, in denen konstruktive Interferenz auftritt, werden nach der Laue-/Ewald-Bedingung davon bestimmt, daß die Wellenzahlvektoren  $\mathbf{k}_0$  und  $\mathbf{k}'$  des einfallenden und des gebeugten Strahls sich durch einen reziproken Gittervektor  $\mathbf{G}$  unterscheiden:

$$\mathbf{k}' - \mathbf{k}_0 = \mathbf{G} \quad (3.1)$$

Für elastische Streueignisse  $|\mathbf{k}'| = |\mathbf{k}_0|$  kann diese Beugungsbedingung in die geometrische Konstruktion der Ewaldkugel im reziproken Raum gefaßt werden: In dieser Konstruktion wird die Spitze des Vektors  $\mathbf{k}_0$  an den Ursprung des reziproken Gitters angelegt. Die Ewald-Kugel ist dann die Kugelschale um den Startpunkt dieses Vektors  $\mathbf{k}_0$  mit dem Radius  $|\mathbf{k}_0|$ . Reflexionen können nur für solche  $\mathbf{k}'$  auftreten, die den Ursprung der Kugel mit einem reziproken Gittervektor  $\vec{G}$  auf der Kugeloberfläche verbinden.  $\vec{G}$  verbindet dann die Spitze von  $\mathbf{k}_0$  und  $\mathbf{k}'$  miteinander.

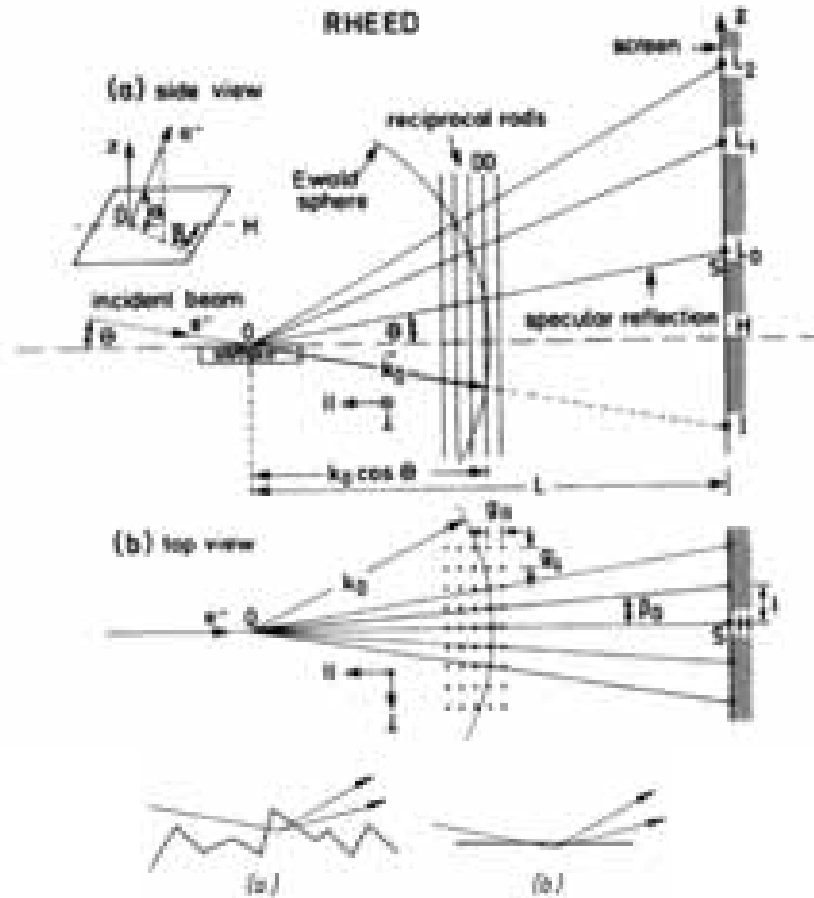


Abbildung 3.2: Geometrische Zusammenhänge der RHEED-Abbildung (oben) und die Durchstrahlung durch eine stark gestufte Oberfläche (unten) [1].

Der Betrag eines Wellenzahlvektors ist für hochenergetische Elektronen gegeben durch ( $E_{\text{kin}} = E - m_0c^2$ )

$$k_0 = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_0E_{\text{kin}} + \frac{E_{\text{kin}}^2}{c^2}}, \quad (3.2)$$

wie man leicht aus  $E^2 = \vec{p}^2 + m_0^2c^4$  und  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$  herleiten kann. Die relativistische Korrektur beträgt dabei nur 3% für 20-keV-Elektronen, daher ist eine nichtrelativistische Näherung oft ausreichend für die Beschreibung. Die Ewald-Kugel ist im Fall von RHEED sehr groß, für 20 keV hat  $k_0$  einen Wert von  $785 \text{ nm}^{-1}$ , also 70 mal größer als die reziproke Elementarzelle von GaAs. Demnach führt sie einen fast ebenen Schnitt durch die ersten Brillouinzonen des reziproken Gitters aus. Dieser große Radius der Ewaldkugel erleichtert zusammen mit den kleinen Streuwinkeln

die geometrische Interpretation des RHEED-Musters, denn für viele Anwendungen können projektive Verzerrungen vernachlässigt werden und die üblichen Näherungen der trigonometrischen Funktionen für kleine Winkel angewandt werden.

RHEED ist nur für sehr wenige Atomlagen unterhalb der Oberfläche empfindlich. Die Normalkomponente  $k_{0z}$  des einfallenden Wellenzahlvektors, die bestimmt, wie weit der Strahl in das Material eindringt, kann über den Einfallswinkel  $\theta$  stark variiert werden. Für kleine Einfallswinkel entspricht  $k_{0z}$  typischerweise Energien unterhalb von 1000 eV, vergleichbar mit den Werten, die durch LEED (low-energy electron diffraction) erreicht werden [20]. Der periodische Teil des Kristalls unterhalb der Oberfläche kann demnach im Normalfall vernachlässigt werden. Da das vom Strahl erfaßte Volumen nur aus einem dünnen Film besteht, entarten in der Ewald-Konstruktion die reziproken Gitterpunkte in eindimensionale Stäbe, die senkrecht zur Oberfläche stehen, also in Wachstumsrichtung orientiert sind (siehe Bild 3.2): Eine unendliche regelmäßige Folge von Deltafunktionen wird durch Fouriertransformation in eine ebenfalls unendliche regelmäßige Folge von Deltafunktionen überführt – so entsteht das reziproke Gitter aus dem Kristallgitter. Eine sehr schmale Rechteckfunktion bzw. eine sehr schmale Gaußfunktion wird in eine sehr breite sinc-Funktion bzw. sehr breite Gaußfunktion überführt. Aus dem Kristallgitterfilm entsteht durch Kombination der beiden genannten Transformationen in verschiedenen Raumrichtungen das Stabgitter. Abweichungen vom ideal periodischen Potential für die Elektronen durch Oberflächenstufen verbreitern die Stäbe auch in lateraler Richtung.

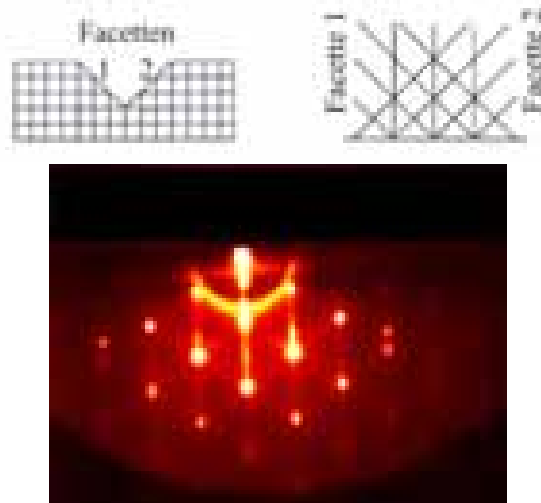


Abbildung 3.3: Diagonale RHEED-Streaks bei facettierten Proben

Dieser Fall ist aber nur bei monolagenweisem Wachstum (2D-Wachstum, siehe Abschnitt 2.7.2) gegeben. Entstehen beim Wachstum hingegen dreidimensionale Strukturen (Inseln) auf der Oberfläche, dann werden diese Inseln parallel zur Oberfläche



durchstrahlt oder es tragen mehr Monolagen zur reflektiven Beugung der Elektronen bei (siehe Bild 3.2). Das Beugungsbild entspricht in diesem Fall eher dem eines kleinen dreidimensionalen Kristall mit entsprechend unscharfen Gitterpunkten. In Bild 3.2 werden die Stäbe durch unscharfe Gitterpunkte des reziproken Gitters ersetzt.

Weist die Oberfläche **Facetten** auf (siehe Abbildung 3.3), dann ist das im RHEED-Bild anhand diagonaler Streaks zu erkennen. Eine weitere Ursache diagonaler Streaks sind Stapelfehler des Kristallgitters (siehe dazu Abschnitt 4.1), da diese eine Unordnung entlang  $\langle 111 \rangle$  erzeugen. Im Rahmen dieser Arbeit trat dieses Muster nach mißlungener Probenpräparation und beim Wachstum von MnSe mit zu hohen Manganflüssen (siehe Abschnitt 7.3 und 7.1) auf.

Da die Stäbe des Stabgitters ausgedehnt und sehr lang sind, erzeugt jeder Stab in dem Halbraum oberhalb der Probenoberfläche genau einen Schnittpunkt mit der Ewaldkugel und damit genau eine Reflexion. Auf dem Schirm bilden diese Reflexionen die sogenannten Lauekreise mit Radius  $L_n$  und Mittelpunkt  $H$ , dem Schnittpunkt der verlängerten Parallelkomponente des einfallenden Wellenzahlvektors  $\mathbf{k}_0$  mit dem Schirm. Der Specular Spot (Spiegelreflex)  $S$  ist der Reflex des Stabes, an den  $\mathbf{k}_0$  in der Ewald-Konstruktion angelegt wurde; er liegt auf dem Lauekreis 0-ter Ordnung. Die Spitze von  $\mathbf{k}_0$  berührt den Ursprung des reziproken Gitters; der entsprechende Stab wird als (00)-Stab bezeichnet, und ausgehend von ihm erfolgt eine zweidimensionale Numerierung analog den üblichen Miller-Indizes für die Reflexe dicker Schichten in der Kristallographie. Die Schattengrenze wird durch den Schnittpunkt der Probenoberfläche mit der Schirmebene festgelegt. Bei streifendem Einfall und kleinen Proben erzeugt auch der einfallende Strahl jenseits der Schattengrenze einen Leuchtpunkt  $I$  (direct spot, siehe Bild 3.2) auf dem Schirm, weil ein Teil des Strahls an der Probe vorbeigeht.

### Zusammenhang der Geometrie des reziproken Gitters mit dem Beugungsbild

Wegen der einfachen RHEED-Geometrie lassen sich die Abstände  $g_{\parallel}$  und  $g_{\perp}$  der Stäbe im reziproken Gitter parallel und senkrecht zur Strahlrichtung leicht bestimmen:

$$ng_{\parallel} = k_0 \left[ \cos \theta - \frac{1}{\sqrt{(L_n/L)^2 + 1}} \right] \quad (3.3)$$

$$ng_{\perp} = \frac{k_0}{\sqrt{(L/L_n)^2 + 1}} \approx \frac{L_n}{L} k_0 \quad (3.4)$$

(Näherung für kleine Winkel  $L_n \ll L$ .)  $ng_{\parallel}$  und  $ng_{\perp}$  werden dabei ausgehend vom (00)-Stab gemessen,

Die laterale Unschärfe der Stäbe des reziproken Gitters und die Energieunschärfe des einfallenden Elektronenstrahls können in einer Unschärfe des Radius der Ewald-Kugel berücksichtigt werden.

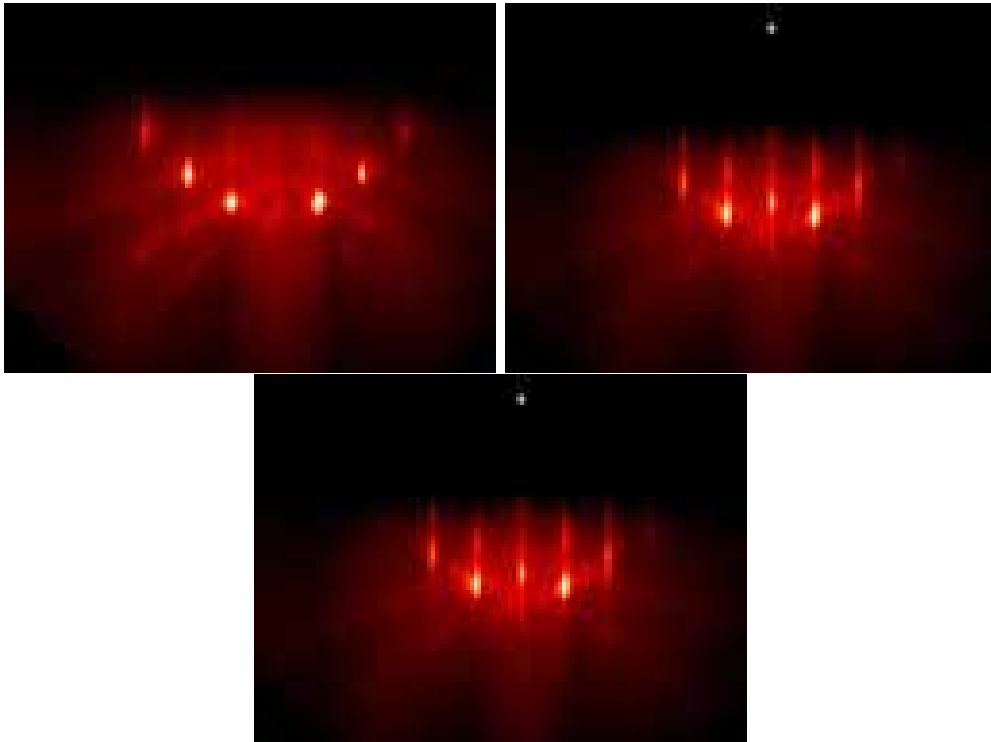


Abbildung 3.4: RHEED-Bild nach Deoxidation mit gut erkennbarer GaAs-( $2 \times 4$ )-Rekonstruktion im  $[110]$ -Azimut. Oben links: steiler Einfallswinkel, in dem der Laue-Kreis sichtbar wird. Oben rechts: flacherer Einfallswinkel. Unten: sehr flacher Einfallswinkel mit sehr langen Streaks.

Anschaulich entspricht das einer endlichen Dicke der Oberfläche der Ewald-Kugel. Bei nicht allzu flachem Einfallswinkel ist im Beugungsbild der Lauekreis nullter Ordnung aus den Schnittpunkten der Ewaldkugel mit den Stäben des reziproken Gitters gut erkennbar (siehe Bild 3.4 kurz nach Deoxidation eines GaAs-Substrates). Wegen der endlichen Dicke sind diese Schnittpunkte schon etwas in der Richtung senkrecht zur Schattengrenze ausgedehnt und bilden sogenannte Streaks im Beugungsbild. Bei flacherem Einfall werden diese Schnittlinien deutlich länger, weil der Bereich der verdickten Oberfläche der Ewaldkugel mit einem längeren Bereich des reziproken Gitterstabes überlappt. Die Streaks werden länger (siehe Bild 3.4 (rechts)), und der Lauekreis ist nicht mehr erkennbar.

Wenn die Anzahl der Stufen auf der Probenoberfläche zunimmt, wird die Periodizität in lateraler Richtung für die zweidimensionale Beugung weiter eingeschränkt. Dies vergrößert die Unschärfe der Stäbe im reziproken Raum und damit die Dicke der Streaks in horizontaler Richtung (parallel zur Schattengrenze), vorzugsweise gemessen als horizontale Breite des Specular Spots. Demnach ist die Streakdicke ein

Maß für die Stufendichte der Probenoberfläche.

Je glatter die Oberfläche ist, desto flacher und breiter sind die Inseln. Beim Durchstrahlen von Inseln erfaßt der Elektronenstrahl also in z-Richtung nur noch sehr schmale Periodizitäten, was die Unschärfe der 3D-Spots in z-Richtung entsprechend vergrößert.

Ein weiterer beobachtbarer Effekt sind die von Sekundärelektronen durch inelastische Streuprozesse verursachten Kikuchi-Linien, siehe dazu [10].

### 3.2.2 Zinkblendestruktur

Da die Zinkblendestruktur (siehe Abschnitt 4.1) kubisch-flächenzentriert ist, erhält man im reziproken Raum ein kubisch-raumzentriertes reziprokes Gitter mit der Gitterkonstanten  $b$  (Fouriertransformierte des kubisch-flächenzentrierten Gitters). In Abbildung 3.5 sind zwei Gitterebenen des reziproken Gitters abgebildet. (Die größeren gezeichneten Gitterpunkte liegen vorne, die kleineren hinten.) Wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben, wird wegen der Größe der Ewald-Kugel vom einfallenden Elektronenstrahl (durch einen Pfeil angedeutet) nur die reziproke Gitterebene senkrecht zur optischen Achse auf den RHEED-Schirm abgebildet. (Die optische Achse ist definiert als die Projektion des einfallenden Elektronenstrahls auf die Substratebene.) Ein Strahl mit der Einfallsrichtung  $[100]$  bildet also die reziproke Netzstruktur der Gitterebene  $(100)$  ab (siehe Abb. 3.5): die Netzstruktur ist quadratisch und hat die Gitterkonstante  $b$ . Aus der Einfallsrichtung  $[110]$  wird die  $(110)$ -Ebene betrachtet, und man erhält eine rechtwinklig-zentrierte Netzstruktur mit den Gitterkonstanten  $b$  und  $\sqrt{2}b$ .

Die Gitterkonstante  $a$  der kubischen Elementarzelle des flächenzentrierten Gitters im Realraum hängt mit der Gitterkonstanten  $b$  im reziproken Raum wie folgt zusammen:  $a = \frac{2\pi}{b}$ . Die quadratische Netzstruktur der Atomlagen, die durch RHEED abgebildet wird, hat eine kleinere Gitterkonstante:  $a_{\text{quad}} = \frac{a}{\sqrt{2}}$ . Insgesamt folgt

$$b_{\text{quad}} = \frac{2\sqrt{2}\pi}{a} = \frac{k_0}{L} b'_{\text{quad}} . \quad (3.5)$$

(Der letzte Schritt folgt aus Gleichung 3.4.)

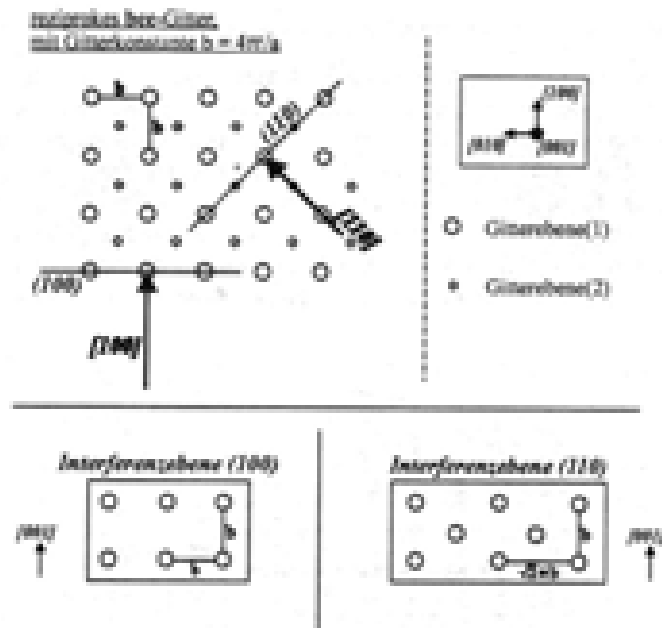


Abbildung 3.5: Reziprokes Gitter der Zinkblendestruktur. Die unten abgebildeten Interferenzebenen stehen im oberen Bild senkrecht auf der Zeichenebene

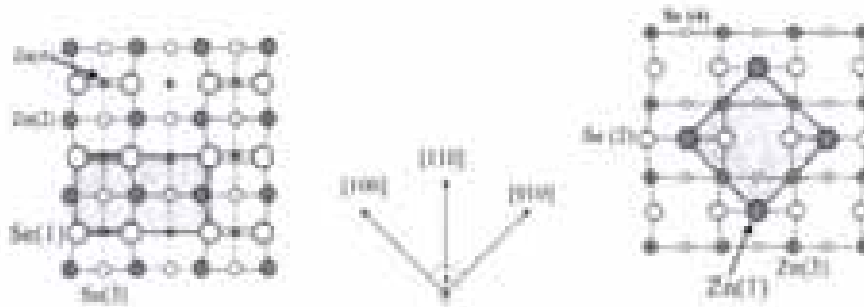


Abbildung 3.6: Oberflächenrekonstruktionen von ZnSe in Zinkblendestruktur. Links:  $(2 \times 1)$ -Rekonstruktion der mit Selen-Atomen bedeckten Oberfläche, rechts:  $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion der halb mit Zink-Atomen bedeckten Oberfläche [11].

### 3.2.3 Oberflächenrekonstruktionen

Wie viele experimentelle Untersuchungen gezeigt haben [21], ist die Anordnung der Atome an der Oberfläche eines Kristalls nicht dieselbe wie in seinem Innern. Oft ist die Gitterkonstante in Wachstumsrichtung verzerrt [22]. Als Oberflächenrekonstruk-

tion bezeichnet man die Änderung der Symmetrie durch eine energetisch günstigere Anordnung der obersten Atomlagen, die es den freien kovalenten Bindungsorbitalen erlaubt, untereinander Bindungen eingehen.

Wood [23] hat für die Oberflächenrekonstruktionen folgende Terminologie eingeführt: Eine GaAs(001)-( $m \times n$ )-Rekonstruktion bezeichnet einen GaAs-Kristall, der so orientiert ist, daß die [001]-Richtung senkrecht zur Oberfläche verläuft ( $z$ -Richtung), und eine Oberflächenstruktur hat, deren zweidimensionale Elementarzelle (Maschenweite)  $m \times n$  mal größer ist als die Elementarzelle des zugrundeliegenden Kristalls. Ist die zweidimensionale Elementarzelle der Oberflächenstruktur auf der Netzstruktur des Kristallgitters zentriert, dann spricht man von einer GaAs(001)- $c(m \times n)$ -Rekonstruktion.

Abbildung 3.6 zeigt die Oberflächenrekonstruktionen auf kubischem ZnSe. Links die  $(2 \times 1)$ -Rekonstruktion der Selen-terminierten Oberfläche, rechts die  $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion der Zink-terminierten Oberfläche [24]. Die zweidimensionale Elementarzelle der Oberflächenrekonstruktion ist jeweils eingerahmt, und die Änderung ihrer Periodizität ist ablesbar. Selen bildet auf der Oberfläche Dimere aus; die Selen-Atome rücken dabei etwas näher aneinander. Die zweidimensionale Elementarzelle wird in der Richtung parallel zu den Dimeren verdoppelt, was im reziproken Raum einer Halbierung entspricht. Dies macht sich in Form zusätzlicher Stäbe im Stabgitter bemerkbar, siehe Abbildung 3.7. Diese zusätzlichen Stäbe sind in der reziproken Gitterebene (100) nicht enthalten und daher werden sie in der Einfallsrichtung [010] auch nicht abgebildet, während in der Einfallsrichtung [110] zusätzliche Streaks erkennbar werden (siehe die Linien in Abb. 3.7). Ein RHEED-Bild einer Se-rekonstruierten Oberfläche ist in Abb. 3.7 (unten) zu sehen. Für Zn-Rekonstruktion gilt analog (siehe Abb. 3.7): In der [110]-Einfallsrichtung sind keine zusätzlichen Streaks durch die Rekonstruktion zu sehen, wohl aber in der Einfallsrichtung [100]. Durch die Anwesenheit oder Abwesenheit einer Se-Rekonstruktion im RHEED-Bild während einer Wachstumspause unter Se-Fluß kann man so den gewählten Azimutwinkel der Probe einer Orientierung der Probe zuordnen: Im Azimutwinkel zur [110]-Einfallsrichtung sind die Se-Rekonstruktion gut sichtbar. Auch für die Aufnahme von RHEED-Oszillationen wurde dieser Azimutwinkel gewählt (siehe Abschnitt 3.3).

### 3.3 RHEED-Oszillationen

RHEED-Oszillationen wurden erstmals 1980 [25, 26, 27] beobachtet und wurden seither intensiv zur in-situ-Kontrolle des Wachstums und der Dynamik des MBE-Wachstums verwendet. Üblicherweise wird dabei die Intensität des Spiegelreflexes (*specular spot*) als Funktion der Zeit aufgetragen, die nach einem Wachstumsstart gedämpfte Oszillationen aufweist, siehe Abbildung 3.8. RHEED-Oszillationen werden zur Bestimmung von Wachstumsraten, Schichtdicken und Legierungskompositionen verwendet, auf der Basis der Beobachtung, daß eine Oszillationsperiode dem Wachstum einer Monolage des Materials entspricht, wie durch Vergleich mit anderen

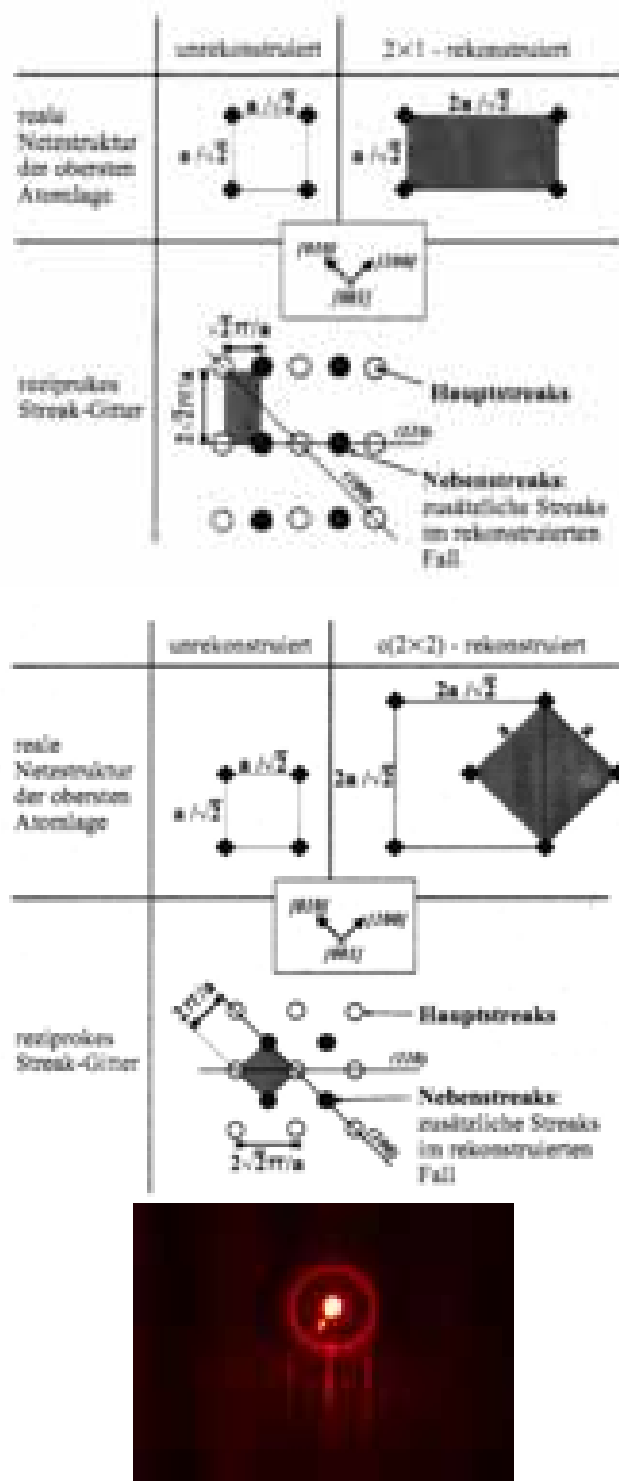


Abbildung 3.7: Oberflächenrekonstruktionen in der realen und der reziproken Netzstruktur. Oben:  $(2 \times 1)$ -Rekonstruktion der mit Selen-Atomen bedeckten Oberfläche, Mitte:  $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion der halb mit Zink-Atomen bedeckten Oberfläche [3]. Unten: RHEED-Bild einer  $\text{Se-(2 \times 1)}$ -rekonstruierten Oberfläche im Azimut  $[110]$ .

Methoden gezeigt werden konnte [28]. In der Zinkblendestruktur (siehe Abschnitt 4.1) besteht eine Monolage aus einer Atomlage der kationischen und einer Atomlage der anionischen Komponente, also ist beispielsweise eine ZnSe-Monolage auf (001)-GaAs-Substrat eine Doppellage aus einer (001)-Zn-Lage und (001)-Se-Lage. RHEED-Oszillationen werden allgemein beobachtet unter Wachstumsbedingungen, bei denen Monolage für Monolage wächst, genannt Frank-van der Merwe-Wachstum. Dabei wird eine Monolage im wesentlichen vervollständigt, bevor Material zur nächsten Monolage hinzugefügt wird. Auf diese Weise ändert sich die Oberflächenmorphologie periodisch. Dies wird allgemein als Grund für die RHEED-Intensitätsoszillationen angesehen, zu exakteren Modellen siehe Abschnitt 3.3.1. Die Oberflächenmorphologie beginnt mit der Nukleation von Inseln, die allmählich verschmelzen und schließlich die neue Monolage bilden (siehe Bild 3.8). Die Dämpfung der Oszillationen und die Erholung bei einer Wachstumspause geschehen auf einer Zeitskala, die bei dem gewünschten Wachstumsmodus deutlich länger als die Oszillationsperiode ist. Dies wird interpretiert als eine Akkumulation von Rauigkeiten. Nach völlig abgeklungenen Oszillationen hat sich die Stufendichte dem Gleichgewichtswert angenähert. Bei einer Wachstumsunterbrechung glättet sich die Oberfläche wieder. Dies wird für den Fall von GaAs bestätigt durch STM-Untersuchungen in verschiedenen Phasen des Monolagenwachstums [29, 30]. Die langsame Veränderung der Rauigkeit ist verantwortlich für den Beitrag tiefer Frequenzen im zeitlichen Verlauf der Intensität des Spiegelreflexes, während die schnellen Rauigkeitsveränderungen beim Monolagenwachstum die eigentlichen RHEED-Oszillationen hervorrufen. Erschütterungen der Anlage durch den Pumpenbetrieb, die Stickstoffkühlung und dergleichen führen ebenfalls zu Intensitätsoszillationen oder sie bewegen den Spiegelreflexes auf dem Schirm schnell hin und her, was von der Bildverarbeitung ebenfalls als Oszillation ausgewertet werden kann. Diese unerwünschten Oszillationen sind aber im allgemeinen sehr hochfrequent und können durch Glättung der Kurve herausgefiltert werden.

Sobald die Hügeligkeit der Oberfläche durchschnittliche Terrassengrößen vergleichbar mit dem mittleren Abstand der Nukleationen beim monolagenweisen Wachstum erreicht, sind die Oszillationen ausgeklungen. Jedes auf die Oberfläche gebrachte Atom erreicht eine Stufe, bevor ein Inselkern gebildet wird, und das Wachstum fährt fort mit lateraler Verschiebung der Terrassengrenzen. Das RHEED-Bild weist daher keine niederfrequenten Oszillationen mehr auf.

Wird die Wachstumstemperatur und mit ihr die Oberflächenmobilität der neuen Atome erhöht, sinkt die Amplitude der RHEED-Oszillationen stetig, bis sie völlig verschwinden.

In RHEED-Oszillationen werden gelegentlich Schwebungen sichtbar. Sie sind eine Folge der bereits in Abschnitt 2.2 angesprochenen Geometrie der auf die Probe auftreffenden Strahlflüsse: Da wegen der Temperaturinhomogenität die Wachstumsrate über die Probe hinweg nicht konstant ist und der Elektronenstrahl einige Millimeter der Probe erfaßt, mischen sich verschiedene RHEED-Oszillationsfrequenzen.

Außer der Intensität kann auch die Breite (FWHM) der Beugungsreflexe auf dem Schirm als Funktion der Zeit Oszillationen während des monolagenweisen Wachs-

tums aufweisen.

Der Abstand der Streaks im Beugungsbild ist ein direktes Maß für die Oberflächen-gitterkonstante. Die Variation der Oberflächengitterkonstanten wird genauer in Abschnitt 7.4 untersucht. Auch diese Größe kann Oszillationen geringer Amplitude aufweisen.

Die Phase der RHEED-Oszillationen hängt experimentell bei gleichen Wachstumsbedingungen stark vom Einfallswinkel und dem Azimutwinkel ab (siehe [31, 32]). Zudem wird beobachtet, daß die Phase von den Wachstumsbedingungen abhängt. Daher kann man von bestimmten Merkmalen innerhalb einer Oszillation nicht unbedingt auf bestimmte Phasen im Wachstumszyklus der Monolage schließen. Es gibt im allgemeinen keine direkte Kausalität zwischen der Variation der Oberflächenrauigkeit und der hochfrequenten Intensitätsvariation des Spiegelreflexes. Vielmehr sind beide Konsequenzen des monolagenweisen Wachstums.

### 3.3.1 Modelle zur Erklärung der RHEED-Oszillationen

Es gibt eine Reihe von vereinfachenden Modellen, die zumindest qualitativ den Verlauf der Intensitätsvariationen des Spiegelreflexes erklären.

Das **Birth-Death-Modell** [33] beschreibt den Wachstumsprozeß durch Ratengleichungen für die Bedeckungen  $0 \leq \Theta_n \leq 1$  der  $n$  Monolagen, die an dem Wachstumsprozeß aktuell beteiligt sind:

$$\frac{d\Theta_n}{dt} = \frac{1}{\tau}(\Theta_{n-1} - \Theta_n) + D(\Theta_{n+1} - \Theta_{n+2})(\Theta_{n-1} - \Theta_n) \quad (3.6)$$

$$-D(\Theta_n - \Theta_{n+1})(\Theta_{n-2} - \Theta_{n-1}) \quad (3.7)$$

In jeder Monolage wird neues Material in einer Menge proportional zur offenen Fläche hinzugefügt. Der Materialtransport zwischen den Monolagen findet nur nach unten hin statt, proportional zur nichtbelegten Fläche der oberen Monolage und der leeren Fläche der unteren. Die Wachstumsrate ist  $1/\tau \text{ ML s}^{-1}$  und der Diffusionsparameter  $D$  bestimmt das Ausmaß der Diffusion zwischen den Monolagen. Man nimmt nun eine willkürliche Abhängigkeit der Intensität des Spiegelreflexes von der Gesamtbedeckung (und damit Gesamtrauhigkeit) an (z.B. wie in Bild 3.9 (a)). Damit ist dieses einfache Modell bereits in der Lage, Intensitätsoszillationen zu beschreiben (siehe Bild 3.9 (oben links)). Ihre Amplitude wächst mit dem Diffusionsparameter  $D$ . Da die Verteilung der Atome innerhalb der Monolagen nicht beschrieben wird und daher nur sehr wenig Information über die Oberflächenmorphologie ausgewertet wird, kann dieses Modell die Dämpfung der Oszillationen nur sehr ungenau beschreiben. Die obige Abhängigkeit der Beugungsintensität als Funktion der Rauigkeit kann beliebig gewählt werden – solange sie nicht konstant ist, erhält man als Ergebnis immer RHEED-Oszillationen. Daher kann dieses Modell nicht dazu verwendet werden, eine Entsprechung zwischen Rauigkeit und Beugungsintensität zu finden. Beispielsweise könnte auch eine Funktion wie in Bild 3.9 (b) angenommen werden, die einem Interferenzeffekt entsprechen würde.



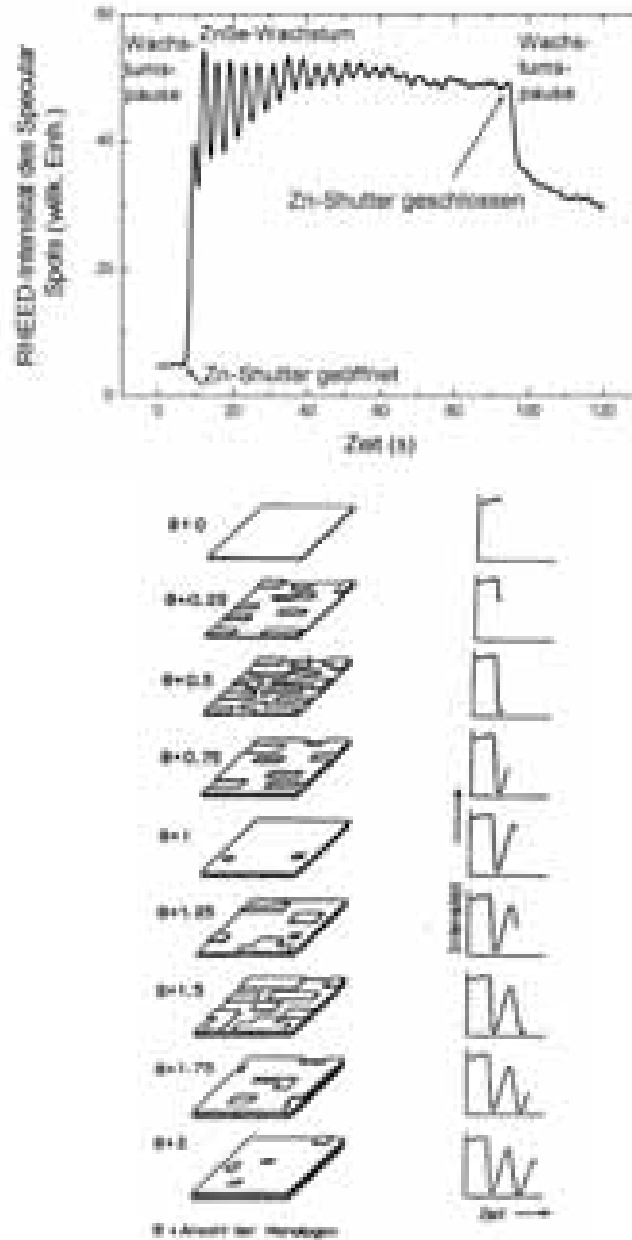


Abbildung 3.8: RHEED-Intensitätsoszillationen beim Wachstumsstart von ZnSe auf GaAs an der Probe BD75 (links) und der vermutete Zusammenhang mit der Oberflächenbedeckung [9] (rechts).

Weiterführende Modelle behandeln Einfachstreuungen (kinematisches Top-Layer-Interference-Modell) oder Mehrfachstreuungen (dynamisches Modell) und beschrei-

ben die Interferenz zwischen der Streuung an der höheren und der tieferen Terrasse einer wachsenden Monolage [34, 35, 36, 37], siehe Bild 3.9 (unten). Außerdem behandeln sie eine inkohärente Streuung proportional zur Dichte der Atome an Stufen oder anderen Defekten, die von der sich entwickelnden Oberflächenmorphologie abhängen (Edge-Scattering-Modell, [30, 38]). Sind die geometrischen Braggbedingungen so gewählt, daß beide Beiträge destruktiv miteinander interferieren, dann liefert die kohärente Streuung den größten Beitrag zur Intensitätssoszillation. Im Fall konstruktiver Interferenz variiert die kohärente Streuung nicht, weil die beiden Beiträge in Phase sind. Stattdessen dominiert in diesem Fall die inkohärente Streuung die Intensitätsvariation, denn sie erzeugt ein Intensitätsmaximum bei halber Bedeckung, bei der die Dichte der Stufen maximal wird. Die beobachtete Variation der Phase der RHEED-Oszillationen kann als stetiger Übergang zwischen diesen beiden Extremfällen erklärt werden.

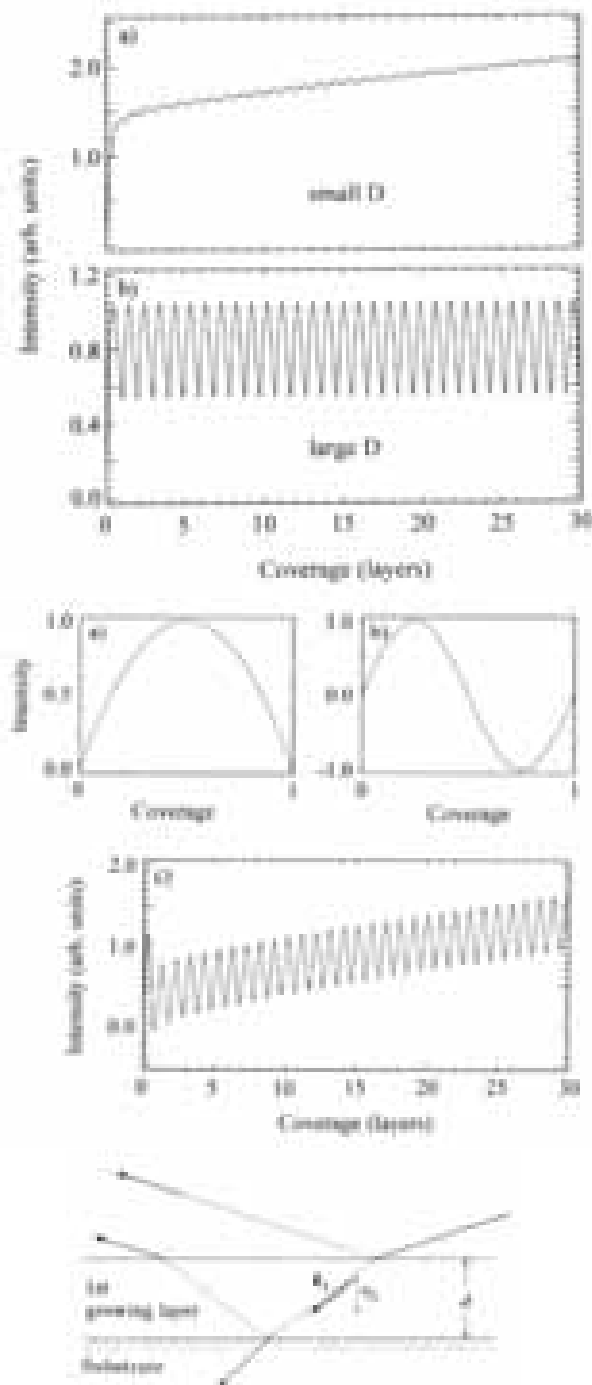


Abbildung 3.9: Simulation von RHEED-Intensitätsoszillationen mittels des Birth-Death-Modells. Oben links: Einfluß der Diffusionskonstanten  $D$ . Oben rechts: Verschiedene mögliche Zusammenhänge zwischen Oberflächenbedeckung und Intensität des Signals. (a) Rauigkeitsmodell, (b) Interferenzmodell. Mitte rechts: Ergebnis der Simulation mit gleichen Parametern wie Mitte links, jedoch mit dem Interferenzmodell. Unten: Interferenz zwischen der Streuung der Elektronen an der höheren und der tieferen Terrasse einer wachsenden Monolage [1]



# Kapitel 4

## Materialien

### 4.1 II-VI-Verbindungshalbleiter

Wegen ihrer breiten und direkten Energielücken sind Zink- und Kadmiumchalkogenide, d.h. meistens halbleitende Verbindungen von Zink und Kadmium mit Elementen der 6. Gruppe des Periodensystems wie Schwefel, Selen und Tellur, interessant für optoelektronische Anwendungen [39, 40, 41, 42]. Einer breiten Energielücke entspricht eine Photo- und Elektrolumineszenz bei relativ kurzen Wellenlängen im grünen und blauen Bereich des sichtbaren Spektrums.

Beispiele sind polykristalline CdS-Schichten in photoleitfähigen und photovoltaischen Bauelementen. Für Halbleiterlaser und andere optoelektronische Bauelemente sind einkristalline Schichten aus diesen Materialien eine Voraussetzung.

Nahezu alle Verbindungen vom II-VI-Typ können in Gittern kristallisieren, in welchen jedes Atom einer Komponente sich im Zentrum eines Tetraeders befindet, dessen Ecken mit Atomen der anderen Komponente besetzt sind. Diese Konfigurationen werden als Zinkblende- und Wurtzitstruktur bezeichnet, die sich in der relativen Lage der Tetraeder zueinander unterscheiden (siehe Bild 4.1 (unten)). Der Unterschied in der Stapelfolge der (111)-Ebenen der Tetraeder in der kubischen Zinkblendestruktur (ABCABC...) und der hexagonalen Wurtzitstruktur (ABAB...) ist analog zur den Stapelfolgen der beiden dichtesten Kugelpackungen fcc und hcp.

Die tetraedrische Grundstruktur beruht auf den Bindungsverhältnissen in diesen Verbindungen. Jedes Atom bildet vier  $sp^3$ -Hybridbindungen aus, welche entsprechend den Unterschieden der Elektronegativitäten der Komponenten einen ionischen Bindungsanteil enthalten.

Die Zinkblendestruktur besteht aus zwei kubisch flächenzentrierten (fcc) Untergittern, die um ein Viertel der Raumdiagonalen zueinander versetzt sind (siehe Bild 4.1 (Mitte)). Die so definierte nicht primitive Einheitszelle der Zinkblendestruktur enthält vier Atome jeder Sorte. Im realen Zinkblendekristall treten Abweichungen von der idealen ABCABC...-Stapelung auf. Man unterscheidet intrinsische (ABCBCABC) und extrinsische (ABCBABCA) Stapelfehler. Zwillinge sind direkt aufeinanderfolgende Stapelfehler. Neben diesen beiden Kristallstrukturen wird in

Verbindungshalbleitern auch die Kochsalzstruktur (siehe Abbildung 4.1) beobachtet.

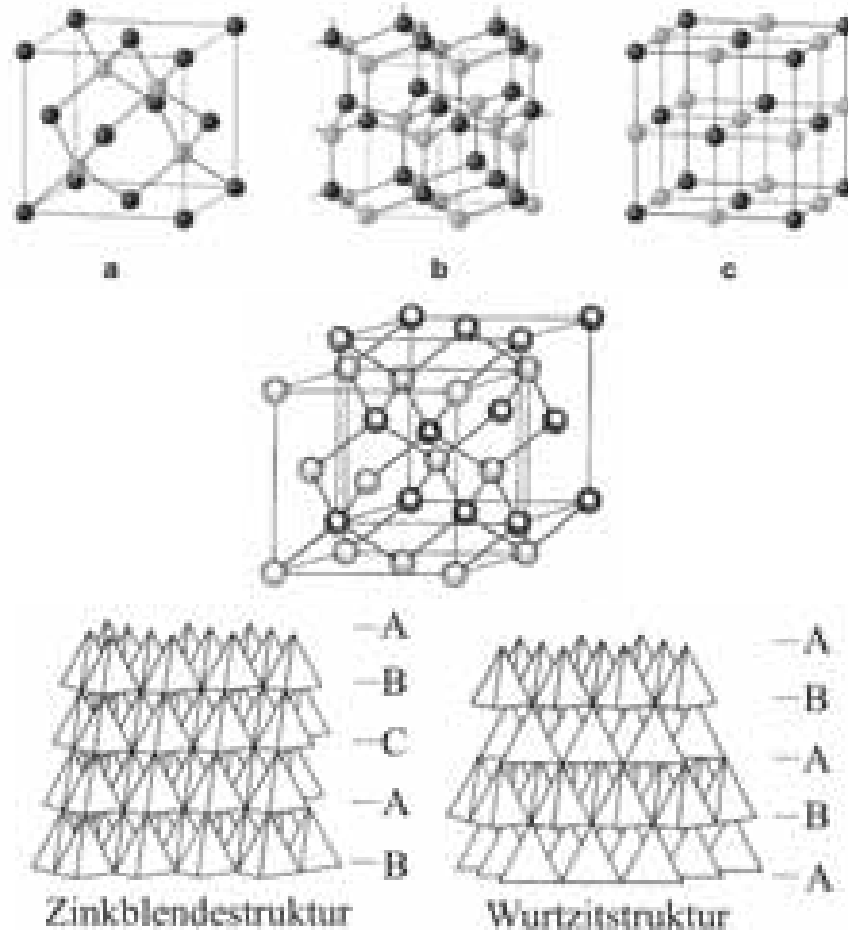


Abbildung 4.1: Oben: a) Zn-blendestruktur, b) Wurtzitstruktur, c) Kochsalzstruktur.  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  kann je nach Mangangehalt in allen drei Konfigurationen auftreten, siehe auch Abschnitt 7.3. Mitte: Die Zn-blendestruktur zurückgeführt auf zwei zueinander versetzte kubisch flächenzentrierte Gitter [43]. Unten: Packung der tetraedrischen Bindungsanordnung und Stapelfolge in Zn-blendestruktur und Wurtzitstruktur [44].

Durch die relative Verschiebung der Orbitale vom Atom der Gruppe II (metallische Komponente) zum Atom der Gruppe VI läßt sich der metallischen Komponente eine geringe positive Ladung (für  $\text{ZnSe}$   $+0.099 e$ ) zuordnen.

Die Zn-blendestruktur hat  $T_d^2$ -Symmetrie, der im Vergleich zur Diamantstruktur mit Punktgruppe  $O_n$  aufgrund der zweiatomigen Basis das Inversionszentrum fehlt [45].

Bild 4.2 zeigt die sogenannte Epitaxielandkarte. In ihr sind die Bandlücken von verschiedenen Verbindungshalbleitern über die Gitterkonstante aufgetragen. Um defektarmes epitaktisches Wachstum zu erzielen, dürfen sich die Gitterkonstanten nicht allzu sehr unterscheiden (siehe Abschnitt 4.1.2) und die bevorzugte Kristallstruktur sollte die gleiche sein. Ebenso sollte der Bindungstyp – der Ionizitätsgrad zwischen den Extremfällen rein kovalenter und rein ionischer Bindung – ähnlich sein. Die Epitaxielandkarte gibt die Bandlücken an, sie macht also keine Aussage darüber, ob es sich bei Schichtfolgen um Typ-I- oder Typ-II-Bandanordnungen handelt.

II-VI-Epitaxieschichten auf der Basis von ZnSe bietet sich als Substrat wegen der guten Übereinstimmung der Gitterkonstanten der III-V-Verbindungshalbleiter GaAs an. GaAs-Substrate sind wegen der Verbreitung der GaAs-Technologie (Basis der III-V-Optoelektronik) verhältnismäßig billig und in sehr guter Kristallqualität (Defektdichte  $< 10^5 \text{ cm}^{-3}$ ) erhältlich.

Weitere Informationen zur Epitaxie von II-VI-Halbleitern finden sich in [23, 46, 47].

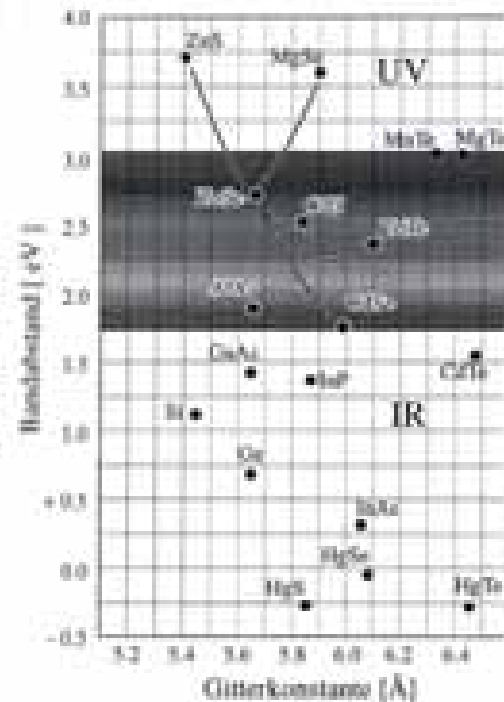


Abbildung 4.2: Bandlücken und Gitterkonstanten von II-VI-Halbleitern und III-V-Halbleitern [48].

#### 4.1.1 Defekte in Epitaxieschichten

Durch Unterschiede in den Gitterkonstanten der Epitaxieschichten (oder zwischen Substrat und Epitaxieschicht) entstehen in der Heteroepitaxie Abweichungen vom

idealen Kristallgitter. Zunächst treten Verspannungen auf, die durch eine Deformation des Gitters gekennzeichnet sind. Ist die Gitterkonstante der wachsenden Schicht größer als die der Unterlage, dann ist diese Spannung kompressiv, im umgekehrten Fall spricht man von einer tensilen Verspannung. Die **Gitterfehlanpassung** wird wie folgt definiert:

$$\frac{a_{\text{Unterlage}} - a_{\text{Epitaxieschicht, unverspannt}}}{a_{\text{Epitaxieschicht, unverspannt}}} \quad (4.1)$$

Dabei wird angenommen, daß die Unterlage die Gitterkonstante des entsprechenden Volumenhalbleiters aufweist, was für die Substrate und die relaxierten Pufferschichten in guter Näherung erfüllt ist. Eine Tabelle in Abschnitt 4.1.2 listet die Gitterfehlanpassungen der in dieser Arbeit behandelten Schichtfolgen auf.

Zu Beginn des Wachstums nimmt die Epitaxieschicht die Gitterkonstante des Substrates durch eine (reversible) *elastische Verformung* an. Man spricht von voll verspannten Schichten und von *kohärentem* oder *pseudomorphem* Wachstum. Beim Überschreiten einer sogenannten *kritischen Schichtdicke* wird es energetisch günstiger, die Arbeit zum Einbau von *Anpassungsversetzungen* aufzubringen und gleichzeitig die Energie durch eine Verringerung der Verspannung abzusenken. Das Kristallgitter erfährt eine (irreversible) *plastische Verformung* (siehe Bild 4.3)

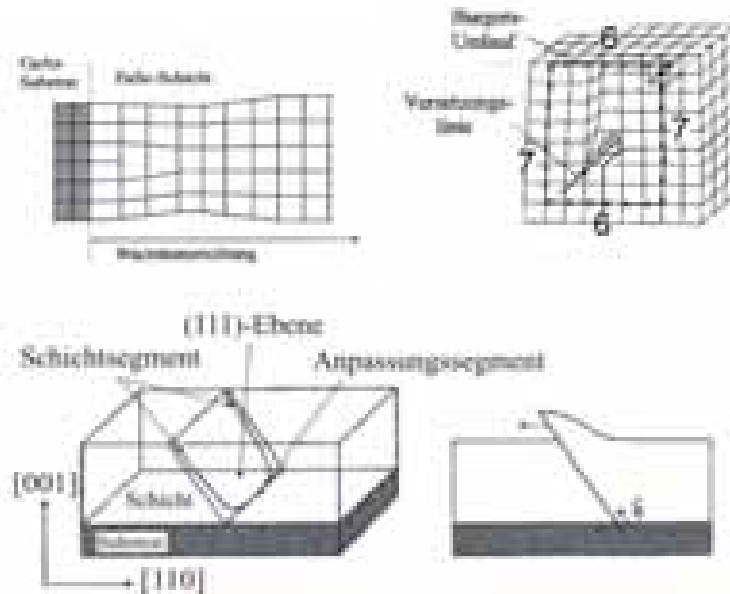


Abbildung 4.3: Oben links: Plastische Verspannungsrelaxation durch Bildung von Stufenversetzungen bei Überschreiten der kritischen Schichtdicke. Oben rechts: Zur Erklärung des Burgers-Umlaufs und des Burgers-Vektors [43]. Unten: Prinzip der Gleitebene bei der Zinkblendestruktur.

Eine Versetzung ist eine linienförmige Störung im Kristallgitter. Dabei wird zwischen



Stufen- und Schraubenversetzungen unterschieden, die durch ihren *Burgers-Vektor* charakterisiert werden. Der Burgers-Vektor ist der Vektor, der Anfangs- und Endpunkt des sogenannten Burgersumlaufs (im Uhrzeigersinn) um die Versetzungslinie verbindet (siehe Bild 4.3). Bei Stufenversetzungen verläuft der Burgers-Vektor senkrecht, bei Schraubenversetzungen parallel zur Versetzungslinie. Im allgemeinen sind in einer Versetzung beide Anteile enthalten, und man kann die Versetzung durch den Winkel zwischen der Versetzungslinie und dem Burgers-Vektor charakterisieren (z.B. 30°, 60°- und 90°-Versetzungen). Bei einer gekrümmten Versetzungslinie kann sich also der Versetzungstyp entlang der Versetzungslinie ändern. Der Burgers-Vektor bleibt dabei konstant.

Entspricht der Burgers-Vektor einer primitiven Translation des Kristallgitters, spricht man von einer *perfekten Versetzung*, andernfalls von einer *Teilversetzung*, die Stapelfehler induzieren. Stapelfehler können leicht durch Verspannung oder eine nicht perfekte Grenzfläche verursacht werden.

Unter dem Einfluß von Kräften können sich Versetzungen durch schrittweises Umklappen von Kristallebenen bewegen: Neben dem energetisch ungünstigeren Klettern (in einer Ebene durch die Versetzungslinie und senkrecht zum Burgers-Vektor) geschieht dies im wesentlichen entlang der sogenannten Gleitebenen, die durch die Versetzungslinie und den Burgers-Vektor aufgespannt werden; in der kubischen Zinkblendestruktur werden sie von den dichtest gepackten (111)-Ebenen gebildet (siehe Abbildung 4.3 zum Verständnis der Gleitebenen).

Die oben genannten Anpassungsversetzungen entstehen in der Regel spontan an der Oberfläche und gleiten zur Schicht-Substrat-Grenzfläche hinab, falls dies energetisch günstig ist. Letzteres ist oberhalb der kritischen Schichtdicke der Fall; andernfalls bilden sich die Anpassungsversetzungen wieder zurück [49]. Ein anderer Prozeß, bei dem die elastische Energie beim Wachstum einer fehlangepaßten Schicht reduziert werden kann, ist das Inselwachstum, unter Umständen auf einer Benetzungsschicht (siehe die Diskussion der Wachstumsmodi in Abschnitt 2.7.2).

Weitere Informationen zu Versetzungen finden sich in [50].

#### 4.1.2 Berechnung der kritischen Schichtdicke

In [9] wird ein Ausdruck für die kritische Schichtdicke als Funktion der Fehlanpassung hergeleitet. Die Energie pro Flächeneinheit der Schicht  $E_I$  läßt sich schreiben als

$$E_I = E_H + E_D = 2\mu t \epsilon^2 \frac{1+\nu}{1-\nu} + \mu b \frac{(|\epsilon - f_0|)(1 - \nu \cos^2 \beta)}{2\pi(1-\nu) \cos \gamma \sin \beta} \ln \left( \frac{\rho R}{b} \right) \quad (4.2)$$

mit:

- $E_H$  = Energie der homogenen Verspannung der Schicht
- $E_D$  = Energie des inhomogenen Spannungsfeldes, das durch Versetzungen erzeugt wird (verschwindet für pseudomorphes Wachstum, in dem  $\epsilon = f_0$  gilt)

- $\mu$  = Schermodul
- $\nu$  = Poissonverhältnis;  $\nu := c_{12}/(c_{11} + c_{12})$  (siehe [50])
- $t$  = Schichtdicke
- $f_0$  = Gitterfehlpassung zwischen Schicht und Substrat (siehe Abschnitt 4.1.1)
- $\epsilon$  = Verzerrung (strain) der Schicht in der Grenzflächenebene, definiert analog zur Gitterfehlpassung:  $\epsilon = (a_{\text{verspannt}} - a_0)/a_0$ ,  $a_0$  ist die natürliche Gitterkonstante des Volumenkristalls,  $a_{\text{verspannt}}$  ist die tatsächliche Gitterkonstante der verspannten Schicht *in der Wachstumsebene*. (Die dadurch induzierte Verzerrung in Wachstumsrichtung wird über das Poissonverhältnis  $\nu$  berücksichtigt.)
- $b$  = Betrag des die Versetzungen charakterisierenden Burgers-Vektors
- $\beta$  = Winkel zwischen Burgers-Vektor und Versetzungslinie
- $\gamma$  = Winkel zwischen Gleitebene und Grenzfläche
- $R$  = Abschneideradius für das Verspannungsfeld der Versetzung
- $\rho \approx 4$  = Faktor zur Berücksichtigung der Energie des Versetzungskerns

Das Energieminimum von  $E_I$  als Funktion von  $\epsilon$  gibt den im Gleichgewicht tatsächlich eingenommenen Verspannungszustand wieder. Bei kleinen Schichtdicken liegt das Energieminimum am Rand bei  $\epsilon = f_0$ , was einer pseudomorphen Schicht ohne Fehlpassungsversetzungen entspricht. Bei dickeren Schichten liegt das Minimum bei einem optimalen Wert  $\epsilon$  zwischen 0 und  $f_0$ . Die kritische Schichtdicke  $t_c$  ist also als Grenzfall zwischen diesen beiden Situationen dadurch definiert, daß die Tangente an die Kurve  $E_I(\epsilon)$  am Rand  $f_0$  horizontal ist:

$$\left. \frac{\partial E_I}{\partial \epsilon} \right|_{\epsilon=f_0^-} = 0 \quad (4.3)$$

Diese Bedingung führt auf die implizite Gleichung

$$t_c = \frac{b(1 - \nu \cos^2 \beta)}{8\pi|f_0|(1 + \nu) \sin \beta \cos \gamma} \ln \left( \frac{\rho t_c}{b} \right). \quad (4.4)$$

(Der Abschneideradius  $R$  für das Verspannungsfeld der Versetzungen wurde hier gleich  $t_c$  gesetzt, weil die Versetzungsentstehung betrachtet wird.)

Für die für diese Arbeit interessanten Materialkombinationen in *Zinkblendestruktur* lauten die Fehlpassungen und kritischen Schichtdicken:

Substrat	Material	Fehlanpassung (%) positiv: tensil negativ: kompressiv	$t_c$ [Monolagen]
GaAs (001)	ZnSe	-0.27	168
GaAs (111)	CdS	-3.4	7.9
GaAs (111)	CdSe	-6.6	1.7
CdS	CdSe	-3.9	4.9
ZnSe	CdS	-2.6	9.1
ZnSe	CdSe	-6.3	1.9
ZnSe	MnSe	-3.9	4.4

Dabei wurden perfekte  $60^\circ$ -Versetzungen ( $b = \frac{a_0}{2}\sqrt{2}$ ,  $\beta = 60^\circ$ ,  $\gamma = \arccos(\frac{1}{3}\sqrt{3})$ ) und  $\rho = 4$  angenommen und die kristallographischen Daten aus [51] über die Gitterkonstante  $a$  und die elastischen Konstanten  $c_{11}$ ,  $c_{12}$ ,  $c_{44}$  in der Zinkblendestruktur der betrachteten Materialien verwendet. Für die Gitterkonstante und elastischen Parameter von MnSe siehe Abschnitt 6.6, insbesondere Abbildung 6.5.

Nach [52] kann diese Rechnung zwar eine untere Schranke und einen Anhaltspunkt für die Größenordnung und den Trend der kritischen Schichtdicke geben, aber sie unterschätzt u.a. wegen der Vernachlässigung der Deformationsenergie des Versetzungsnetzwerkes und wegen der Annahme von Verhältnissen im thermodynamischen Gleichgewicht im allgemeinen den experimentell bestimmten Wert deutlich – häufig um einen Faktor 2, gelegentlich sogar um den Faktor 6 [53].

Offenbar können nur sehr dünne CdSe- und MnSe-Filme auf ZnSe kohärent wachsen. Bei dickeren Filmen werden Anpassungsversetzungen die Schichtqualität deutlich mindern, was sich sehr stark auf die Intensität der Lumineszenz auswirkt (siehe dazu Abschnitt 6.8). Die experimentellen Werte für  $t_c$  liegen im allgemeinen etwas über den theoretischen, weil die Schicht sich beim Wachstum nicht ganz im Gleichgewichtszustand befindet. Bei sehr geringen Schichtdicken ist diese auf der Kontinuumstheorie der Festkörper basierende Formel nur näherungsweise gültig [54]. Am Rand der Schichten vermischen sich die Materialien durch Interdiffusion oder Segregation beim MBE-Wachstum bis zu einem gewissen Grade, was die kritische Schichtdicke etwas erhöht.

## 4.2 ZnSe

ZnSe kristallisiert bei gemäßigten Wachstumstemperaturen in der Zinkblendestruktur. (Erst bei sehr hohen Temperaturen – über  $1425^\circ\text{C}$  – entsteht die Wurtzitstruktur.) Die Gitterkonstante dieser Struktur ist  $a = 0.56684\text{ nm}$  [55] bei Raumtemperatur und der Abstand der nächsten Nachbarn beträgt  $d = 0.2445\text{ nm}$  [39, 56].

Beide Komponenten der Verbindung ZnSe haben relativ tiefe Schmelz- und Siedepunkte. Während Zink in Dampfform atomar bleibt, findet man im Selendampf neben atomarem Selen eine Vielzahl von Selenmolekülspezies der Art  $\text{Se}_2$ ,  $\text{Se}_3$ ,  $\text{Se}_5$ ,  $\text{Se}_6$ ,  $\text{Se}_7$  und  $\text{Se}_8$  [57]. Die Partialdrücke dieser Molekülsorten hängen stark von der Temperatur ab; bei höheren Temperaturen dominieren die Spezies  $\text{Se}$ ,  $\text{Se}_2$  und  $\text{Se}_3$ .

Der Unterschied in den Elektronegativitäten von Zn und Se beträgt nur  $\Delta EN = 0.8$ . Die Bindung ist für ZnSe also eher kovalent als ionisch. Auf der Ionizitätsskala [58] liegt es bei 0.63.

In der Bandstruktur (siehe Bild 4.4 (oben), berechnet von Continenza et al. [59]) ist zu sehen, daß es sich um einen direkten Halbleiter handelt, d.h. am  $\Gamma$ -Punkt, dem Zentrum der Brillouinzone (Quasiimpuls 0), befindet sich ein Minimum im Leitungsband und das globale Maximum im Valenzband. Die direkte Bandlücke beträgt  $2.821 \pm 0.001$  eV bei 2 K [60].

Für Raumtemperatur schwanken die Angaben zwischen 2.67 eV [55] und etwas mehr als 2.7 eV [61, 62, 63]. An den ZnSe-Proben aus dieser Arbeit wurde ein Wert von  $2.711(1)$  eV gemessen [64].

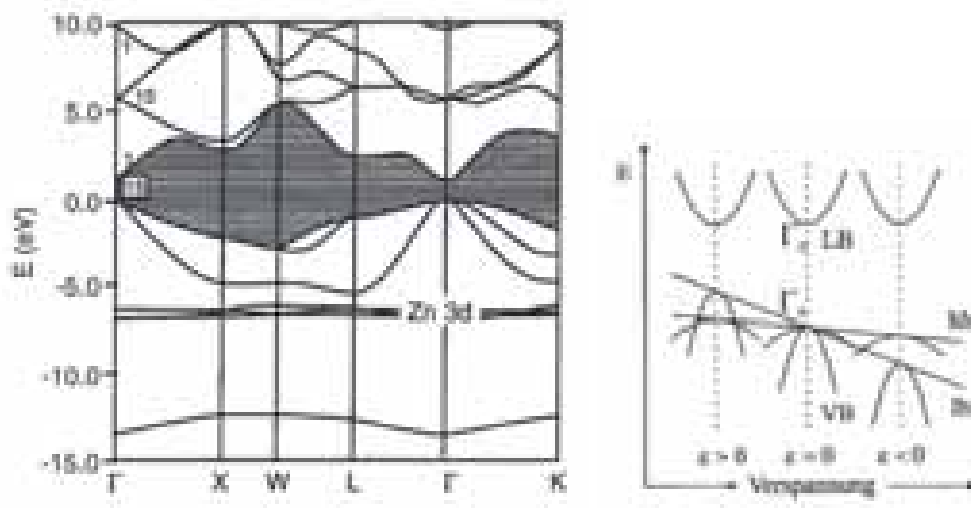


Abbildung 4.4: Links: Bandstruktur von ZnSe [59]. Rechts: Einfluß der Verspannung auf die ZnSe-Bandlücke und den Leitungs- und Valenzbandverlauf in der Nähe des  $\Gamma$ -Punktes.  $\epsilon > 0$  : biaxiale Zugspannung,  $\epsilon < 0$  : kompressive Verspannung.

Das Leitungsband folgt der s-artigen  $\Gamma_6$ -Darstellung der  $T_d$ -Punktgruppe, das Valenzband ist durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung aufgespalten, und das oberste Valenzband ist wiederum in zwei Subbänder aufgespalten, die wegen ihrer unterschiedlichen Krümmung und der entsprechenden effektiven Lochmassen als schweres (heavy hole, hh) bzw. leichtes (light hole, lh) Lochband bezeichnet werden (siehe Bild 4.4). Der effektive Massentensor hängt wie folgt mit der Bandkrümmung zusammen:

$$(m^*)_{ij}^{-1} = \frac{1}{\hbar^2} \left. \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} \right|_{k=0} \quad (4.5)$$

Durch äußere Einflüsse wie Verspannung oder Magnetfeld kann die Entartung zwischen Schwer- und Leichtlochband am  $\Gamma$ -Punkt aufgehoben werden (siehe Bild 4.4)

## 4.3 $Zn_{1-x}Mn_xSe$

### 4.3.1 $Zn_{1-x}Mn_xSe$ als semimagnetischer Halbleiter

Seit einiger Zeit strebt man in der Halbleiterphysik das Ziel an, die Spinfreiheitsgrade in Halbleiterbauelementen auszunutzen. Der Einbau isoelektrischer (= keine Dotierung verursachender) magnetischer Atome wie Mn macht II-VI-Halbleiter daher zu einem interessanten Forschungsobjekt. In diesen semimagnetischen Legierungshalbleitern (diluted magnetic semiconductors, DMS, [2]) wird ein Teil der zweiwertigen kationischen Gitterplätze (z.B. die Zn-Gitterplätze in  $Zn_{1-x}Mn_xSe$ ) von Mangan-Atomen eingenommen.

Aufgrund seiner Elektronenkonfiguration besitzt Mangan magnetische Eigenschaften: Die s- und p-Orbitale der unteren drei Elektronenschalen ( $n = 1-3$ ) sind voll besetzt, es folgt  $3d^54s^2$ . Die beiden 4s-Elektronen bilden (in sp-hybridisierter Form der Zustände) die Bindungen des Mangan-Ions im Kristallgitter. Im übrigbleibenden halb aufgefüllten 3d-Orbital richten sich die Elektronenspins nach der Hundschen Regel alle parallel aus, mit einem am Gitterplatz des Mangan-Ions lokalisierten Gesamtspin von  $5/2$ . Einzelne Mangan-Atome und -Ionen sind demnach paramagnetisch, d.h. im Gegensatz zu diamagnetischen Atomen oder Molekülen weisen sie ein permanentes magnetisches Dipolmoment auf, das die induzierten Dipolmomente überwiegt.

Zwischen den Spins der 3d-Elektronen der lokalisierten paramagnetischen  $Mn^{2+}$ -Atomrümpfe und den Spins der  $sp^3$ -hybridisierten Bandzustände der freien Ladungsträger herrscht eine sehr starke Austauschwechselwirkung [2, 65]. In einem Magnetfeld führt die gemeinsame Ausrichtung der Spins dieser Ladungsträger zu einer außergewöhnlich großen Zeeman-Aufspaltung, die als *Giant Zeeman Splitting* der Bandkanten bezeichnet wird [65]:

$$\Delta E = \mu_B g_{\text{eff}} B \quad (4.6)$$

Der hier formal eingeführte effektive g-Faktor ist um zwei Größenordnungen größer als der übliche Wert  $g \sim 1 - 2$ , in ihm sind alle Einflüsse, die die Größe des Effektes bestimmen, zusammengefaßt, was ihn von der Magnetfeldstärke, der Temperatur und dem Mangengehalt der Halbleiterschicht abhängig macht. Typische Spin-Aufspaltungen der Energien der freien Ladungsträger in äußeren Magnetfeldern liegen in der Größenordnung von 10 meV pro Tesla und können 50 – 60 meV erreichen, wenn die Magnetisierung der magnetischen Ionen absättigt. Dieser Wert liegt nahe bei typischen Bandkantensprüngen (band offsets) in II-VI-Halbleiter-Heterostrukturen; er hat also einen großen Einfluß auf Transporteigenschaften, Bandanordnung und optische Eigenschaften in der Struktur.

Sowohl Leitungs- als auch Valenzband werden durch den Giant Zeeman Effect aufgespalten [66, 2]. In Abbildung 4.5 ist dies dargestellt, zusammen mit den möglichen Übergängen in Faraday-Geometrie (d.h. Magnetfeldrichtung parallel zur Anregung, beide senkrecht zur Probenoberfläche); Übergänge mit hohen Übergangswahrscheinlichkeiten sind hervorgehoben. Die Spinentartung der Bänder wird auf-

gehoben: Das Leitungsband (Gesamtspin der Zustände:  $j = 1/2$ ) wird in zwei Niveaus aufgespalten, das Valenzband (Gesamtspin der Zustände:  $j = 3/2$ ) in vier. Die Übergänge folgen der Auswahlregel  $\Delta m = \pm 1$ ; die Bezeichnungen  $\sigma_-$  und  $\sigma_+$  beziehen sich auf die zirkuläre Polarisation der emittierten Photonen. In Reflexionsmessungen können alle vier Übergänge beobachtet werden, in Photolumineszenzmessungen wird bei moderaten Temperaturen nur der energetisch tiefste Übergang  $|\text{LB } 1/2, -1/2\rangle \rightarrow |\text{VB } 3/2, -3/2\rangle$  beobachtet, weil in das obere Niveau angeregte Elektronen bzw. Löcher zunächst unter Umklappen ihres Spins in das untere Niveau relaxieren und erst später rekombinieren, d.h. die Relaxationszeit des Umklappprozesses ist viel kürzer als die Lebensdauer der Ladungsträger (bzw. der Exzitonen aus Elektron- und Lochzuständen). Dieser den Spin ausrichtende Charakter semimagnetischer Halbleiter im Magnetfeld macht sie als Spinaligner (Spinausrichter) [67] interessant und bildet eine Grundlage der Spintronik.

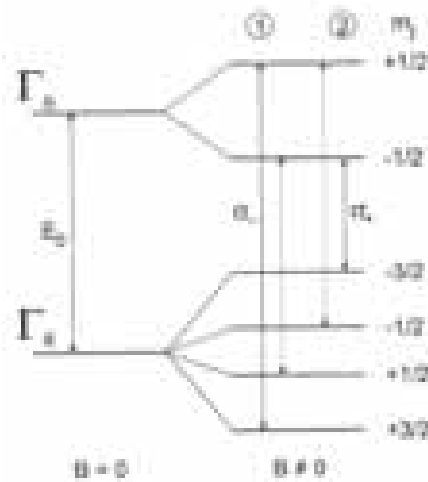


Abbildung 4.5: Aufspaltung des entarteten Valenz- bzw. Leitungsbandniveaus an der Bandkante in nicht entartete Niveaus im Magnetfeld. Optische Übergänge mit höherer Übergangswahrscheinlichkeit sind als durchgezogene Linien hervorgehoben

Ein weiterer Effekt (vor allem bei hohem Mangangehalt) ist die antiferromagnetische Kopplung von Elektronenspins benachbarter Mangan-Atomrümpfe. Ursache ist wieder eine Austauschwechselwirkung, deren Vorzeichen in diesem Fall eine antiparallele Ausrichtung benachbarter Spins energetisch bevorzugt. Diese Spins tragen daher nicht mehr zum Giant Zeeman Splitting bei, was formal durch eine herabgesetzte effektive Mangan-Konzentration berücksichtigt wird.

Eine theoretische Berechnung zur Austauschwechselwirkung, die das Giant Zeeman Splitting verursacht, findet sich in [66, 68, 69, 70]. Ausgehend vom Heisenberg-

Hamilton-Operator

$$\hat{H} = - \sum_{ij} J_{ij} \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j \quad (4.7)$$

für die Austauschwechselwirkung mit der Austauschamplitude

$$J = \int \psi_b^*(r_1) \psi_a^*(r_2) \frac{e^2}{r_{12}} \psi_a(r_1) \psi_b(r_2) d^3r_1 d^3r_2 \quad (4.8)$$

(die Amplitude für den Austausch der Bahnzustände, nicht der Spinzustände, zweier Elektronen infolge der Coulomb-Wechselwirkung) erhält man nach einigen Näherungen störungstheoretisch die folgenden Ausdrücke für die Energieverschiebung im Leitungsband  $\Delta E_L$  und im Valenzband  $\Delta E_V$ :

$$\Delta E_L = -x_{Mn} N_0 \alpha \langle S_z \rangle m_j \quad (4.9)$$

$$\Delta E_V = -x_{Mn} N_0 \beta \langle S_z \rangle m_j \quad (4.10)$$

$\alpha$  und  $\beta$  sind hierbei die Matrixelemente der s-d- bzw. der p-d-Austauschwechselwirkung. (Literaturwerte finden sich unter [71, 72, 73, 74]).  $N_0 \alpha = 0.24 \text{ eV}$ ,  $N_0 \beta = -1.22 \text{ eV}$  [74].  $x_{Mn}$  ist der (effektive, s.u.) Mangangehalt des Materials,  $N_0$  die Teilchenzahldichte und  $m_j$  die z-Komponente des Gesamtdrehimpulses  $j$  ( $\pm 1/2$  im Leitungsband und  $\pm 1/2, \pm 3/2$  im Valenzband, siehe Bild 4.5).  $\langle S_z \rangle$  ist die mittlere thermische Spindichte

$$\langle S_z \rangle = J \frac{\sum_{M_J=-J}^{+J} \frac{M_J}{J} e^{-x M_J/J}}{\sum_{M_J=-J}^{+J} e^{-x M_J/J}} =: J B_J(x) \quad (4.11)$$

$x$  ist hier eine Abkürzung für

$$x = \frac{g \mu_B B J}{k_B T} \quad (4.12)$$

( $J = 5/2$  ist die Gesamtdrehimpulsquantenzahl von Mangan:  $S = 5/2, L = 0$ ; für Mangan-Ionen:  $g \sim 2$ ,  $\mu_B =$  Bohrsches Magneton  $= 5,78838 \cdot 10^{-5} \frac{\text{eV}}{T}$ ,  $k_B = 8,61734 \cdot 10^{-5} \frac{\text{eV}}{T}$ ). Es wurde die Brillouin-Funktion  $B_J(x)$  eingeführt, die auf die Hyperbelcotangensfunktion zurückgeführt werden kann:

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{(2J+1)x}{2J}\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right) \quad (4.13)$$

Insgesamt folgt (siehe [44, 75, 76, 77]):

$$\langle S_z \rangle = \frac{5}{2} \cdot B_{5/2}\left(\frac{g \mu_B \frac{5}{2} B}{k_B T}\right). \quad (4.14)$$

Für die Energien der Übergänge mit höher Übergangswahrscheinlichkeit (in Abbildung 4.5 hervorgehoben) und ihre Aufspaltung ergibt sich:

$$E_1 = E_0 + \Delta E_L(m_j = 1/2) - \Delta E_V(m_j = +3/2) \quad (4.15)$$

$$E_2 = E_0 + \Delta E_L(m_j = -1/2) - \Delta E_V(m_j = -3/2) \quad (4.16)$$

$$\Delta E = E_1 - E_2 = x_{Mn} N_0 \cdot (\alpha - \beta) |\langle S_z \rangle| \quad (4.17)$$

Um den Einfluß der antiferromagnetischen Kopplung zu berücksichtigen, wird eine effektive Mangan-Konzentration

$$x_{\text{Mn}} \rightarrow x_{\text{eff}} = a(x_{\text{Mn}}) \cdot x_{\text{Mn}} \quad (4.18)$$

(mit dem Skalierungsfaktor  $0 \leq a(x_{\text{Mn}}) \leq 1$ , der mit steigender Mangan-Konzentration aufgrund der zunehmenden Häufigkeit von Mangan-Clustern sinkt) eingeführt. Ein weiterer empirischer Fitparameter  $\Theta(x_{\text{Mn}})$  steht für eine gegenüber der realen Proben temperatur erhöhte effektive Temperatur [68]. Er berücksichtigt nach [78, 66] die antiferromagnetische Kopplung unter ungepaarten Manganionen. Insgesamt erhält man

$$\Delta E = a(x_{\text{Mn}})x_{\text{Mn}}N_0 \cdot (\alpha - \beta) \frac{5}{2} B_{\frac{5}{2}} \left( \frac{g\mu_B \frac{5}{2} B}{k_B(T + \Theta(x_{\text{Mn}}))} \right) \quad (4.19)$$

### 4.3.2 Magnetische Ordnung

$\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  tritt abhängig von der Temperatur und dem Mangangehalt in mehreren magnetischen Phasen auf (siehe [79] für das analoge  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  und [2, 80] für  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ):

- In der paramagnetischen Phase (Suszeptibilität  $\chi > 0$ ,  $|\chi| < 1$ ) ist die Mangan-Konzentration so gering, daß die Spins der Mangan-Ionen so gut wie nicht miteinander wechselwirken. Die Suszeptibilität folgt dem Gesetz:

$$\chi = \frac{C_0 x}{T - \Theta x} \quad (4.20)$$

( $x$  ist die Mangan-Konzentration,  $T$  ist die Temperatur.)

- Die Spin-Glas-Phase wird im Bereich tiefer Temperaturen oberhalb eines temperaturabhängigen Schwellwertes für die Mangan-Konzentration  $x$  beobachtet. Sie ist makroskopisch ungeordnet; die Ausrichtung der Spins ist jedoch von mikroskopischen Bereichen mit magnetischer Nahordnung gekennzeichnet (für  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  [79] und [2] für  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ).
- Für sehr hohe Mangan-Konzentrationen und  $\text{MnSe}$  liegt eine antiferromagnetische Ordnung vor.

### 4.3.3 Kristallstruktur und Bandstruktur von $\text{ZnMnSe}$

$\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  kristallisiert unterhalb von  $x \approx 0.30$  in der Zinkblendestruktur des  $\text{ZnSe}$ -Wirtsgitters, in das die Mn-Atome statistisch verteilt eingebaut werden. Im Bereich  $0.3 \leq x \leq 0.57$  kristallisiert  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  vorzugsweise in der Wurtzitstruktur [2, 81, 82], aber wie Abschnitt 7.3 zeigt, hat es sich im Rahmen dieser Arbeit als durchaus möglich erwiesen,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ -Schichten in Zinkblendestruktur



in diesem Konzentrationsbereich mit der Methode der Molekularstrahlepitaxie herzustellen. Für sehr hohe Mangan-Konzentrationen liegt Kochsalzstruktur vor (siehe Abschnitt 7.3). Der Phasenübergang von Zinblende- zu Wurtzitstruktur findet dabei fließend statt - in Form einer allmählichen Zunahme von Stapelfehlern, insbesondere Zwillingen (siehe Abschnitt 4.1) im Kristallgitter. Daher ist die Probenqualität von  $Zn_{1-x}Mn_xSe$  für  $x \geq 0.3$  im allgemeinen wesentlich schlechter als für kleinere Mn-Konzentrationen, die folglich in der Anwendung als semimagnetische Halbleiter dominieren.

Im Bereich unterhalb von  $x \approx 0.30$  zeigt sich, daß sich die Bindungslänge zwischen Zn und Se sowie zwischen Mn und Se mit dem Mn-Gehalt nicht ändert, vielmehr ändert sich die mittlere Bindungslänge über mehrere Atome gemittelt linear mit der Mangan-Konzentration [2]. Demnach liegen also nicht zwei perfekte, relativ zueinander verschobene Kristallgitter vor, von denen eines mit Selenatomen und das andere von einer statistischen Verteilung von Zink- und Manganatomen besetzt ist, sondern es gibt lokale Verzerrungen des Kristallgitters, die die Bindungsabstände zwischen den Atomsorten so konstant wie möglich halten. Aus diesem Grund ist die Symmetrie des Kristallgitters reduziert und optische Übergänge werden möglich, die im symmetrischen Kristallgitter aus gruppentheoretischen Gründen dipolverboten wären. Desweiteren verursacht die strukturelle Unordnung eine Linienverbreiterung in optischen Spektren.

Der Ionenradius der Manganatome ist größer als der der Zn-Atome, so daß nicht beliebig viele Mn-Atome in das ZnSe-Gitter eingebaut werden können, ohne daß die reine Zinkblendestruktur von ZnSe instabil wird.

Reines MnSe kristallisiert als binäre Verbindung in drei Formen (als  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -MnSe bekannt). Man findet es in der Regel in der thermodynamisch stabilen NaCl-Struktur des  $\alpha$ -MnSe vor [83, 84]. Es kann aber auch in verspannten kurzperiodischen ZnSe/MnSe-Übergittern in der Zinkblendestruktur stabilisiert werden (siehe Abschnitt 7.1) und [85].

Im allgemeinen geht die Bandstruktur von ternären  $A_{1-x}Mn_xB$ -Verbindungen stetig von derjenigen der  $AB$ -Verbindung in die der  $MnB$ -Verbindung über, sofern sie die gleiche Kristallstruktur besitzen. Diese Variation kann meistens im Sinne der Virtual Crystal Approximation (VCA) als in guter Näherung linear angenommen werden.  $Zn_{1-x}Mn_xSe$  ist eine Ausnahme von dieser Regel. Erst für größere Mangan-Konzentration (20-30%) wird eine lineare Abhängigkeit beobachtet. Für kleinere Mn-Konzentrationen (insbesondere  $x < 0.1$ ) tritt das sogenannte *Bowling* (Verbiegung) in der Abhängigkeit der Bandlücke von der Mn-Konzentration auf: Statt einer linearen Zunahme der Bandlückenenergie in  $Zn_{1-x}Mn_xSe$  von ZnSe nach MnSe nimmt für kleine  $x$  die Bandlückenenergie zunächst etwas ab und steigt für größere  $x$  wieder an, siehe Abbildung 6.13 (unten) zu den in Abschnitt 6.8.2 beschriebenen Photolumineszenzmessungen. Dies ist eine Folge der Austauschwechselwirkung zwischen sp- und d-Zuständen [2, 82, 73]. Der Effekt ist temperaturabhängig.

In Photolumineszenzspektren werden außer den üblichen exzitonischen, störstelleninduzierten und Band-Band-Übergängen in  $Zn_{1-x}Mn_xSe$  im Bereich um 2 eV auch Spin-Flip-Übergänge (auch als Intra-Mn-Übergänge bezeichnet) in den d-Orbitalen

der Mn-Ionen beobachtet. Es dominiert dabei der Übergang, in dem ein einzelner Spin innerhalb eines der d-Orbitale umklappt, wodurch sich der Gesamtspin von  $S = 5/2$  nach  $S = 3/2$  ändert. Im Kristallfeld spaltet dieses Niveau in vier Kristallfeldniveaus auf. Durch die  $\Delta S = 0$ -Auswahlregel und die Paritätsauswahlregeln sind diese Übergänge in isolierten Mn-Atomen zwar verboten, aber im Kristallfeld mit fehlender Inversionssymmetrie und mit Spin-Bahn-Kopplung sind diese Auswahlregeln nicht anwendbar.

#### 4.4 CdSe und ZnMgSe

Für Heterostrukturen sind die Materialien CdSe und ZnMgSe vor allem wegen ihrer Bandlücken interessant. Das Leitungsband und das Valenzband von CdSe liegen innerhalb der Bandlücke von ZnSe. Daher bildet ein CdSe-Film zwischen ZnSe-Schichten eine Heterostruktur vom Typ I – ein Quantenfilm, in dem Elektronen und Löcher in einer Raumrichtung (der Wachstumsrichtung) energetisch eingeschlossen sind (siehe Kapitel 5).

In ZnMgSe liegt der umgekehrte Fall vor: Leitungsband und Valenzband von ZnSe liegen innerhalb der Bandlücke von ZnMgSe. Daher bilden ZnMgSe-Filme energetische Tunnelbarrieren für Elektronen und Löcher.

# Kapitel 5

## Heterostrukturen

### 5.1 Quantenfilmstrukturen

In quasizweidimensionalen Halbleitern sind die Wellenfunktionen von freien Elektronen und/oder Löchern auf die freie Bewegung in einer Ebene eingeschränkt. Dies wird realisiert durch Heterostrukturen, in denen mehrere Halbleiterschichten mit unterschiedlicher Energielücke aufeinanderfolgen. In einem Quantenfilm mit einer typischen Dicke von wenigen Nanometern bilden sich infolge des Einschlusses (confinement) der Ladungsträger quantisierte Zustände in Wachstumsrichtung aus. Die wichtigsten Möglichkeiten der Bandlücken Anpassung sind in Abb. 5.1 vorgestellt: In Typ-II-Strukturen liegen das Valenz- und das Leitungsbandextremum in verschiedenen Materialien, während sie im Fall von Typ-I-Strukturen im selben Material liegen [86]. Bild 5.1 (unten rechts) zeigt die relativen Bandlückenpositionen von breitlückigen II-VI-Halbleitern [87, 88, 89].

Folgen mehrere Quantenfilmstrukturen periodisch aufeinander, so spricht man von Mehrfachquantentrögen (multiple quantum well, MQW), sofern die Tunnelwahrscheinlichkeit zwischen den quantisierten Zuständen in den einzelnen Quantenfilmen vernachlässigbar ist. Wenn der Überlapp der Wellenfunktionen merklich wird, spricht man von Übergittern (superlattice, SL). Abbildung 5.1 (unten links) stellt die Änderung der elektronischen Zustandsdichte durch verschiedene Möglichkeiten der Reduktion der Dimensionalität schematisch dar: Ausgehend von der Wurzelfunktion des Volumenhalbleiters (3D) erhält man in effektiver Massennäherung ( $m^*$  wird als konstant angenähert) im Quantenfilm oder MQW (2D) eine Stufenfunktion, in einem Quantendraht (1D) eine Folge von reziproken Wurzelfunktionen und in Quantenpunkten (0D, Einschluß in allen drei Raumrichtungen) eine Folge von Deltafunktionen [90]. Übergitter stellen eine Zwischenstufe zwischen dem Volumenhalbleiter und dem Quantenfilm dar.

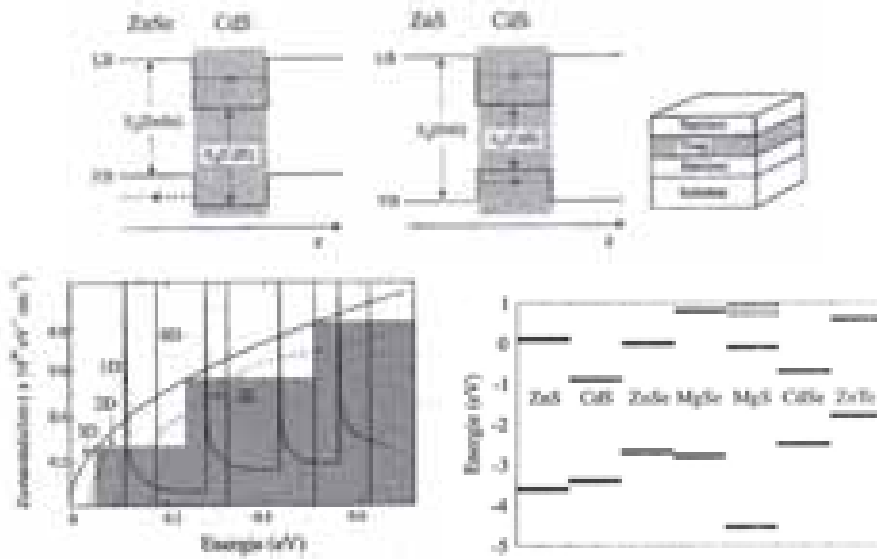


Abbildung 5.1: Oben: Halbleiter-Heterostrukturen (links eine Typ II-, rechts eine Typ I-Quantentrogstruktur). Die z-Achse entspricht der Wachstumsrichtung. Unten links: Elektronische Zustandsdichte für verschiedene Grade des Confinements [91]. Unten rechts: Relative Bandlückenpositionen von breitlückigen II-VI-Halbleitern

Für die Berechnung der Bandstruktur um Hochsymmetriepunkte der Brillouin-Zone und der quantisierten Zustände in Quantenfilmstrukturen wird die Effektivmassennäherung auf der Basis der  $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Methode verwendet [92]. Diese kann aus der Einteilchen-Schrödingergleichung abgeleitet werden. Dabei ist es zur Interpretation optischer Spektren (die Impulsänderung ist dabei viel kleiner als der Rand der Brillouinzone:  $|\vec{k}| \ll 2\pi/a_0$ ) ausreichend, einen engen Bereich um den  $\Gamma$ -Punkt ( $\vec{k} = 0$ ) zu betrachten. Mit der Bloch-Entwicklung der Wellenfunktion  $\psi_{n\vec{k}}$  nach Funktionen  $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ , die eine Gitterperiodizität widerspiegeln ( $\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ ) ergibt sich für die Bewegung eines Teilchens die Eigenwertgleichung:

$$\left( \frac{p^2}{2m} + \frac{\hbar \vec{k} \cdot \vec{p}}{m} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V \right) u_{n\vec{k}} = E_{n\vec{k}} u_{n\vec{k}} \quad (5.1)$$

Am  $\Gamma$ -Punkt folgt daraus:

$$\left( \frac{p^2}{2m} + V \right) u_{n0} = E_{n0} u_{n0} \quad (5.2)$$

Ist die Lösung dieser Gleichung bekannt, dann können die Terme  $\hbar \vec{k} \cdot \vec{p}/m$  und  $\hbar^2 k^2/2m$  störungstheoretisch behandelt werden.

Für das Leitungsband erhält man die Dispersion

$$E_c(\vec{k}) = E_G + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} + E_{\text{Quantisierung}} \quad (5.3)$$

(Die Quantisierungsenergie tritt in Systemen mit reduzierter Dimensionalität auf.) Dies entspricht formal einem freien Teilchen, das sich mit einer veränderten effektiven Masse  $m_e^*$  durch den Kristall bewegt – die Wechselwirkung des Elektrons mit dem Kristall ist bereits in dem Term  $m_e^*$  berücksichtigt. In kubischen Halbleitermaterialien ist die effektive Masse am  $\Gamma$ -Punkt in guter Näherung isotrop (andernfalls wird sie als invertierbare  $3 \times 3$ -Matrix behandelt). Das Ergebnis der Störungsrechnung zweiter Ordnung lautet:

$$\frac{1}{m_e^*} = \frac{1}{m_0} + \frac{2}{m_0^2} \sum_{n \neq c} \frac{P_{cn}^2}{E_c - E_n}. \quad (5.4)$$

$m_0$  ist die freie Elektronenmasse,  $P_{cn} = |\langle u_{c0} | \vec{k} \cdot \vec{p} | u_{n0} \rangle|$  sind die Interbandmatrixelemente für die Wechselwirkung des Leitungsbandes ( $c$ ) mit den übrigen Bändern ( $n$ ) mit der Energie  $E_n$ .

Wenn nur die Wechselwirkung zwischen dem untersten Leitungsband und dem obersten Valenzband ( $v$ ) berücksichtigt werden soll (der entsprechende Term dominiert, weil der Nenner  $E_c - E_n$  für ihn den kleinsten Wert annimmt), reduziert sich der Term auf:

$$\frac{1}{m_e^*} = \frac{1}{m_0} + \frac{2P_{cv}^2}{m_0^2 E_G} \quad (5.5)$$

Der Term  $2P_{cv}^2/m_0$  hat für die meisten IV-, III-V- und II-VI-Halbleiter annähernd den gleichen Wert  $\approx 20$  eV [93]. Damit reicht es zur Abschätzung der effektiven Masse von neuen Materialien aus, die Bandlückenenergie zu kennen.

Da das obere Valenzband vierfach entartet ist, muß die  $\vec{k} \cdot \vec{p}$ -Störungsrechnung entsprechend erweitert werden. Das split-off-Band wird nicht berücksichtigt, weil es energetisch stark abgesenkt ist. Luttinger und Kohn fanden den folgenden Luttinger-Hamiltonoperator für das Valenzband [94]:

$$H_v = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left[ (\gamma_1 + \frac{5}{2}\gamma_2)k^2 - 2\gamma_2(k_x^2 J_x^2 + \text{c.p.}) - 4\gamma_3(k_x k_y J_x J_y + \text{c.p.}) \right] \quad (5.6)$$

mit den Luttinger-Parametern  $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$  und  $ab := \frac{1}{2}(ab + ba)$ . Die Abkürzung c.p. bezeichnet die Versionen der vorangehenden Terme mit zyklisch permutierten Indizes. In der sphärischen Näherung ( $\gamma_2 = \gamma_3$ ) erhält man für die Dispersion des hh- (heavy hole) und lh-Bandes (light-hole):

$$E_{hh/lh} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{hh/lh}} \quad (5.7)$$

mit den schweren bzw. leichten Lochmassen:

$$m_{hh/lh} = \frac{m_0}{\gamma_1 \mp 2\gamma_2} \quad (5.8)$$

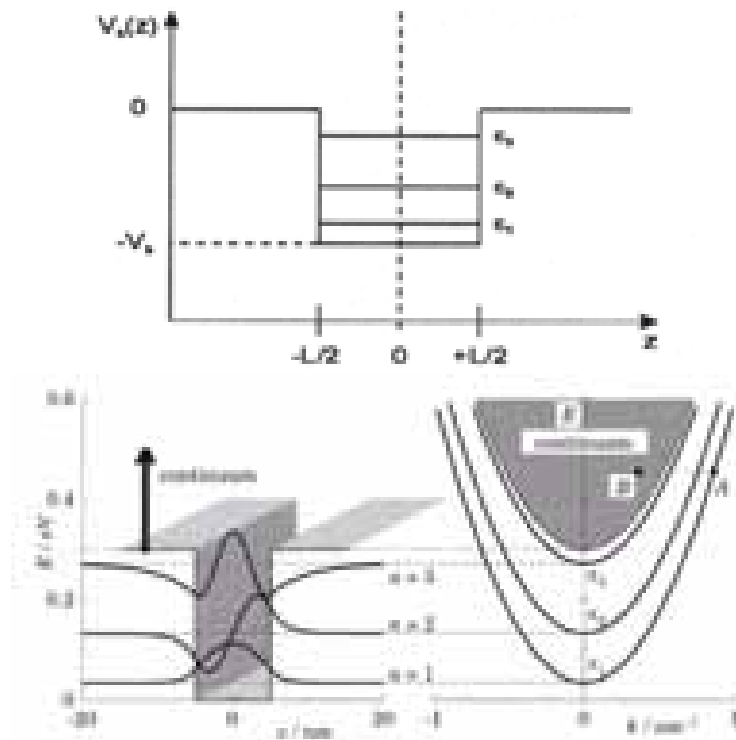


Abbildung 5.2: Oben: Räumlicher Verlauf des Topfpotentials in Wachstumsrichtung. Unten: Subbänder der Elektronen in einem Quantenfilm [91].

## 5.2 Elektronische Zustände in einem Potentialtopf endlicher Tiefe

Basis für die Berechnung der in Wachstumsrichtung quantisierten Zustände ist das Schrödingersche Eigenwertproblem

$$H = \frac{p_z^2}{2m^*} + V_b(z) \quad (5.9)$$

$V_b(z)$  spezifiziert den räumlichen Verlauf des Topfpotentials in Wachstumsrichtung (siehe Bild 5.2). Bei symmetrischen Koordinaten ist das Topfpotential eine gerade Funktion; also ist der Hamiltonoperator spiegelsymmetrisch. Die Eigenfunktion solcher spiegelsymmetrischer Operatoren sind entweder gerade oder ungerade. In der Ortsdarstellung lautet die Eigenwertgleichung

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2}{dz^2} + V_b(z) \right] \psi(z) = \epsilon \psi(z) \quad (5.10)$$

mit den Randbedingungen

$$\lim_{z \rightarrow \pm\infty} |\psi(z)| = 0 \quad (5.11)$$

$$\psi_w(\pm L/2) = \psi_b(\pm L/2) \quad (5.12)$$

$$\frac{1}{m_w^*} \frac{\partial \psi_w}{\partial z}(\pm L/2) = \frac{1}{m_b^*} \frac{\partial \psi_b}{\partial z}(\pm L/2) \quad (5.13)$$

Die Indizes  $w$  und  $b$  beziehen sich auf den Bereich im Innern des Potentialtopfs (well) und die Barriere (barrier). Man erhält die folgenden Lösungen im Potentialtopf:

$$\psi_w(z) = A \cos k_w z \text{ bzw. } A \sin k_w z \quad (5.14)$$

(die gerade bzw. ungerade Lösung), mit unterschiedlichen Werten für

$$k_w = \sqrt{\frac{2m_w^*}{\hbar^2}(\epsilon + V_b)} \quad (5.15)$$

und in der Barriere:

$$\psi_b(z) = B e^{-\kappa_b(|z|-L/2)} \text{ bzw. } \text{sgn}(z) \cdot B e^{-\kappa_b(|z|-L/2)} \quad (5.16)$$

für die gerade bzw. ungerade Lösung, mit unterschiedlichen Werten für

$$\kappa_b = \sqrt{\frac{2m_w^*}{\hbar^2}(-\epsilon)} \quad (5.17)$$

Die  $\epsilon$ -Werte stimmen für die beiden Teile der geraden bzw. ungeraden Lösung überein.

Die Randbedingungen führen nun auf die folgenden impliziten Gleichungen für die Energieniveaus  $\epsilon_i$  für Zustände gerader und ungerader Wellenfunktion:

$$\frac{m_b^*}{m_w^*} k_w \tan k_w \frac{L}{2} = \kappa_b \quad \text{für gerade } \psi(z) \quad (5.18)$$

$$\frac{m_b^*}{m_w^*} k_w \cot k_w \frac{L}{2} = -\kappa_b \quad \text{für ungerade } \psi(z) \quad (5.19)$$

Diese Gleichungen können numerisch gelöst werden. Um die Anzahl der gebundenen Zustände zu bestimmen, setze man als Grenzfall eines gerade nicht mehr gebundenen Zustands  $\epsilon_{n+1}$  an:

$$\epsilon_{n+1} = 0 \Leftrightarrow \kappa_b = 0 \Leftrightarrow k_w \frac{L}{2} = n \frac{\pi}{2}, \quad \text{mit } n = 0, 1, 2, \dots \quad (5.20)$$

Man erhält für die Anzahl der im Topf gebundenen Zustände:

$$n(L) = \left\lceil \sqrt{\frac{2m_w^* V_b L^2}{\pi^2 \hbar^2}} \right\rceil \quad (5.21)$$

Die Gesamtenergie, die auch die Beiträge der kinetischen Energie in den beiden Raumrichtungen der Ebene des Quantenfilms beinhaltet, lautet:

$$E = \epsilon_n + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_{w,\parallel}^*} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_{w,\parallel}^*} \quad (5.22)$$

Dies entspricht einem Subband für jede quantisierte Energie  $\epsilon_n$ , siehe Bild 5.2. Die effektive Masse  $m_{w,\parallel}^*$  in dieser Gleichung für die Bewegung parallel zum Quantenfilm unterscheidet sich im allgemeinen von der effektiven Masse  $m_w^*$  (siehe oben) für die Bewegung senkrecht zum Quantenfilm. Bei endlich tiefen Potentialtöpfen ist  $m_{w,\parallel}^*$  sogar verschieden für die einzelnen gebundenen Zustände.



## Kapitel 6

# Experimentelle Methoden und Ergebnisse des Probenwachstums

### 6.1 Präparation und Deoxidation von (001)-Substraten für das Schichtwachstum in der MBE

Für die Substrate des MBE-Wachstums wurden einseitig polierte undotierte und Si-dotierte 3-Zoll-Wafer des Materials GaAs mit der Orientierung (001) ( $\pm 0.5^\circ$ ) des Herstellers Wafer Technology verwendet. Dazu wurden die Wafer mit einem Diamantritzer in  $10 \times 10$  mm große Substratstücke aufgeteilt (Dicke der Wafer:  $625 \mu\text{m}$ ). Da sich bei der Lagerung ein amorphes Oxid auf der Substratoberfläche bildet, muß dieses Oxid vor dem Wachstum durch chemisches Ätzen weitgehend entfernt werden. Die Ätzlösung besteht aus 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  : 2 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  : 5 ml  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Unter dem Abzug und mit Schutzbrille wird das Substratstück mit einer Teflonpinzette eine Minute lang kreisend in der Ätzlösung bewegt, um die Flüssigkeit an der Substratoberfläche ständig gleichmäßig auszutauschen. Diese Ätzlösung entfernt das vorhandene Oxid und entfernt dabei zusätzlich mehr als  $1 \mu\text{m}$  Material von der GaAs-Oberfläche. Diese Ätzmethode eignet sich also nicht für die Präparation von lithographisch vorkonstruierten Proben, denn diese Strukturen würden dabei zerstört.

Im Anschluß an diesen Ätzzvorgang wird das Substratstück in mehreren Wassergläsern gespült und beide Seiten des Substratstücks mit einem hochreinen Stickstoffstrahl (die Stickstoffpistole muß ölfrei sein) vorsichtig und schnell trockengeblasen. Auf dem Probenhalter befestigt wird das Substrat schließlich in das MBE-System eingeschleust. Der Probenhalter wird zuvor mit einer Brom-Methanol-Lösung (5 ml Brom in 200 ml Methanol, Spülung in mehreren Methanolläsern) von der II-VI-Epitaxieschicht der letzten Probe befreit und auf einer Heizplatte getrocknet.

In die Wachstumskammer eingeschleust wird das Restoxid, das sich während des Ätzzvorgangs gebildet hat bei einer tatsächlichen Substrattemperatur von  $\approx 580^\circ\text{C}$  (angezeigt  $769^\circ\text{C}$ ) thermisch desorbiert. Das RHEED-Bild, das vor der thermischen

Desorption recht verschwommen ist, wird nach 5 Minuten sehr klar, und sobald im Azimut [110] die  $(2 \times 4)$ -GaAs-Rekonstruktion zu sehen ist (siehe Bild 3.4), wird die thermische Desorption abgebrochen, indem das Substrat auf **Wachstumstemperatur** – angezeigte  $405^\circ\text{C}$ , tatsächliche  $280^\circ\text{C}$  – gebracht wird. Ein Wachstumsstart auf Ga-reicher Oberfläche kann zur Bildung von störendem  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  an der ZnSe/GaAs-Grenzfläche führen und die Schichtqualität beeinträchtigen [95, 96]. Ohno et al. [97] vermuten, daß die GaAs-Oberflächenrekonstruktion eine wichtige Rolle bei der Erzeugung von Stapefehlern spielt. Colli et al. [98] schlugen vor, daß die Anwesenheit einer As-armen (Zn,Ga)As-Monolage zu geringen Stapelfehlerdichten führt. Daher wird die Probe während des Abkühlungsvorgangs bereits einem Zn-Fluß ausgesetzt (sofern eine ZnSe-,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ -,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ -Schicht etc. als erstes auf der Probe wachsen soll).

Nach 10 Minuten Wartezeit zum automatischen Einregeln der Wachstumstemperatur wird das Wachstum mit Öffnen des Se-Shutters gestartet. Da der Zink-Fluß vor dem Se-Fluß kommt, wird ein zinkreicher Wachstumstart in der ersten Monolage garantiert.

## 6.2 Präparation und Deoxidation von (111)-Substraten und vorstrukturierte Proben

Auch (111)-Substrate lassen sich bei einer Dicke von unter  $500\ \mu\text{m}$  mit dem Diamantritzer überraschend gut in quadratische Stücke teilen.

Für (111)-Substrate wurde die folgende Ätzlösung verwendet:  $5\ \text{ml H}_2\text{O} : 5\ \text{ml H}_2\text{O}_2 : 25\ \text{ml H}_2\text{SO}_4$ . Dabei ist es unerlässlich, unter dem laufenden Abzug mit Schutzbrille und Schutzkittel zu arbeiten. Die Bestandteile sollten in dieser Reihenfolge zugegeben werden, und im letzten Schritt sollte die Schwefelsäure wegen der starken Wärmeentwicklung sehr langsam zugemischt werden.

Das Substrat wird dann eine Minute lang in der leicht viskosen Ätzlösung kreisend bewegt. Diese Ätzlösung führt bei (111)-Substraten zu einer besseren Wachstumsqualität als die Lösung in Abschnitt 6.1. Auch hier ist die Ätzrate hoch, und außer dem Oxid wird an der Oberfläche ebenfalls eine Schicht GaAs abgeätzt. Bei beidseitig polierten (111)-Substraten bleibt die für das epitaktische Wachstum von II-VI-Halbleitern vorzugsweise verwendete (111)B-Seite des Substrates nach dem Ätzen blank, während die Rückseite fleckig wird.

Zur Entfernung des Oxids auf vorstrukturierten Proben wird konzentrierte Schwefelsäure verwendet, bei einer Ätzdauer von ebenfalls 1 Minute. Diese Ätzlösung vermeidet das weitere Abtragen von GaAs-Material im Gegensatz zur Ätzlösung in Abschnitt 6.1.

Der Säureabfall muß wegen der Wärmeentwicklung langsam verdünnt werden und darf erst danach in den Abfallbehälter gekippt werden.

### 6.3 Präparation von Proben, auf die bereits eine III-V-Schichtfolge aufgewachsen wurde

Um das Oxidieren von Proben, auf die eine Schichtfolge von III-V-Halbleitermaterialien in einer anderen MBE-Wachstumskammer aufgewachsen wurde, zu vermeiden, wurde nach dem Wachstum in der III-V-Kammer auf die Probe eine **As-Schutzschicht** aufgedampft. Dabei beträgt die Substrattemperatur etwa 50-100 °C und der Strahläquivalentdruck BEP etwa  $2 \times 10^{-5}$  Torr. Der As-Shutter wird etwa 10 Sekunden lang geöffnet [99].

Eine solche Probe wird keiner Ätzbehandlung unterzogen. Staubkörner auf der Probe müssen mit staubgefiltertem Stickstoff bei schwachem Druck abgeblasen werden. Die Erfahrung zeigt, daß das keinen Schaden an der As-Deckschicht anrichtet. Anschließend wird die Probe eingeschleust. In der Kammer wird sie dann in einer langsam ansteigenden Temperaturrampe von den angezeigten 405 °C (tatsächliche Substrattemperatur 280 °C) auf 560 °C (tatsächlich 395 °C) erhitzt. Dabei wird das RHEED-Bild beobachtet, das zu Beginn meist nur aus einem verschwommenen Mittelstreak besteht und mit steigender Temperatur klarer wird. Oberhalb von angezeigten 500 °C beginnt man schon die anderen Streaks zu sehen, und bei 560 °C angelangt ist schon nach einer Minute Wartezeit wird die (2 x 4)-Rekonstruktion der deoxidierten (001)-GaAs-Oberfläche erkennbar. Die Temperatur wird dann schnell abgesenkt auf die Wachstumstemperatur – angezeigte 405 °C, tatsächliche 280 °C. Dabei wird der Zn-Shutter geöffnet. Der Zn-Shutter bleibt dann geöffnet, während man 10 Minuten lang auf das Einpendeln der Wachstumstemperatur wartet. Der Wachstumsstart erfolgt dann wie in Abschnitt 6.1 beschrieben.

### 6.4 Flüsse der Effusionszellen

Für das Wachstum der  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ -Probenserie wurden folgende Materialflüsse aus den Effusionszellen gewählt:

- Zn:  $2.2 \times 10^{-7}$  mbar (BEP, zur Bedeutung des Begriffs BEP siehe Abschnitt 2.4)
- Se:  $9.5 \times 10^{-7}$  mbar (BEP)
- Mn: Flüsse von 0 (für ZnSe) bis  $8 \times 10^{-8}$  mbar (BEP)

Der Zusammenhang zwischen dem Manganfluß und der Mangan-Konzentration  $x$  in den daraus resultierenden  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ -Proben ist in Abbildung 6.1 zu sehen. Die Mangan-Konzentrationen wurden dabei nach den in Abschnitt 6.5 beschriebenen Methoden bestimmt. Das BEP-Verhältnis zwischen Zn+Mn einerseits und Se andererseits bewegt sich etwa im Bereich von 1:4, was sich bereits in früheren Arbeiten unserer Arbeitsgruppe bewährt hat [11]. Dabei wächst die Schicht mit

leichtem Se-Überschuß, was daran erkennbar ist, daß die RHEED-Streifen der Se- $(2 \times 1)$ -Rekonstruktion etwas deutlicher zu sehen sind als die RHEED-Streifen der Zn- $(2 \times 2)$ -Rekonstruktion (siehe zur Erklärung Abschnitt 3.2.3).

Für das MnSe-Wachstum wurde ein Mn-Fluß von  $5.7 \times 10^{-8}$  mbar (BEP) gewählt, bei gleichem Se-Fluß wie in den  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ -Serien. Siehe dazu die Untersuchung in Abschnitt 7.1.

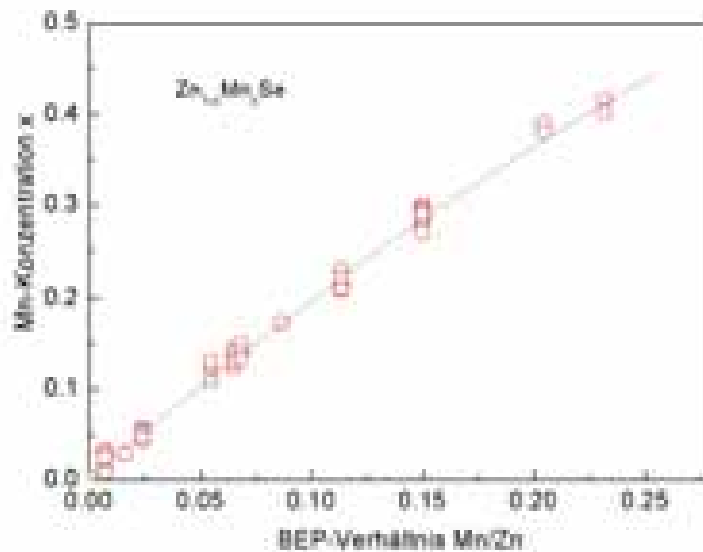


Abbildung 6.1: Zusammenhang zwischen dem Flußverhältnis Mn/Zn und dem Mangangehalt  $x$  in der resultierenden  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ -Probe.

Um CdSe-Schichten herzustellen, wird die Probe gleichzeitig einem Se-Fluß aus einer Se-Elementquelle und einem  $(2\text{Cd} + \text{S}_2)$ -Fluß aus einer CdS-Verbindungsquelle mit folgenden Flüssen ausgesetzt.

- CdS:  $2.0 \times 10^{-7}$  mbar (BEP)
- Se:  $9.5 \times 10^{-7}$  mbar (BEP)

Es zeigt sich [100, 101, 102], daß bei der gewählten Wachstumstemperatur  $280^\circ\text{C}$  die Schwefelatome auf der Probenoberfläche bis auf einen kleinen Rest sehr rasch wieder abdampfen und beim Wachstum vorrangig Se eingebaut wird, so daß eine CdSe-Schicht (genauer: CdSe:S) entstehen kann.

Flüsse für die  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ -Probenserie:

- Zn:  $2.2 \times 10^{-7}$  mbar (BEP)
- Se:  $9.5 \times 10^{-7}$  mbar (BEP)

- Mg: Flüsse von 0 bis  $3.0 \times 10^{-8}$  mbar (BEP)

Die Magnesium-Konzentrationen wurden ebenfalls nach den in Abschnitt 6.5 beschriebenen Methoden bestimmt.

Zur *Dotierung* wurde die Dotierungszelle  $\text{ZnCl}_2$  im Temperaturbereich von 170 bis  $225^\circ\text{C}$  verwendet. Da der Fluß aus dieser Effusionszelle sehr gering ist (maximal  $3 \times 10^{-9}$  mbar (BEP), in der Nähe des Hintergrunddrucks), läßt er sich nicht zuverlässig mit der Flußmeßröhre bestimmen. Chor-Atome aus der Verbindung  $\text{ZnCl}_2$  werden beim Wachstum als Dotierungsatome in die Verbindungshalbleiter  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  und  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$  eingebaut. Die zusätzlich anfallenden Zn-Atome fallen im Vergleich zum gleichzeitig einfallenden Fluß aus der Zn-Effusionszelle nicht ins Gewicht.

Da die MBE-Anlage für jedes Material nur über eine Zelle verfügt, wurden die verschiedenen Flüsse so gewählt, daß die gleichen Flüsse für verschiedene herzustellende Verbindungshalbleiter verwendet werden konnten. Andernfalls wäre es notwendig gewesen, von einer Schicht zur nächsten eine Zelltemperatur zu ändern, mit einer entsprechend langen Wachstumspause, in der sich auf der Probenoberfläche Verunreinigungen hätten ansammeln können. Außerdem ist die Einstellung des Flusses über die Effusionszelltemperatur nicht exakt reproduzierbar möglich (vor jedem Wachstum muß die einzustellende Zelltemperatur überprüft werden, siehe Abschnitt 2.4).

Mangan und Magnesium haben bei der gewählten Wachstumstemperatur von  $280^\circ\text{C}$  einen deutlich höheren Haftkoeffizienten (siehe Abschnitt 2.7) als Zn. Auch ein sehr geringes BEP-Verhältnis zwischen Mn und Zn bzw. Mg und Zn resultiert schon in einer recht hohen Mn- bzw. Mg-Konzentration. Die Mn- und Mg-Flüsse müssen daher besonders genau gemessen und geeicht werden.

Die Wachstumstemperatur betrug für alle Proben  $280^\circ\text{C}$ . Typische Zelltemperaturen beim Wachstum von  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ , MnSe, CdS und CdSe:

- Zn:  $255^\circ\text{C}$
- Se:  $168^\circ\text{C}$
- Mn:  $800\text{-}940^\circ\text{C}$
- Mg:  $280\text{-}330^\circ\text{C}$
- CdS:  $610^\circ\text{C}$

## 6.5 Bestimmung der Komposition

Zur Bestimmung der Konzentrationen der Elemente in ternären Verbindungen wie  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  standen verschiedene Methoden zur Verfügung. Die EDX-Messungen wurden an einem kurzperiodischen ZnSe/MnSe-Übergitter mit bekanntem Monolagenverhältnis und daher bekannter durchschnittlicher Komposition geeicht (siehe die ausführliche Beschreibung in Abschnitt 7.1). Zur Kompositionsbestimmung wurden folgende Methoden verwendet:

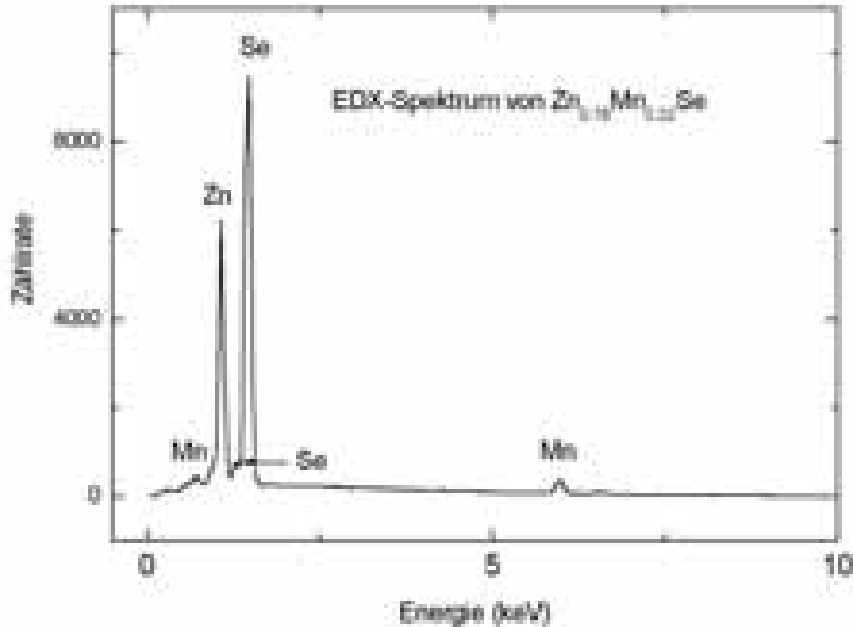
- Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) im Laboratorium für Elektronenmikroskopie (LEM), ausgeführt von P. Pfundstein in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Gerthsen
- Particle-induced X-ray emission (PIXE) und Rutherford backscattering (RBS) in Kollaboration mit D. Spemann, Universität Leipzig
- Röntgendiffraktometrie – nach Bestimmung der kompositionsabhängigen Gitterkonstante von  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ , siehe Abschnitt 6.6. I. Walther vom Kristall- und Materiallabor führte diese Messungen am Diffraktometer in der Gruppe von Prof. Dr. H. v. Löhneysen aus.
- Kennt man den Zusammenhang zwischen Wachstumsrate und Mangengehalt, dann kann man auch durch RHEED-Oszillationen (siehe die Abschnitte 3.3 und 7.1) den Mangengehalt bestimmen.

Die Methoden wurden zur Kompositionsbestimmung von  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  verwendet und lieferten im Rahmen der Meßgenauigkeit ( $\pm 2\%$  absolut) konsistente Ergebnisse.

### 6.5.1 Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX)

Bei der Methode der energiedispersiven Röntgenanalyse (Energy dispersive X-ray analysis, EDX) wird das Energiespektrum der von einem gebündelten Elektronenstrahl mit einer Beschleunigungsspannung von typischerweise 20 kV beim Auftreffen auf die Probe erzeugten Röntgenstrahlung aufgenommen. Der Elektronenstrahl dringt dabei etwa 500 nm tief in die Probe ein und wird innerhalb der Probe seitlich um etwa 500 nm gestreut, so daß die für die EDX-Messung zu messende Halbleiterschicht die genannte Größe und Dicke haben muß. Im Prinzip wird hier die Technik der Lumineszenzspektroskopie auf Röntgenstrahlung übertragen. Kernnahe Elektronen werden durch die genannte Anregungsmethode aus den inneren Schalen der Atome entfernt. Elektronen aus höheren Energieniveaus können in diese Schale übergehen und senden dabei Energie in Form von Röntgenphotonen aus. Die Energien dieser Röntgenphotonen sind für die Elemente charakteristisch, weil die Energieniveaus und ihre Differenzen von der Kernladungszahl abhängen. Die Energien der inneren Schalen werden kaum von der chemischen Bindung und dem Kristallgitter beeinflusst, und die Einflüsse (im Bereich von eV) auf die Schalen der Außenelektronen sind im Vergleich zu den hier vorliegenden Energiedifferenzen (im Bereich von keV) vernachlässigbar. Daher brauchen die erwarteten Spektren nur für Elemente, nicht für die möglichen Verbindungen tabelliert zu werden, und durch Vergleich des aktuellen Spektrums mit den tabellierten Spektren wird rechnergestützt die Häufigkeit der verschiedenen Atomsorten in der Probe bestimmt. Um quantitativ korrekte Ergebnisse zu erhalten, muß das Streuprofil der Elektronen in der Probe simuliert und berücksichtigt werden.

Die Röntgenstrahlen und ihre Energien werden mit einem Halbleiterdetektor, in dem sie Elektron-Loch-Paare erzeugen, registriert. Zur Energieauflösung kann auch

Abbildung 6.2: EDX-Analyse der  $\text{Zn}_{0.78}\text{Mn}_{0.22}\text{Se}$ -Probe BD67

ein Analysatorkristall verwendet werden. Diese Methode wird häufig in Rasterelektronenmikroskopen verwendet, weil ein gebündelter Elektronenstrahl ohnehin zur Verfügung steht.

Im EDX-Diagramm ist die Zählrate über die Energie aufgetragen, ein Beispiel ist in Abbildung 6.2 für eine  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ -Probe zu sehen.

### 6.5.2 Particle-induced X-ray emission (PIXE)

Die Methode der teilchenerzeugten Röntgenemission (particle-induced X-ray emission, PIXE) unterscheidet sich von der energiedispersiven Röntgenanalyse nur in der Anregungsmethode: Die Elektronen aus den kernnahen Schalen werden hier durch Ionenstrahlung entfernt.

### 6.5.3 Rutherford backscattering (RBS)

Bei der Rutherford-Rückstreuung (Rutherford backscattering, RBS) wird das berühmte Rutherfordexperiment von 1911, in dem Alphastrahlen an einer Goldfolie gestreut und die Streuintensität abhängig vom Streuwinkel gemessen wurde, mit hochenergetischen Ionenstrahlen (z.B. Alphateilchen  $\text{He}^{2+}$ ) an beliebigen ebenen Proben wiederholt. Da die Proben im allgemeinen nicht folienartig sind, können nur die rück-

gestreuten Ionen detektiert werden. Es genügt, den Detektor an einem Rückstreuwinkel nahe bei  $180^\circ$  zu plazieren und die rückgestreuten Ionen energieaufgelöst zu detektieren, denn der Energieverlust des Ions bei der Rückstreuung hängt vom Impulsübertrag an das Probenatom und damit vom Massenverhältnis zwischen Ion und Probenatom ab. Auf diese Weise kann die chemische Zusammensetzung der Probe aus dem vom Detektor aufgenommenen Energiespektrum bestimmt werden.

## 6.6 Röntgendiffraktometrie

Zur Charakterisierung von epitaktisch abgeschiedenen Schichten und zur Bestimmung der Gitterkonstanten wird häufig die Röntgendiffraktometrie (X-ray diffraction, XRD) verwendet. Röntgenstrahlen dringen aufgrund der geringen Wechselwirkung mit den Elektronen der Atomhüllen der Kristallatome einige mm tief in die Probe ein; daher erhält man Aufschluß über die Struktur des Volumenmaterials, ohne die Probe zu zerstören. Monochromatische Röntgenstrahlung wird am Kristallgitter gebeugt; abhängig von den Netzebenenabständen  $d(hkl)$  ergeben sich Interferenzmaxima (Braggreflexe), siehe dazu Abbildung 6.3. Im kubischen Gitter gilt [43] die Bragg-Bedingung:

$$2 d(hkl) \sin \theta_{hkl} = \lambda \quad (6.1)$$

$$d(hkl) = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (6.2)$$

mit

- $h, k, l$  = Miller-Indizes einer Netzebenenschar
- $a$  = Gitterkonstante
- $\theta$  = Winkel zwischen Netzebenen und Einstrahlrichtung
- $\lambda$  = Wellenlänge der Röntgenstrahlung

Da die Netzebenenabstände materialabhängig sind, kann die Komposition (bei  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  der Mangan-gehalt, bei  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$  der Magnesiumgehalt) der Schicht anhand des Beugungswinkels bestimmt werden. Die gewählten Netzebenenabstände und somit auch die Braggreflexe sind von der Orientierung des Kristalls abhängig. Bei den sogenannten  $\theta - 2\theta$ -Scans mit nur einer Drehachse (typisch für Pulverdiffraktometer) wird die Intensitätsverteilung als Funktion des Beugungswinkels aufgenommen. Bei fester Position der Röntgenquelle wird die Probe um den Winkel  $\theta$  gedreht und der Detektor um den Winkel  $2\theta$  nachgeführt. Nur Beugungsreflexe von Netzebenen, die parallel zur Schichtoberfläche liegen, d.h. die (00l)-Reflexe von Netzebenenscharen parallel zur (001)-Oberfläche, werden registriert. Aufgrund von Auswahlregeln sind bei kubischen Gittern Reflexe mit gemischt geraden und ungeraden Millerindizes wie (001) und (003) ausgelöscht. Man wählt bei kubischem



Material daher wegen der hohen Intensitätsausbeute vorzugsweise den (004)-Reflex zur Materialcharakterisierung (siehe Abbildung 6.4).

In dem verwendeten Pulverdiffraktometer trifft die Strahlung der Cu-K $_{\alpha 1}$ - und Cu-K $_{\alpha 2}$ -Linien nach dem Durchgang durch den Sollerspalt (Blende) auf die Probe, die mit Plastillin auf einem Metallträger montiert wurde. Über einen Szintillationszähler wird die Zählrate der gebeugten Röntgenstrahlung ermittelt, nachdem aus ihr durch Bragg-Reflexion an einem vorgeschalteten Sekundärmonochromator mit Blende die ebenfalls auftretende Cu-K $_{\beta}$ -Strahlung herausgefiltert wurde. Die Justierung der Probe erfolgt über die Messung der bekannten Substratreflexe von GaAs.

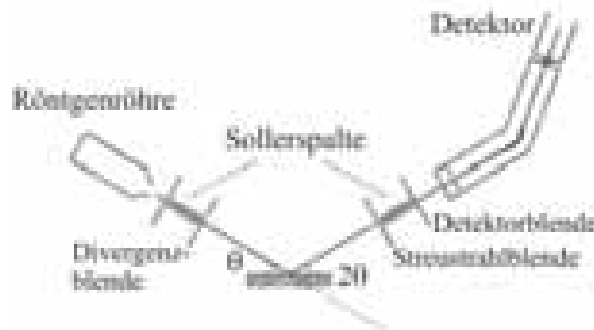


Abbildung 6.3: Prinzipskizze des verwendeten Röntgendiffraktometers.

Neben den Informationen über die Gitterkonstanten und die Zusammensetzung der Schichten gibt die Röntgenbeugung auch über die Periodizität von Übergittern Auskunft, denn aus der Bragg-Bedingung folgen weitere Interferenzmaxima durch den Aufbau von Übergittern aus Einzelschichten [103, 104].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Zn $_{1-x}$ Mn $_x$ Se-Probenserie hergestellt, um die Kompositionsabhängigkeit der Gitterkonstante des Zn $_{1-x}$ Mn $_x$ Se-Zinkblendegitters zu bestimmen (veröffentlicht in [105], siehe Abbildung 6.5). Beobachtet wurden symmetrische (00l)-Reflexionen und asymmetrische (111)-, (333)-, (331)- und (551)-Reflexionen. Die Messung der asymmetrischen Reflexe erfolgte durch K. Eichhorn, Institut für Kristallographie, an einem Diffraktometer mit zwei Drehachsen. Daraus konnten die verspannten Gitterparameter  $a_{\perp}$  entlang der Wachstumsrichtung und  $a_{\parallel}$  in der Wachstumsebene bestimmt werden. Für eine 700 nm dicke Zn $_{0,57}$ Mn $_{0,43}$ Se-Schicht, die eine signifikante Verspannung aufwies, ergab sich:  $a_{\perp} = 0.58097$  nm und  $a_{\parallel} = 0.57339$  nm. Die unverspannte Gitterkonstante  $a_0$ , die bei Schichten mit vernachlässigbarer Verspannung (etwa bei einer Schichtdicke von 3 - 4  $\mu$ m) beobachtet wird und mit einem  $\theta - 2\theta$ -Scan bestimmt werden kann, hängt nach der Elastizitätstheorie folgendermaßen mit den verspannten Gitterparametern zusammen

[106, 107, 108]:

$$a_0 = \left( a_{\perp} + 2 \frac{C_{12}}{C_{11}} a_{\parallel} \right) / \left( 1 + 2 \frac{C_{12}}{C_{11}} \right) \quad (6.3)$$

Wie nach dem Vegardschen Gesetz erwartet, steigt die Gitterkonstante in recht guter Näherung linear mit dem Mangengehalt an. (Siehe zur Erklärung die Bemerkung in Abschnitt 4.3.3 über die Bindungsabstände von Zn- und Se-Atomen und von Mn- und Se-Atomen.) Es ergibt sich ein extrapoliertes Wert von

$$a_0 = 0.590 \text{ nm} \quad (6.4)$$

für MnSe in Zinkblendestruktur.

Die Ergebnisse von Yoder-Short et al. [109] wurden dabei bestätigt, während die Ergebnisse von Kolodziejcki et al. [110] etwas höher liegen (siehe Abbildung 6.5).

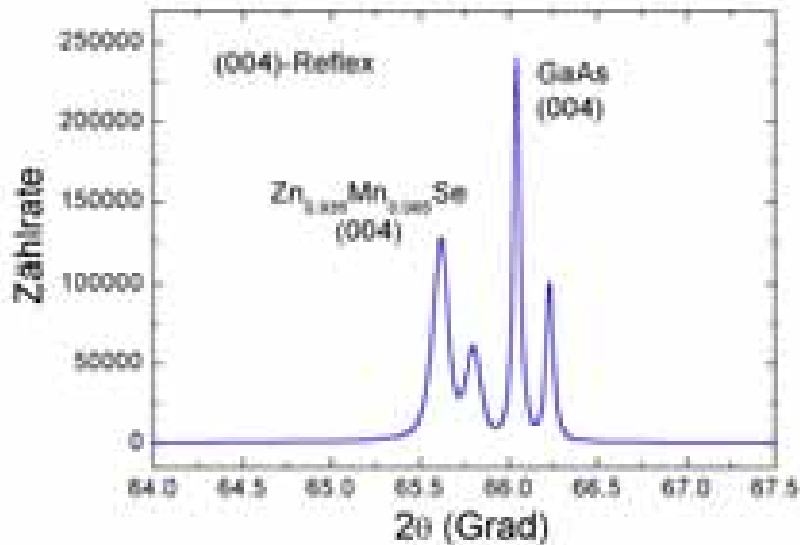


Abbildung 6.4: Scan der (004)-Reflexe von Epitaxieschicht und Substrat.

Ausgehend von diesem Ergebnis kann der Mangengehalt von  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ -Proben auch durch Röntgendiffraktometrie in einem weniger aufwendigen  $\theta - 2\theta$ -Scan (siehe Abbildung 6.4) bestimmt werden. Ähnlich wird bei der Kompositionsbestimmung von  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ -Proben verfahren.

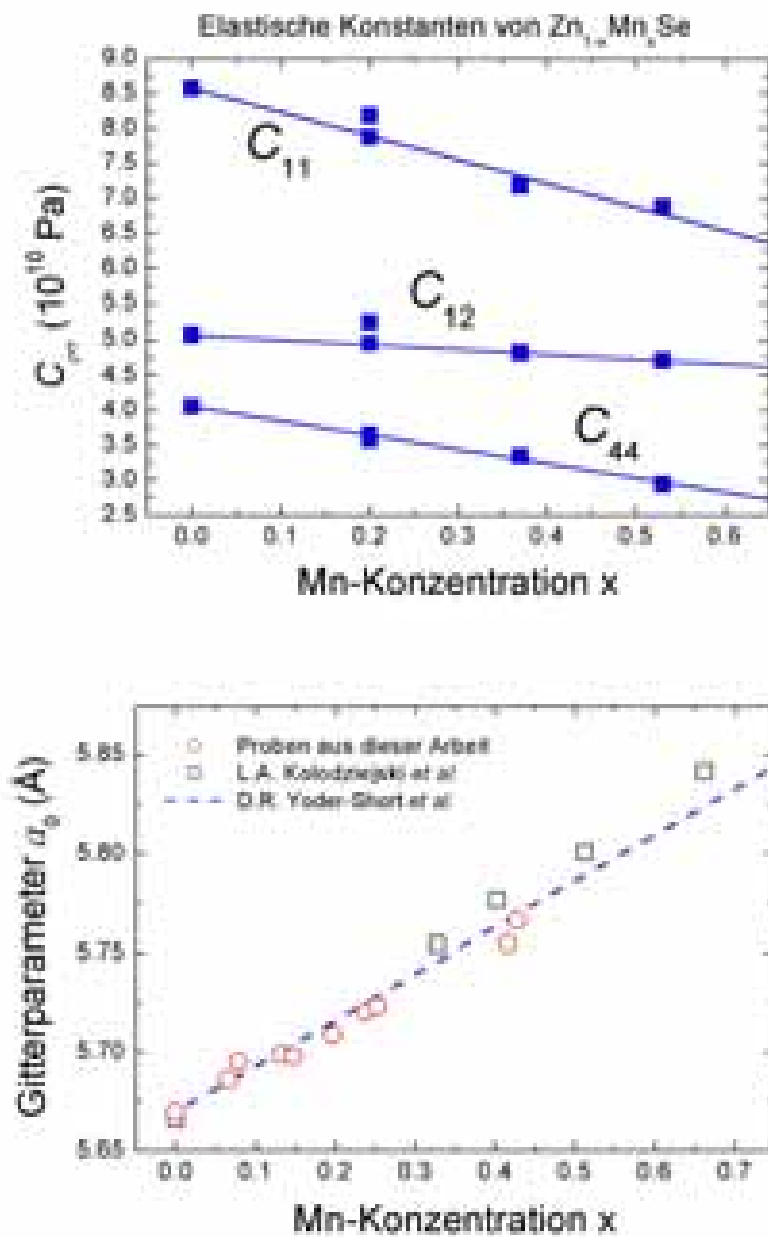


Abbildung 6.5: Links Elastische Konstanten, rechts Gitterkonstante von  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  als Funktion der Mangengehaltes  $x$ , veröffentlicht in [105].

## 6.7 Bestimmung der Probendicken und Wachstumsraten

Die Probendicke kann auf verschiedene Arten bestimmt werden: In einem **Profilometer** wird die Dicke durch mechanisches Abtasten bestimmt. Dazu fährt eine leicht abgestumpfte Spitze sanft über die Probe hinweg, ohne sie zu zerkratzen und mißt die Höhenunterschiede. Da die Probe während des Wachstums im Probenhalter von Metallplättchen gehalten wird, gibt es stets kleine unbewachsene Ecken am Rand der Probe. Dort kann das Profilometer den Höhenunterschied messen. Leider ist wegen der Berührung der Metallplättchen an dieser Stelle die Substrattemperatur deutlich verschieden vom Zentrum der Probe, so daß auch die Wachstumsrate an dieser Stelle nicht die gleiche ist. Über die Dicke der Probe kann also nur eine ungefähre Aussage gemacht werden.

Im **Rasterelektronenmikroskop** (SEM) kann man eine geteilte Probe im Profil anschauen und die Dicke in einer Aufnahme durch Vergleich mit dem Maßstab messen. In der Regel sind in elektronenmikroskopischen Aufnahmen die einzelnen Schichten gut voneinander unterscheidbar. Leider muß für dieses Verfahren die Probe geteilt werden.

Auch mit **Transmissionselektronenmikroskopie** ist eine ähnliche Messung der Dicke dünner Schichten möglich. In Abbildung 6.6 (für  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ ) und 6.9 (für  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ ) sind solche TEM-Untersuchungen dargestellt. Ein Stapel von Schichten mit verschiedenen Mangan- bzw. Magnesiumgehalten wurde epitaktisch hergestellt und transmissionselektronenmikroskopisch untersucht. Um die Grenzflächen deutlich sichtbar zu machen, wurden zwischen zwei solcher Schichten jeweils drei Monolagen MnSe aufgewachsen. Im Elektronenmikroskop kann auch die Zunahme von Gitterfehlern in den Schichten mit steigendem Mangan- bzw. Magnesiumgehalt beobachtet werden. Im Fall von ZnMgSe fällt auf, daß die obersten beiden Schichten völlig oxidiert sind und daher amorphen Charakter haben. Solche Schichten mit Magnesiumgehalten von über 30% sind jedoch für die Anwendungen aufgrund ihrer Zinkblende-Phaseninstabilität und der Gitterfehlpassung weniger wichtig.

Durch Aufnahme des **Reflexionsspektrums** kann bei bekannter Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindex ebenfalls die Dicke der Probe bestimmt werden. In Abbildung 6.7 ist ein solches Spektrum dargestellt. Die Fabry-Perot-Extrema (Maxima und Minima) im Spektrum (im Bereich weit unter der Absorptionskante), die aus der Interferenz bei der Vielfachreflexion an der Oberfläche der Schicht und der Grenzfläche zum GaAs-Substrat entstehen, entsprechen bei senkrechtem Lichteinfall folgendem Kriterium für konstruktive oder destruktive Interferenz:

$$n(\lambda) \cdot 2d = N \times \frac{\lambda}{2} \quad (6.5)$$

( $n$  = Brechungsindex,  $d$  = Probendicke,  $N$  = Ordnung des Maximums,  $\lambda$  = Lichtwellenlänge). Trägt man nun die Ordnung  $N$  über  $4n/\lambda$  auf, so findet man nach linearer Regression die Dicke  $d$  als Steigung der Lösungskurve.

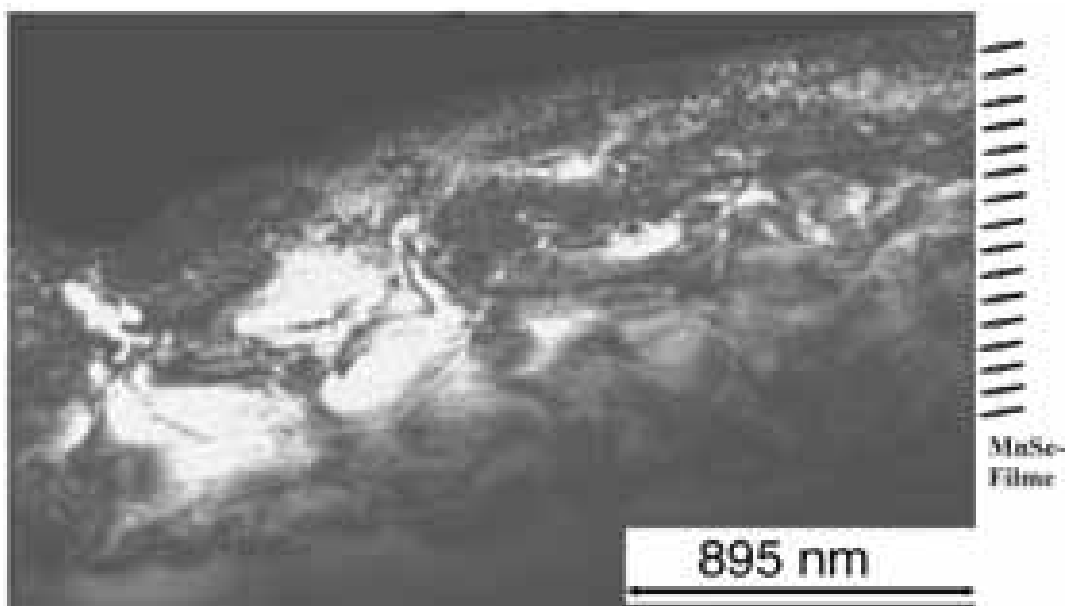


Abbildung 6.6: TEM-Untersuchung einer Folge von  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ -Schichten, die durch im TEM sichtbare, 3 Monolagen dicke MnSe-Filme getrennt sind (durch Pfeile angedeutet).

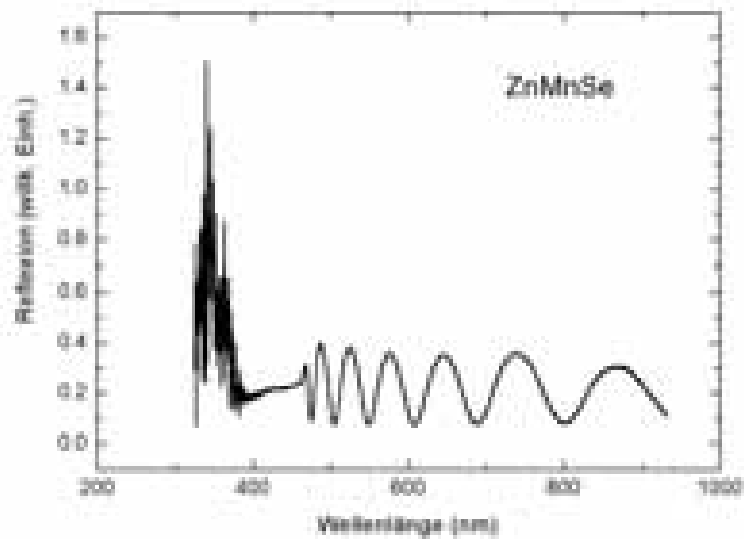


Abbildung 6.7: Reflektivität einer 887 nm dicken  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ -Probe bei Raumtemperatur

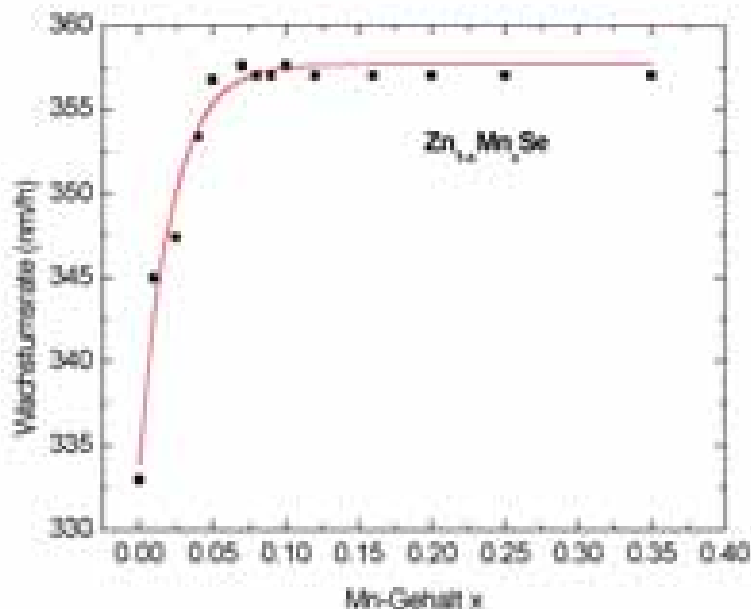


Abbildung 6.8: Wachstumsrate von  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  als Funktion des Mn-Gehaltes  $x$ , bestimmt aus Abbildung 6.6.

Die **Ergebnisse der Wachstumsratenbestimmung** für  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  und  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$  finden sich in den Abbildungen 6.8 und 6.10. Die Zunahme der Wachstumsrate beruht hauptsächlich auf der Zunahme des Gesamtflusses der Effusionszellen beim epitaktischen Wachstum (siehe Abschnitt 6.4). Der Fluß aus der Mn-Effusionszelle hat dabei wegen des größeren Haftkoeffizienten einen größeren Einfluß auf die Wachstumsrate als der Zn-Fluß. Oberhalb von einem Mangengehalt von etwa 7% sättigt die Wachstumsrate jedoch. Die Wachstumsrate wird auch im Bereich von 7-35% Mn nicht durch den Se-Fluß begrenzt, denn die Se-( $2 \times 1$ )-Oberflächenrekonstruktion kann auch hier noch gut beobachtet werden. Im Fall von  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$  wird eine solche Sättigung nicht beobachtet. Auch dies spricht gegen einen Se-Mangel beim Wachstum im Fall von  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  mit hohem Mangengehalt. Möglicherweise wird die  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ -Probe durch die sehr heiße Mn-Effusionszelle – typische Temperaturen liegen im Bereich 800-940 °C – so sehr aufgeheizt, daß die  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ -Wachstumsrate aus diesem Grund nicht weiter steigt. Im ansteigenden Bereich beider Wachstumsratenkurven gilt, daß ein um 5% höheres Angebot an Gruppe-II-Komponenten (Zn und Mn bzw. Zn und Mg) auch zu einer etwa 5% höheren Wachstumsrate führt, wie es bei einem Überangebot der Gruppe-VI-Komponente (Se) zu erwarten ist.

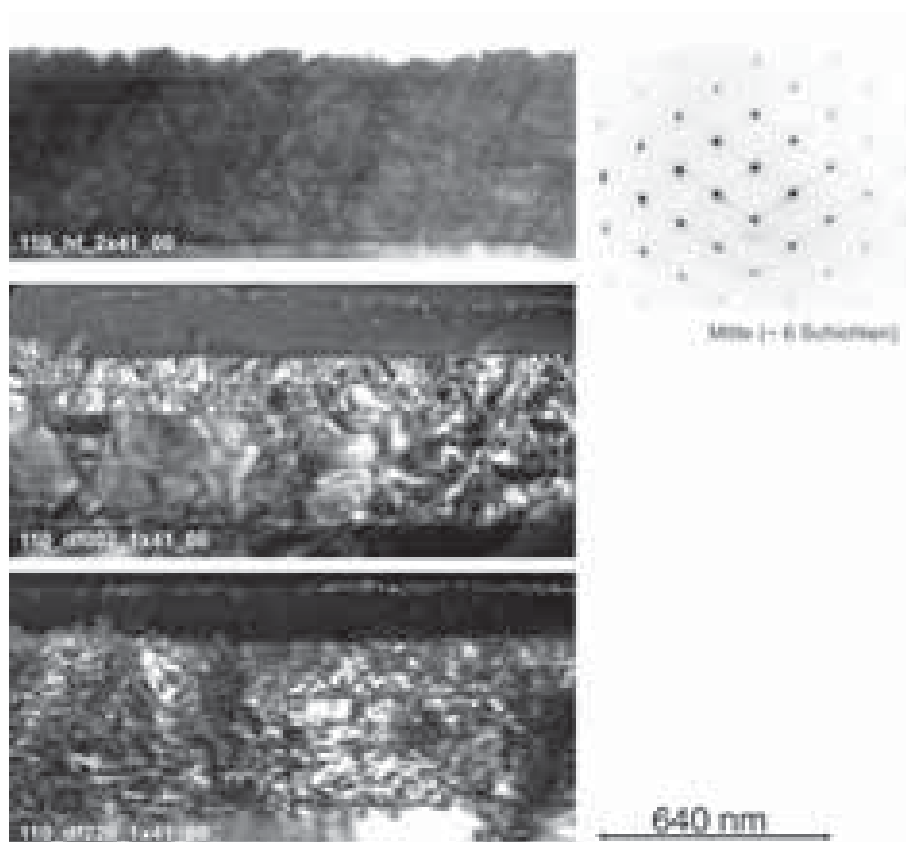


Abbildung 6.9: TEM-Untersuchung einer Folge von  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ -Schichten, die durch im TEM sichtbare, 3 Monolagen dicke MnSe-Filme getrennt sind an drei verschiedenen Stellen in der Probe. Die obersten beiden  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ -Schichten mit sehr hohem Magnesiumgehalt sind oxidiert und daher amorph.

## 6.8 Lumineszenz

Zur Charakterisierung von Halbleiterkristallen wird häufig die energetisch hochaufgelöste Lumineszenz bei tiefen Temperaturen genutzt. Dabei interessiert besonders die Linienbreite und energetische Lage der bandkantennahen Emissionen. Eingebaute Fremdatome werden anhand der für sie charakteristischen Emissionslinien identifiziert [111, 112, 113]. Die Photolumineszenzmessung erfordert keine spezielle Vorbereitung der zu untersuchenden Probe und verändert den Kristall nicht. In der Festkörperphysik gibt die Lumineszenz Auskunft über Bandlückenenergien, die Energien von Exzitonen (ein Exziton ist ein Paar aus einem Elektron und einem Loch, die durch das Coulombpotential (Bindungsenergie) aneinander gebunden sind und zusammen ein Quasiteilchen bilden, dem Energie und Impuls zugeordnet werden kann) und Energien von Störstellen. Zeitliche Änderungen können mit Hilfe der

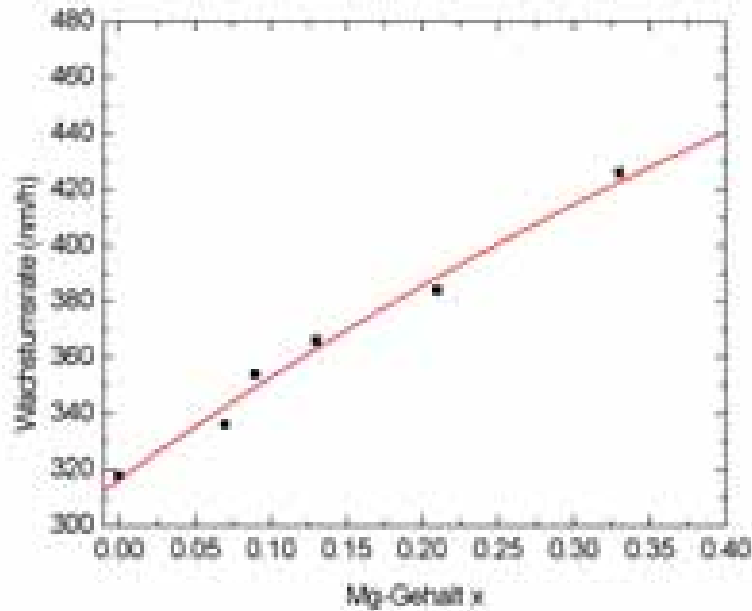


Abbildung 6.10: Wachstumsrate von  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$  als Funktion des Mg-Gehaltes  $x$ , bestimmt aus Abbildung 6.9.

zeitaufgelösten Spektroskopie beobachtet werden. Weitere Anwendungen findet die Emissionsspektroskopie in der Atom-, Molekül- und Kernphysik.

Die Rate der strahlenden Rekombination von Elektron-Loch-Paaren wächst mit der Erzeugungsrate von freien Ladungsträgern. Eine hohe Konzentration von Elektron-Loch-Paaren kann durch Ladungsträgerinjektion (Elektrolumineszenz), Elektronenstrahlanregung (Kathodolumineszenz) und optische Anregung (Photolumineszenz, PL) erzeugt werden.

Die in das Leitungsband angeregten freien Elektronen und die freien Löcher im Valenzband relaxieren sehr schnell und strahlungslos (über den Austausch von Schwingungsquanten des Gitters, also Phononen) in die Bandminima, wo sie die energetisch tiefsten Zustände besetzen. Von dort aus können sie über verschiedene Kanäle strahlend rekombinieren. Nichtstrahlende Rekombination ist ebenfalls über verschiedene Mechanismen wie Auger-Rekombination, Oberflächenrekombination und Rekombination über tief in der Bandlücke liegende Störniveaus möglich.

### 6.8.1 Kanäle für die strahlende Rekombination

Im wesentlichen über 5 Kanäle erfolgt die strahlende Rekombination bei einem Halbleiter mit direkter Bandlücke, wie in Bild 6.11 dargestellt.



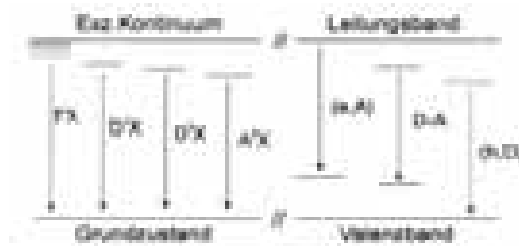


Abbildung 6.11: Kanäle für die strahlende Rekombination in Halbleitern

Ein **Band-Band-Übergang** ist die direkte Rekombination eines Elektrons aus dem Leitungsbandminimum mit einem Loch im Valenzbandmaximum und ergibt die Emission mit der kürzesten Wellenlänge, der Bandlückenenergie. Da die anderen Rekombinationskanäle wesentlich effektiver sind, ist dieser Übergang in der Photolumineszenz reiner Proben bei tiefen Temperaturen und gemäßigten Anregungsintensitäten nicht nachweisbar.

Die **Rekombination freier Exzitonen** (Abkürzung FX) ergibt Photonen mit einer Energie, die um die Exzitonenbindungsenergie  $E_{B,X}$  geringer ist als die Bandlückenenergie. Exzitoniche Linien in Photolumineszenzspektren sind in der Regel sehr schmal und intensiv.

Man bezeichnet diese beiden Rekombinationsmechanismen auch als **intrinsische Kanäle**, weil sie auch in einem idealen Kristall auftreten. In den Photolumineszenzspektren realer Halbleiterkristalle treten außerdem mit Störstellen verbundene Übergänge auf.

Bei der Bildung eines Komplexes aus einer Störstelle und einem Exziton bilden die **an eine Störstelle gebundenen Exzitonen** (Abkürzung  $I_2$  oder  $(D^0, X)$  für die Bindung an einen neutralen Donator,  $I_3$  oder  $(D^-, X)$  für die Bindung an einen negativ geladenen Donator,  $I_1$  oder  $(A^0, X)$  für die Bindung an einen neutralen Akzeptor) einen sehr wirkungsvollen Rekombinationkanal. Die Energie der emittierten Photonen ist um die Bindungsenergie  $E_{B,S}$  des Exzitons an die Störstelle niedriger als bei der Rekombination eines freien Exzitons. Die Absenkung der Energie hängt von der Ionisierungsenergie der betreffenden Störstelle ab und beträgt 5 bis 30% derselben (Haynes-Regel). Sowohl der Donator-Exziton-Komplex  $(D^0, X)$  als auch der Akzeptor-Exziton-Komplex  $(A^0, X)$  kann angeregte Zustände einnehmen, ebenso findet man sogenannte Zweielektronen- und Zweilochobergänge und Phononenrepliken der exzitoniche Linien. Phononenrepliken (Phononenwiederholer) sind die Emissionslinien von Rekombinationen, in denen zusätzlich (optische) Phononen emittiert werden. In ihnen ist die Energie der betrachteten Rekombination um die Energie eines oder mehrerer solcher Phononen vermindert.

**Band-Störstellenübergänge** (Abkürzung DV oder  $(D^0, h)$  für die Rekombination eines freien Lochs und eines Elektrons gebunden an einen Donator, CA oder  $(e, A^0)$  für die Rekombination eines freien Elektrons mit einem Loch gebunden an einen

Akzeptor) werden bei tiefen Temperaturen nur unter hohen Anregungsintensitäten beobachtet. Man versteht darunter den Übergang eines Elektrons direkt in einen Akzeptorzustand eines zuvor noch nicht ionisierten (also neutralen) Akzeptors oder die Abspaltung eines Elektrons von einem neutralen Donator direkt in ein Loch im Valenzband. Akzeptor bzw. Donator werden dabei ionisiert. Die Energie der emittierten Photonen ist die Bandlückenenergie, vermindert um die Ionisierungsenergie der Störstelle und vermehrt um die kinetische Energie der Ladungsträger vor der Rekombination.

In einem **Donator-Akzeptor-Paarübergang** (Abkürzung DAP oder  $(D^0, A^0)$ ) geht ein Elektron von einem neutralen Donator auf einen neutralen Akzeptor über, und beide Störstellen sind anschließend ionisiert. Die dabei freiwerdende Energie hängt von den Ionisierungsenergien und wegen des negativen Coulomb-Potentials zwischen den ionisierten Störstellen vom Abstand  $r$  der beiden Störstellen ab. Da die Störstellen sich auf definierten Gitterplätzen befinden, nimmt  $r$  diskrete Werte an, was unter günstigen Bedingungen bei nicht zu großem  $r$  im PL-Spektrum als Serie von scharfen Paarlinien erkennbar ist.

### 6.8.2 Lumineszenzuntersuchungen an $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$

Die Abbildungen 6.12 und 6.13 zeigen die Photolumineszenzspektren einiger Exemplare aus einer Serie von Proben mit steigendem Mangangehalt bei einer Temperatur von 10 K, beginnend mit ZnSe. Die Lumineszenzuntersuchungen wurden im Rahmen der Diplomarbeit von Pierre Baumann durchgeführt [114]. Neben der dominanten exzitonischen Photolumineszenz sind im ZnSe-Spektrum Peaks zu Phononenwiederholen und an Störstellen und Versetzungen gebundenen Exzitonen erkennbar. In den manganhaltigen Proben dominiert zunächst die exzitonische Photolumineszenz. Es handelt sich nicht um freie 1s-Exzitonenzustände, sondern eher um lokalisierte, durch Legierungsunordnung (Kompositionsfluktuationen) gebundene Exzitonenzustände, die wegen der zunehmenden inhomogenen Verbreiterung im Spektrum nicht mehr getrennt werden können. Gleichzeitig wird ein zunächst unscheinbarer, aber mit dem Mangangehalt deutlich anwachsender sehr breiter Peak zwischen Energien von 2 eV und 2,2 eV sichtbar, der auf Spin-Flip-Übergänge in den d-Orbitalen der Manganatome zurückzuführen ist. Dies kann dadurch belegt werden, daß seine energetische Lage sich nicht mit zunehmender Mangan-Konzentration ändert, während der exzitonische Peak sich energetisch aufgrund der Bandlückenänderung deutlich verschiebt. Bemerkenswert ist, daß der exzitonische Peak zunächst zu niedrigeren Energien wandert, bevor er sich wieder zu höheren Energien verschiebt – das sogenannte *Bowing* der Bandlückenenergie, dessen genauer Verlauf wegen des schwächeren Einflusses von Austauscheffekten bei höheren Temperaturen stark temperaturabhängig ist. Diese Verschiebung ist für die betrachtete Probenserie in Abbildung 6.13 (unten) aufgetragen. Viele andere manganhaltige Halbleiter weisen dieses Verhalten in weit schwächerem Maße auf, so daß sich bei ihnen die energetische Lage der exzitonischen Photolumineszenz in Abhängigkeit vom Mangangehalt in guter Näherung linear verschiebt [2].

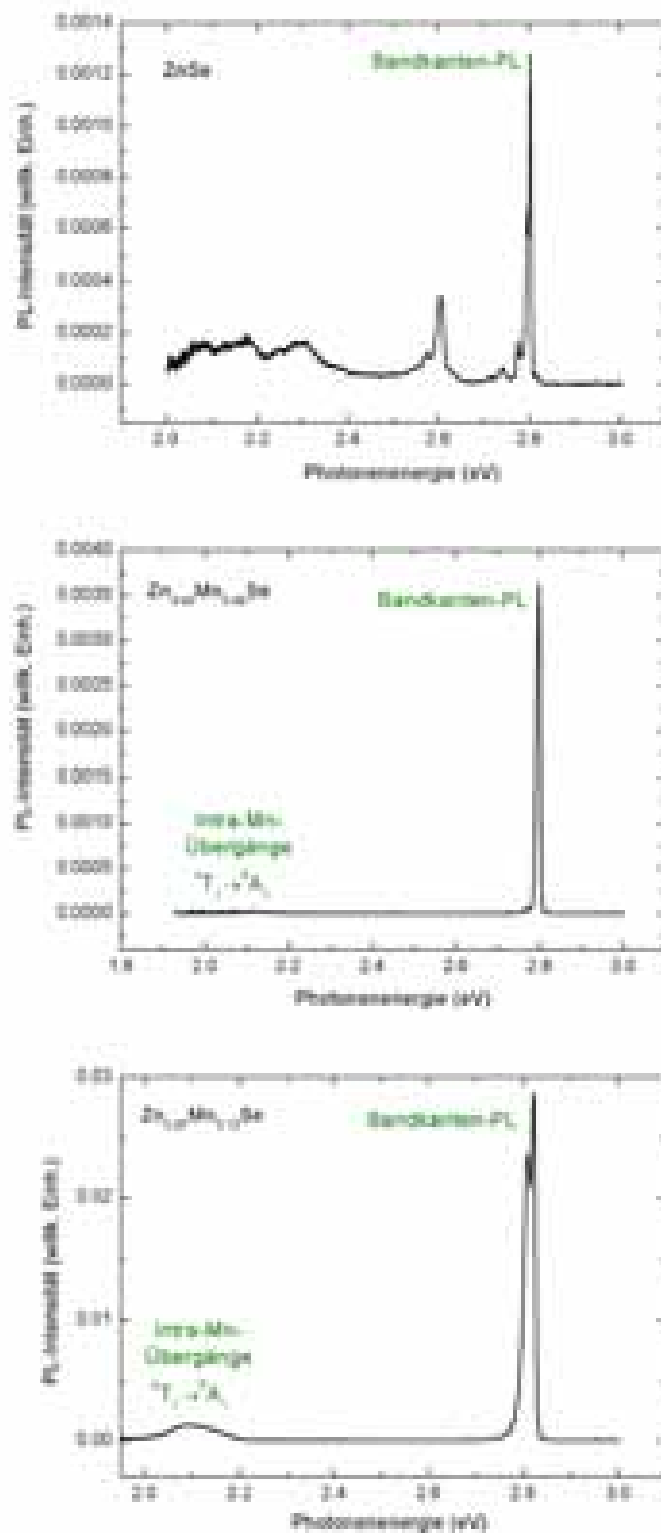


Abbildung 6.12: PL-Spektren (in fortlaufender Reihenfolge) einer ZnSe-Probe, der Zn<sub>0,92</sub>Mn<sub>0,08</sub>Se-Probe BD94 und der Zn<sub>0,87</sub>Mn<sub>0,13</sub>Se-Probe BD84 (jeweils bei 10 K und angeregt mit einem He-Cd-Laser, Wellenlänge 325 nm) [114].

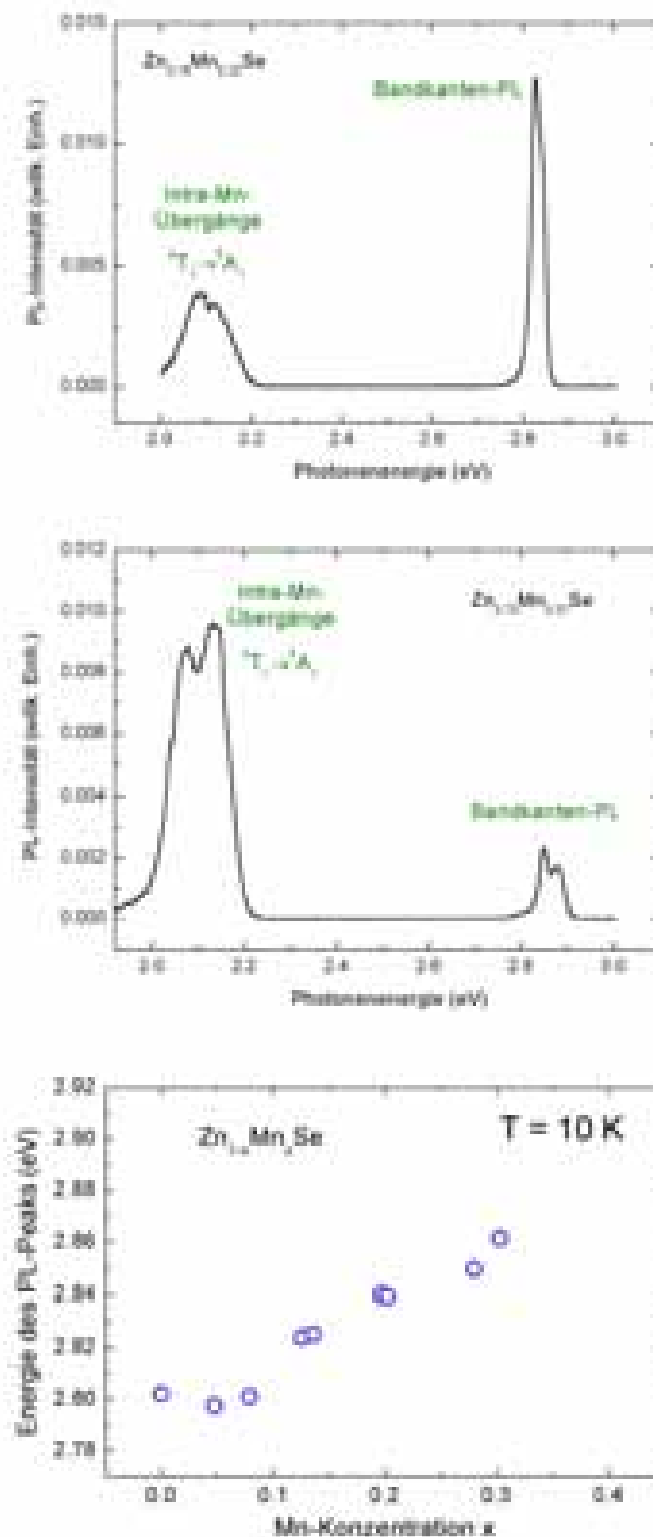


Abbildung 6.13: PL-Spektren (in fortlaufender Reihenfolge) der Zn<sub>0,78</sub>Mn<sub>0,22</sub>Se-Probe BD83, der Zn<sub>0,73</sub>Mn<sub>0,27</sub>Se-Probe BD86 (jeweils bei 10 K und angeregt mit einem He-Cd-Laser, Wellenlänge 325 nm) und Auftragung der kantennahen PL-Maxima der gesamten Probenserie über den Mangengehalt ("Bowling") [114].

Steigert man den Mangangehalt weiter, dann macht man die Beobachtung, daß zum einen das exzitonische Photolumineszenzmaximum zu deutlich höheren Energien wandert, zum anderen die Intensität ebendieser Photolumineszenz auf Kosten derjenigen der Spin-Flip-Übergänge drastisch abnimmt. Mit zunehmendem Mangangehalt tragen mehr Manganatome zum Rekombinationskanal der Spin-Flip-Übergänge bei und entsprechend weniger Zinkatome zur exzitonischen Photolumineszenz. Die Energieverschiebung der exzitonischen Lumineszenz ist aufgrund der im Vergleich zu ZnSe deutlich größeren Bandlückenenergie von MnSe zu erwarten. Bei etwa 30% Mangangehalt ist die Intensität des Spin-Flip-Übergangs bereits weit größer als die der exzitonischen Lumineszenz, und letztere befindet sich merklich im blauen Spektralbereich.

## 6.9 Absorptionsmessungen an $Zn_{1-x}Mn_xSe$

### 6.9.1 Präparation von $Zn_{1-x}Mn_xSe$ -Proben für Absorptionsmessungen

Zur Vorbereitung der Absorptionsmessungen mußte das GaAs-Substrat einer eigens hergestellten  $Zn_{1-x}Mn_xSe$ -Probenserie abpoliert und abgeätzt werden, um die Lichtabsorption von ZnMnSe im sichtbaren Spektralbereich zu untersuchen:

- Man beginnt damit, die Probe und ein Glasplättchen mit Aceton zu reinigen. Bevor man die Probe nun mit der Rückseite nach oben auf das Glasplättchen auflegt, gibt man 1-2 Tropfen des transparenten Klebstoffs "Norland Adhesive" auf das Plättchen. Dann wird die Probe aufgedrückt, wobei darauf geachtet werden muß, daß keine Luftbläschen entstehen. Die Probe muß plan aufliegen.
- Nun wird der gesamte Rand mit weiteren Klebstofftropfen bedeckt, so daß nur das Zentrum der Rückseite freibleibt.
- Unter einer UV-Quecksilber-Lampe – man sollte dabei einen Sichtschutz verwenden – wird der Klebstoff ausgehärtet. Nach 5 Minuten die Probe umdrehen, so daß auch der Klebstoffilm zwischen Probe und Glasplättchen aushärtet.
- Mit einem mechanischen Tastkopf zur Dickenmessung im Mikrometerbereich wird überprüft, wieviel abpoliert werden muß (Dicke der Substrate von Wafer Technology: 625  $\mu\text{m}$ ).
- Nun wird die freie Seite des Glasplättchens auf den Polierstempel mit heißem Wachs aufgeklebt. Mit dem Tastkopf zur Dickenmessung wird die aktuelle Gesamtlänge festgestellt.
- Die Probe wird anschließend mit dem Stempel über mit destilliertem Wasser befeuchtete Polierfolien verschiedener Feinheit mit einer kreisförmigen Bewegung gerieben und immer wieder abgespült (man beginnt mit der Polierfolie der größten Stufe).

- Mit dem Tastkopf wird laufend kontrolliert, wieviel bereits abpoliert wurde. Man sollte mit der Korngröße immer um einen Sicherheitsfaktor 30 unterhalb der verbleibenden abzupolierenden Dicke bleiben, denn durch das Polieren entsteht eine Defektschicht, deren Dicke bei etwa dem zehnfachen Korndurchmesser liegt.
- Der übrigbleibende Substratfilm der Dicke  $90\mu\text{m}$  soll nun abgeätzt werden. Dazu bedeckt man nach dem Ablösen des Plättchens vom Stempel (durch Aceton) den Klebstoff am Probenrand mittels eines Pinsels mit Schutzlack ab, um späteres Unterätzen zu vermeiden.
- Dieser Schutzlack muß für einen halben Tag trocknen.
- Die Ätzlösung (100 ml NaOH : 25 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) wird angesetzt und auf einen Magnetrührer gestellt. Schließlich wird die Probe auf einem Halter in diese Lösung eingetaucht. Die Ätzrate liegt etwa bei  $60 - 100\mu\text{m}/\text{h}$ . Nach langem Ätzen verfällt das  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; in diesem Fall muß es ersetzt werden.
- Wenn das Substrat verschwunden ist, kann die Probe mit Wasser abgespült und abgeblasen werden. Die Polierfolien und das Polierwasser müssen wegen ihrer Kontaminierung mit GaAs entsorgt werden.

### 6.9.2 Absorptionsspektren

Abbildung 6.14 zeigt die exzitonischen Zustände in der Bandlücke eines Halbleiters und die daraus resultierenden Maxima im Absorptionsspektrum.

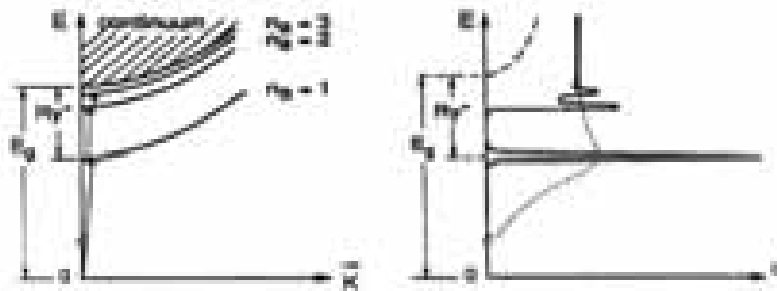


Abbildung 6.14: Exzitonische Zustände und daraus resultierende Absorptionsmaxima [86].

In Abbildung 6.15 sind das Absorptions- und Reflexionsspektren einer ZnSe-Probe (links) und das Absorptionsspektrum einer  $\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Se}$ -Probe BD95 im Vergleich zu sehen. In den zugehörigen Reflexions- und Transmissionsmessungen stürzt die Amplitude der Fabry-Perot-Oszillationen dort steil ab, wo die Absorption merklich einsetzt. An der Absorptionskante der ZnSe-Schicht sind zwei Peaks erkennbar, die

dem  $n = 1$ -Exziton und dem  $n = 2$ -Exziton (siehe Abbildung 6.14) entsprechen.  $n$  ist hier die energetische Quantenzahl der Lösung der Schrödingergleichung im kugelsymmetrischen Coulombpotential des Zweikörperproblems aus Kristallelektron und Loch, die das Exziton bilden (analog dem Wasserstoffatom). Im Spektrum der  $Zn_{0.95}Mn_{0.05}Se$ -Schicht kann man das  $n = 2$ -Exziton gerade noch als Knick erkennen. Für höhere Mangangehalte ist es nicht mehr identifizierbar.

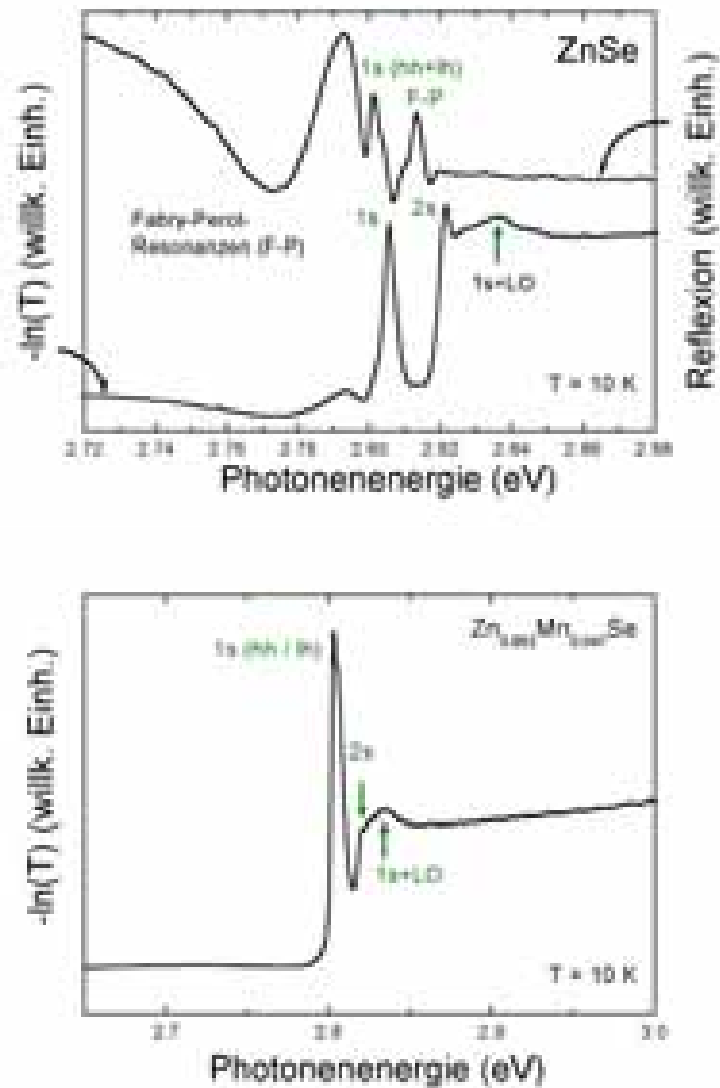


Abbildung 6.15: Oben: Absorptions- und Reflexionsspektrum der ZnSe-Probe BD81. Unten: Absorptionsspektrum der  $Zn_{0.953}Mn_{0.047}Se$ -Probe BD95.

Die Exziton-Energieniveaus  $E^X(ns)$  für den ns-Zustand sind näherungsweise proportional zu  $1/n^2$ , also kann man die Exziton-bindungsenergie  $E_b^X$  aus dem Abstand der Energieniveaus des 1s- und des 2s-Zustandes ermitteln:

$$E^X(2s) - E^X(1s) = \left(1 - \frac{1}{2^2}\right)E_b^X = \frac{3}{4}E_b^X \quad (6.6)$$

Für ZnSe ergibt sich

$$E_B^X \approx 21.4 \text{ meV}, \quad (6.7)$$

in Übereinstimmung mit [55] und für  $\text{Zn}_{0.953}\text{Mn}_{0.047}\text{Se}$

$$E_B^X \approx 23.5 \text{ meV}, \quad (6.8)$$

(jeweils bei 10 K), in Übereinstimmung mit ellipsometrischen Messungen von Dr. Jurana Hetterich aus der Arbeitsgruppe Klingshirn (siehe Abschnitt 10.1 [64]), in denen die exzitonische Bindungsenergie ebenfalls abgeschätzt wurde.

## 6.10 Photolumineszenz-Anregungsmessungen an $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$

Bei Photolumineszenz-Anregungsmessungen (PLE) wird die Anregungsenergie über einen definierten Spektralbereich verfahren und die Intensität der Photolumineszenz bei einer bestimmten Detektionsenergie als Funktion dieser Anregungswellenlänge gemessen.

Ein PLE-Spektrum einer  $\text{Zn}_{0.86}\text{Mn}_{0.14}\text{Se}$ -Probe für Detektionsenergien im Bereich von 2,01 eV bis 2,15 eV, die den Mn-Übergängen  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ ,  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$  und  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1$  entsprechen, ist in Abbildung 6.16 dargestellt (rechte Achse). Neben der dominanten exzitonischen Absorption sieht man auf der niederenergetischen Seite mehrere Absorptionskanäle, die mit zunehmendem Mangangehalt ausgeprägter werden. Diese müssen ebenso wie der breite PL-Peak im Bereich zwischen 2 eV und 2,2 eV weiteren Spin-Flip-Übergängen innerhalb der d-Orbitale der Manganatome zugeordnet werden. Auf der höherenergetischen Seite ist ein begleitender Anregungsprozeß beobachtbar. Er sticht im PLE-Spektrum als *Minimum* hervor, das um eine LO-Phonon-Energie des ZnSe oberhalb der exzitonischen Absorption liegt. (Siehe [81] zu Phononenergien von  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  für geringen Mangangehalt.) Ein Elektron-Loch-Paar, das bei dieser Energie erzeugt wird, kann besonders schnell und effizient durch ein LO-Phonon in das Exzitonenniveau relaxieren und bevorzugt daher diesen Rekombinationskanal gegenüber den in der PLE detektierten Übergängen in die Manganzustände. Aus diesem Phänomen resultiert ein bedeutender Unterschied zwischen der Interpretation von PLE- und PL-Spektren. Bei gemeinsamer Auftragung von Absorptionsspektrums und PLE-Spektrum (Abbildung 6.16) steht dem Minimum im PLE-Spektrum ein Maximum im Absorptionsspektrum gegenüber.



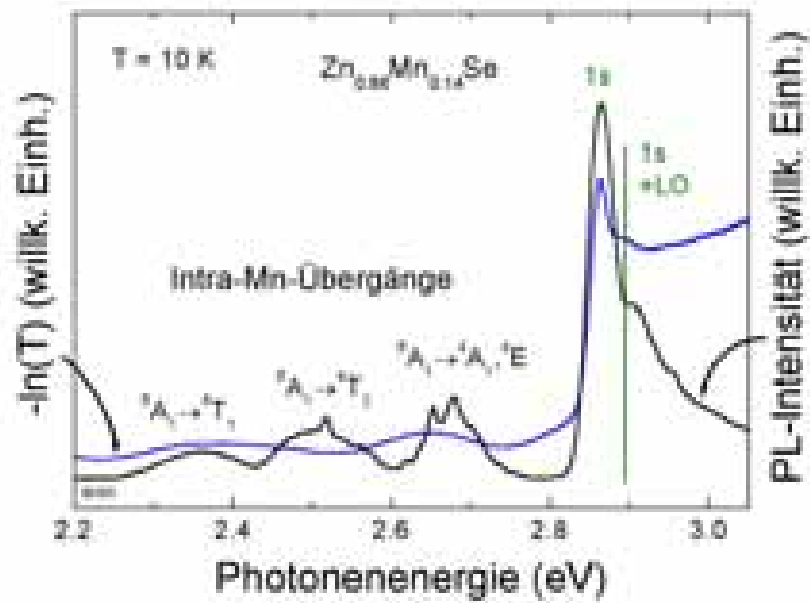


Abbildung 6.16: Absorptions- und PLE-Spektrum einer  $Zn_{0.86}Mn_{0.14}Se$ -Probe (jeweils bei 10 K). Die PLE wurde bei Detektionsenergien im Bereich von 2,01 eV bis 2,15 eV ausgeführt [114].



## Kapitel 7

# Strukturelle Eigenschaften von Volumenschichten und Heterostrukturen

### 7.1 ZnSe- und MnSe-Schichten

MnSe-Volumenschichten in Zinkblendestruktur mit Dicke von über  $1\ \mu\text{m}$  ließen sich nach einigen Versuchen herstellen. Abbildung 7.1 zeigt einen gescheiterten Versuch in verschiedenen Phasen des Wachstums und das RHEED-Bild beim gelungenen epitaktischen Wachstum von MnSe. Ist das Verhältnis zwischen dem Mn-Fluß und dem Se-Fluß aus der Effusionszelle zu hoch, dann wächst die Probe schon nach einer geringen Schichtdicke von  $\approx 50\ \text{nm}$  polykristallin weiter. Das RHEED-Bild weist dann ähnlich wie die Röntgenstrukturuntersuchung nach der Debye-Scherrer-Pulvermethode Debye-Scherrer-Ringe auf, in denen aber noch gewisse Vorzugsrichtungen für die Kristallite deutlich erkennbar bleiben.

Erst unterhalb eines Flußverhältnisses (Verhältnis zwischen den BEP-Werten (beam equivalent pressure)) von Mn zu Se von 1:15 ergab sich epitaktisches und weitgehend einkristallines Wachstum, siehe das MnSe-RHEED-Muster in Abbildung rechts unten in 7.1. Wegen des deutlich höheren Se-Überschusses als beim ZnSe-Wachstum sind die Beugungsstreifen der Se-( $2 \times 1$ )-Rekonstruktion beim MnSe-Wachstum deutlicher sichtbar als bei ZnSe-Wachstum (etwas auf Kosten der Hauptstreaks), siehe Abbildung 7.2, in der während des Wachstums eines ZnSe/MnSe-Übergitters (zur Erklärung des Begriffs Übergitter siehe Kapitel 5) eine Linie aus dem RHEED-Muster über die Zeit aufgetragen ist. Als optimaler Mn-Fluß für das MnSe-Wachstum ergab sich:  $5.7 \times 10^{-8}$  mbar (BEP) beim Se-Fluß von  $9.5 \times 10^{-7}$  mbar (BEP).

Beim Übergitterwachstum wie in Bild 7.2 bleibt die Probe ständig unter Se-Fluß, nur die Shutter von Zn und Mn werden geöffnet und geschlossen – mit einer Pausenzeit von 0.4 Sekunden, in der jeweils beide Shutter geschlossen sind. Im Beispiel ist das Monolagenverhältnis 4 ML ZnSe : 1 ML MnSe. Die Öffnungszeiten der Quellen sind

dabei 12 s : 14 s. Die Wachstumsrate von ZnSe bei den gewählten Flüssen 4.7 mal größer als die von MnSe. Vor dem Start des Übergitterwachstums wurde eine 10 nm dicke ZnSe-Pufferschicht für den Wachstumsstart auf GaAs gewachsen.

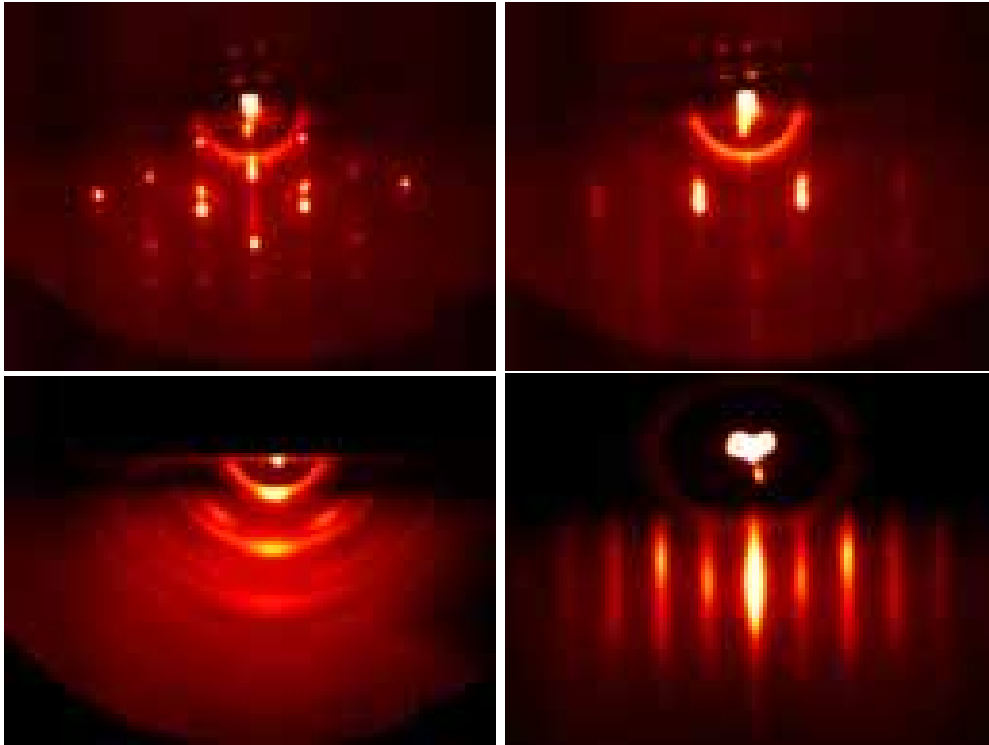


Abbildung 7.1: Links oben, rechts oben und links unten: Wachstum von MnSe mit zu hohem Mn-Fluß nach 10 min, 40 min bzw. 2 Stunden (polykristallin). Rechts unten: Epitaktisches Wachstum von MnSe auf ZnSe, nach 2 Stunden. Alle Bilder sind im  $[110]$ -Azimut aufgenommen.

Die Wachstumsrate von MnSe-Schichten ließ sich überraschend leicht mit RHEED-Oszillationen bestimmen: Beim optimalen Mn-Fluß benötigte eine Monolage MnSe eine Wachstumszeit von 14.2 Sekunden. Die Abbildungen 7.2 (unten links) und 7.4 zeigen die Helligkeit des Spiegelreflexes als Funktion der Zeit in verschiedenen Phasen des Wachstums eines kurzperiodischen ZnSe/MnSe-Übergitters. Die RHEED-Oszillationen von ZnSe und ihre relativ schwache Dämpfung sind deutlich erkennbar. Auch beim MnSe-Wachstum können RHEED-Oszillationen mit sehr hoher Amplitude beobachtet werden. Die Helligkeit des Spiegelreflexes nimmt dabei zwar stetig ab, aber zur relativ genauen Bestimmung der Wachstumsrate und zur exakten Kontrolle des Verhältnisses der leicht zählbaren Anzahl der Monolagen beim Übergitterwachstum reichen die beobachteten RHEED-Oszillationen aus.

Diese exakte Kontrolle des Monolagenverhältnisses in Übergittern mit 1000 Peri-

oden wurde als Basis herangezogen, um die Bestimmung des Mangengehaltes mit anderen Methoden (siehe Abschnitt 6.5) zu kontrollieren und zu eichen. Dazu wurde eine Serie von ZnSe/MnSe-Übergittern mit unterschiedlichen Monolagenverhältnissen hergestellt.

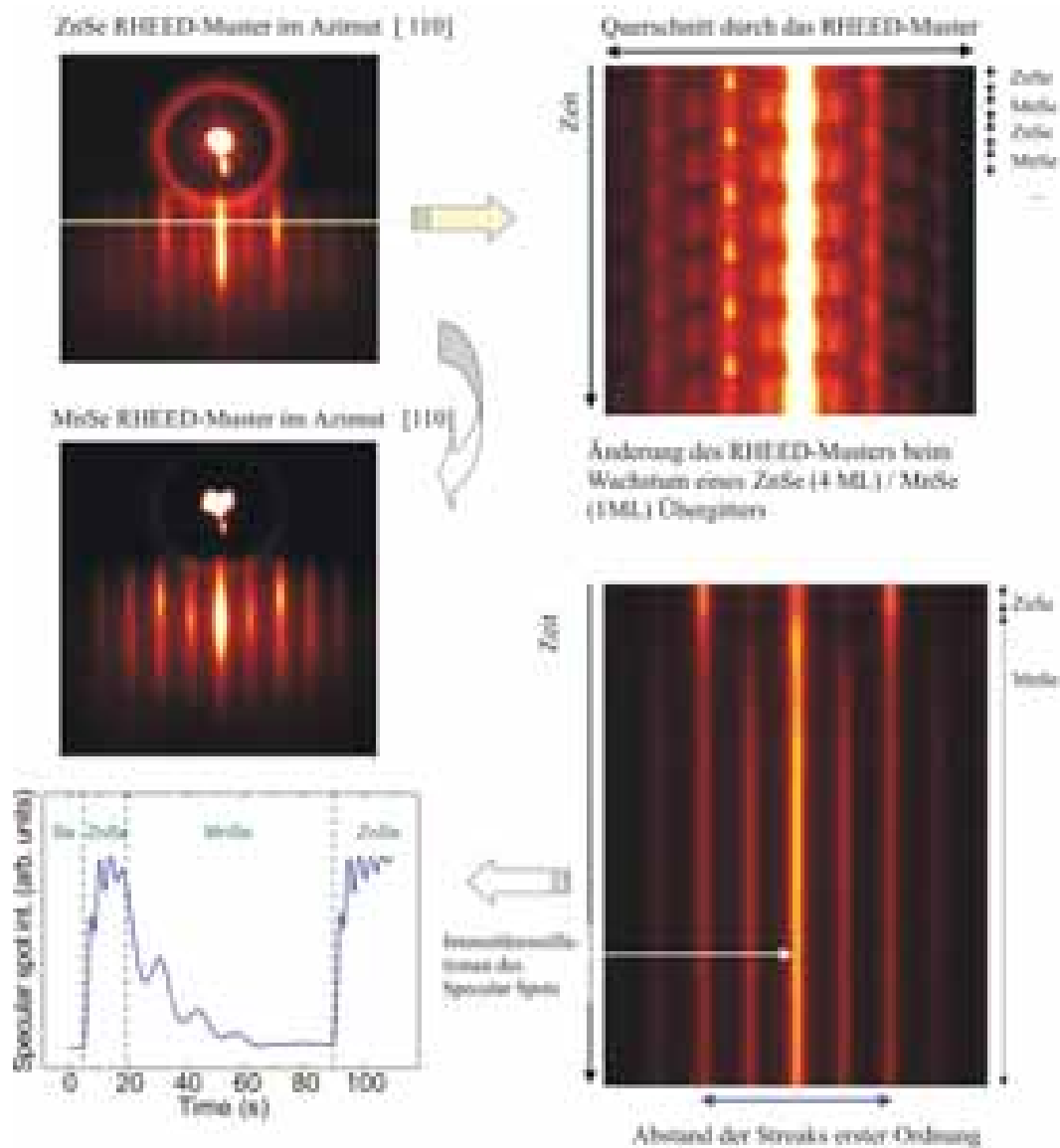


Abbildung 7.2: Links oben: Änderung des RHEED-Musters beim Übergang von ZnSe- zu MnSe-Wachstum. Rechts: zeitliche Entwicklung einer Querschnittslinie im RHEED-Muster. Unten links: RHEED-Intensitätsoszillationen des Specular Spots. Unten rechts: Messung der zeitlichen Entwicklung des Streakabstandes.

Aufgrund der im Rahmen dieser Arbeit beobachteten ausgeprägten RHEED-Oszillationen beim ZnSe- und ZnMnSe-Wachstum auf MnSe wurde vermutet, daß sehr dünne MnSe-Filme bis zu einer Dicke von 3 Monolagen eine glättende Wirkung auf die Kristallstruktur von anschließend wachsendem ZnSe oder  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  haben. Dies konnte durch die transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung einer Schichtfolge von  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ -Schichten, die durch MnSe-Filme voneinander getrennt sind (siehe Abbildung 6.6) bestätigt werden. Durch MnSe werden raue Flächen wieder glatter und die darauffolgenden ZnMnSe- oder ZnSe-Schicht wächst wieder zweidimensionaler. Die Dämpfung von ZnSe-RHEED-Oszillationen ist nach dem Wachstum eines sehr dünnen MnSe-Films signifikant geringer als nach einer Wachstumspause unter Se-Fluß.

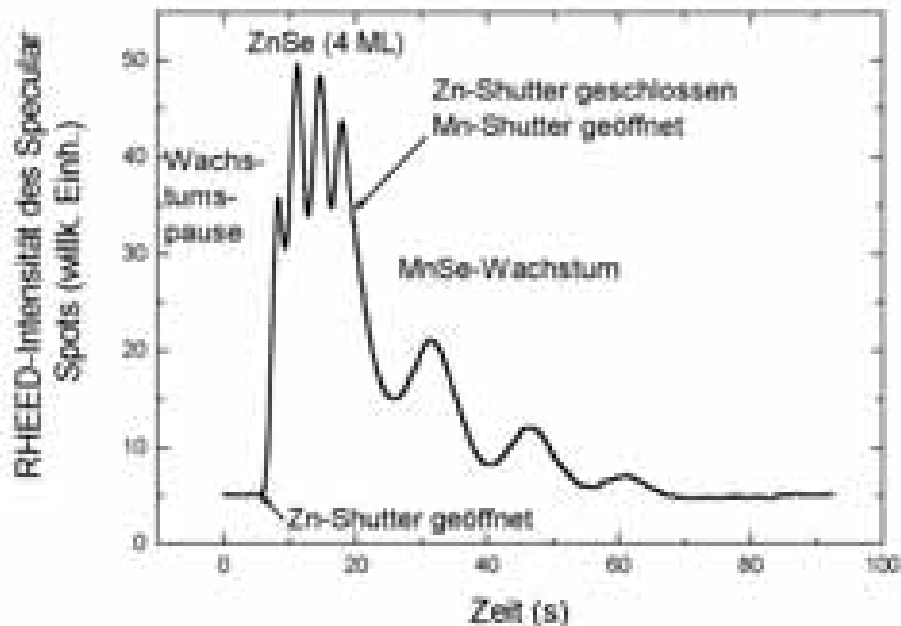


Abbildung 7.3: Ausgeprägte RHEED-Intensitätsoszillationen beim Wachstum von ZnSe, gefolgt von MnSe.

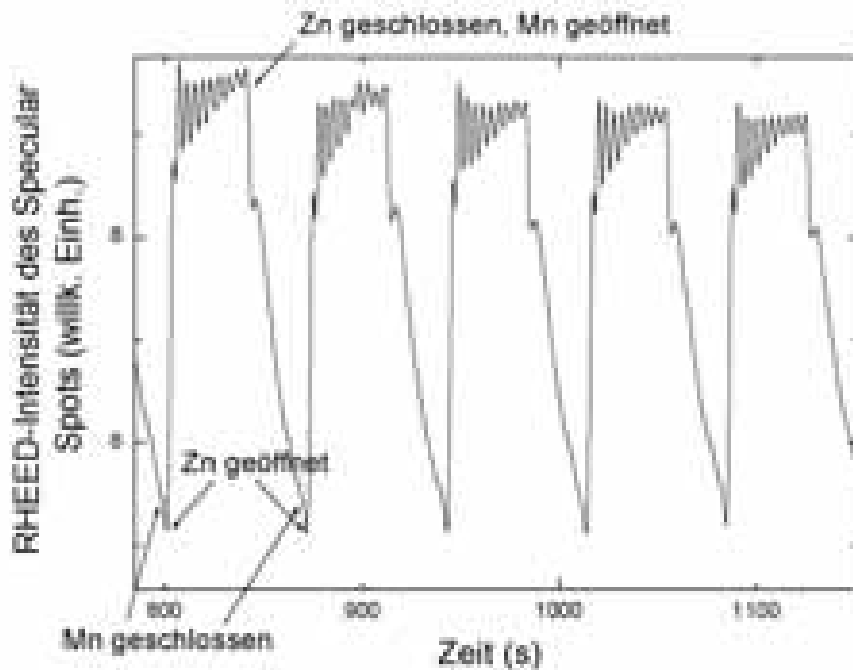


Abbildung 7.4: RHEED-Intensitätssoszillationen beim Wachstum eines Übergitters mit dem Anzahlverhältnis der Monolagen von ZnSe zu MnSe von 10:1.

## 7.2 CdSe-Quantenfilme

Die Bandlücke des Halbleiters CdSe liegt mit Leitungsbandkante und Valenzbandkante vollständig innerhalb der Bandlücke von ZnSe und  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ . Daher ist es mit diesem Material möglich, Elektronen in Subbänder in der Wachstumsrichtung  $z$  einzuschließen. Neben einer Serie von Einzelquantenfilmen von CdSe in einer ZnSe-Matrix mit unterschiedlichen nominellen Quantenfilmdicken wurde eine Probe hergestellt, in der eine Folge von CdSe-Quantenfilmen mit wachsender nomineller Quantenfilmdicke übereinandergestapelt ist. Der Aufbau dieser Probe BD270 ist wie folgt:

- 20 nm ZnSe
- auf 8 Monolagen CdSe
- auf 20 nm ZnSe
- auf 7 Monolagen CdSe
- auf 20 nm ZnSe
- auf 6 Monolagen CdSe (Schicht 7)
- auf 20 nm ZnSe
- auf 5 Monolagen CdSe (Schicht 6)

auf 20 nm ZnSe  
auf 4 Monolagen CdSe (Schicht 5)  
auf 20 nm ZnSe  
auf 3 Monolagen CdSe (Schicht 4)  
auf 20 nm ZnSe  
auf 2 Monolagen CdSe (Schicht 3)  
auf 20 nm ZnSe  
auf 1 Monolagen CdSe (Schicht 2)  
auf 20 nm ZnSe  
auf 0.5 Monolagen CdSe (Schicht 1)  
auf 20 nm ZnSe  
auf undotiertem GaAs Substrat.

Ein transmissionselektronisches Bild dieser Probe ist in Abbildung 7.5 gezeigt. Deutlich heben sich darin die dünnen Quantenfilme von der ZnSe-Matrix ab. Die nominelle Dicke ergibt sich dabei aus der aus RHEED-Oszillationen und der Schichtdicke von CdSe-Volumenschichten bestimmten CdSe-Wachstumszeit von 3.85 Sekunden pro Monolage. In dieser Abbildung ist deutlich zu sehen, daß ab einer nominellen Dicke von 5 Monolagen erste Versetzungen vom Quantenfilm ausgehen, die ab einer Schichtdicke von 6 Monolagen sehr stark zunehmen.

Auch in der Photolumineszenz derselben Probe bei tiefen Temperaturen (Abbildung 7.6) ist ein deutlicher Einbruch in der Lumineszenzintensität oberhalb einer nominellen Quantenfilmdicke von 5 Monolagen erkennbar. Bei einer hohen Defektdichte wird die strahlende Rekombination sehr schwach und die nichtstrahlende Rekombination über die Defekte dominiert. Der Vergleich mit Einzelquantenfilmen ergibt, daß der schwache Peak am rechten Ende von der Rekombination im Quantenfilm mit 1 Monolage Dicke stammt und die Peaks links davon fortlaufend zu den Quantenfilmdicken 2 bis 8 Monolagen gehören. Vom Quantenfilm mit 0.5 Monolagen CdSe ist nichts zu sehen.

In 7.7 werden die Übergangsenergien der realen Quantenfilme mit den Übergangsenergien von theoretischen Quantenfilmen mit idealisiert rechteckigen Konzentrationsverläufen verglichen (siehe Abschnitt 5).



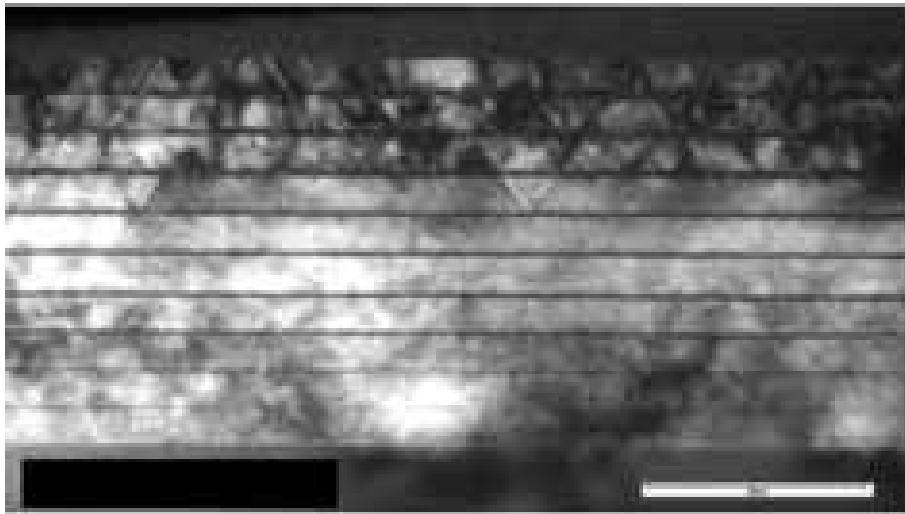


Abbildung 7.5: TEM-Aufnahme der CdSe-Quantenfilmfolie in Probe BD270.

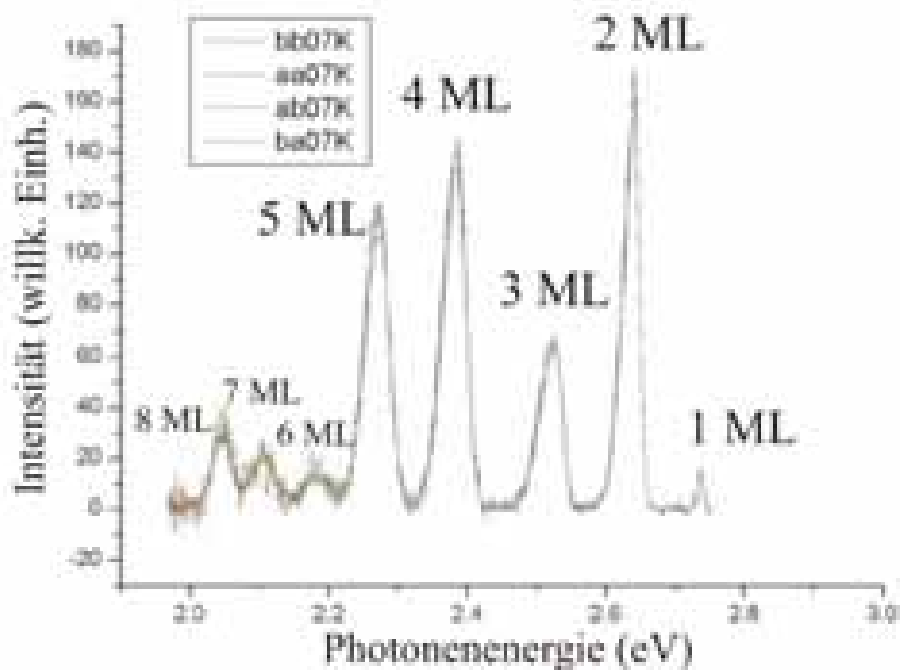


Abbildung 7.6: Polarisationsangelöste Photolumineszenz. a und b beziehen sich auf die beiden zirkularen Polarisierungen  $\sigma^+$  und  $\sigma^-$  von Anregung und Detektion. Es besteht zwischen den Polarisierungen von Anregung und Detektion keine signifikante Korrelation.

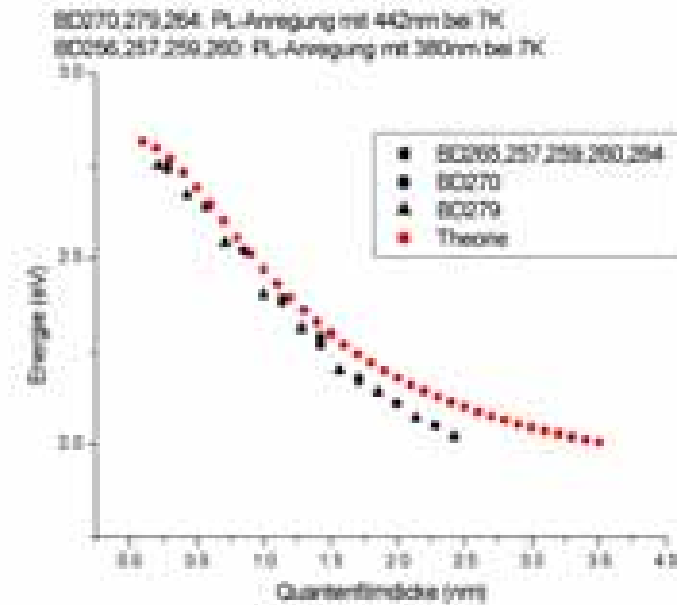


Abbildung 7.7: Vergleich der Energien der PL-Peaks mit der theoretischen Berechnung der Übergangsenergien in Quantenfilmen mit idealisiert rechteckigen Bandkantenverläufen [115]

Tatsächlich sind durch Interdiffusion und Aufschwimmen des Materials bzw. Segregation beim MBE-Wachstum die Quantenfilme nicht scharf begrenzt. Durch hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) kombiniert mit der CELFA-Methode (composition evaluation by lattice fringe analysis [50]) des Laboratoriums für Elektronenmikroskopie der Universität Karlsruhe<sup>1</sup> kann der Kompositionsverlauf ternärer Verbindungen auf atomarer Ebene untersucht werden. Abbildung 7.8 zeigt CELFA-Aufnahmen für die verschiedenen Quantenfilme (zu den Nummern siehe die Probenbeschreibung zu Beginn dieses Kapitelabschnitts) und Abbildung 7.9 zeigt eine Auswertung der Cd-Konzentration und der tatsächlichen Breite der Cd-Verteilung in den Quantenfilmen der Probe.

Schicht 1 (nominell 0.5 nm) ist tatsächlich nur dem Namen nach ein Quantenfilm. Es handelt sich eher um eine Folge von Inseln mit geringer Kadmium-Konzentration; von dieser Schicht ist in der Photolumineszenz nichts zu sehen. Ab Schicht 2 (nominell 1 Monolage) ist ein zusammenhängender Film erkennbar. Weiterhin dominiert aber innerhalb der Schicht Zink über Kadmium. Erst ab Schicht 4 (nominell 3 Monolagen) herrscht in einem großen Teil des Films Kadmium gegenüber Zink vor, im Zentrum erreicht die Kadmium-Konzentration 98%. Die maximale, durchschnittliche und minimale Cd-Konzentration innerhalb des Films bzw. der integrierte

<sup>1</sup>Dabei wird der ungebeugte (000)-Elektronenstrahl mit dem chemisch sensitiven (002)-Elektronenstrahl zur Interferenz gebracht

CdSe-Gehalt, ausgedrückt in Monolagen (zur Erklärung siehe unten), steigen bis zur Schicht 5 (nominell 4 Monolagen) an. Ab Schicht 6 sind die CELFA-Ergebnisse wegen der hohen Defektdichte unzuverlässig. Neben der allgemeinen Verbreiterung der Cd-haltigen Bereiche wachsen mit der Filmdicke vor allem die Inseln mit sehr hohem CdSe-Gehalt innerhalb des Films an.

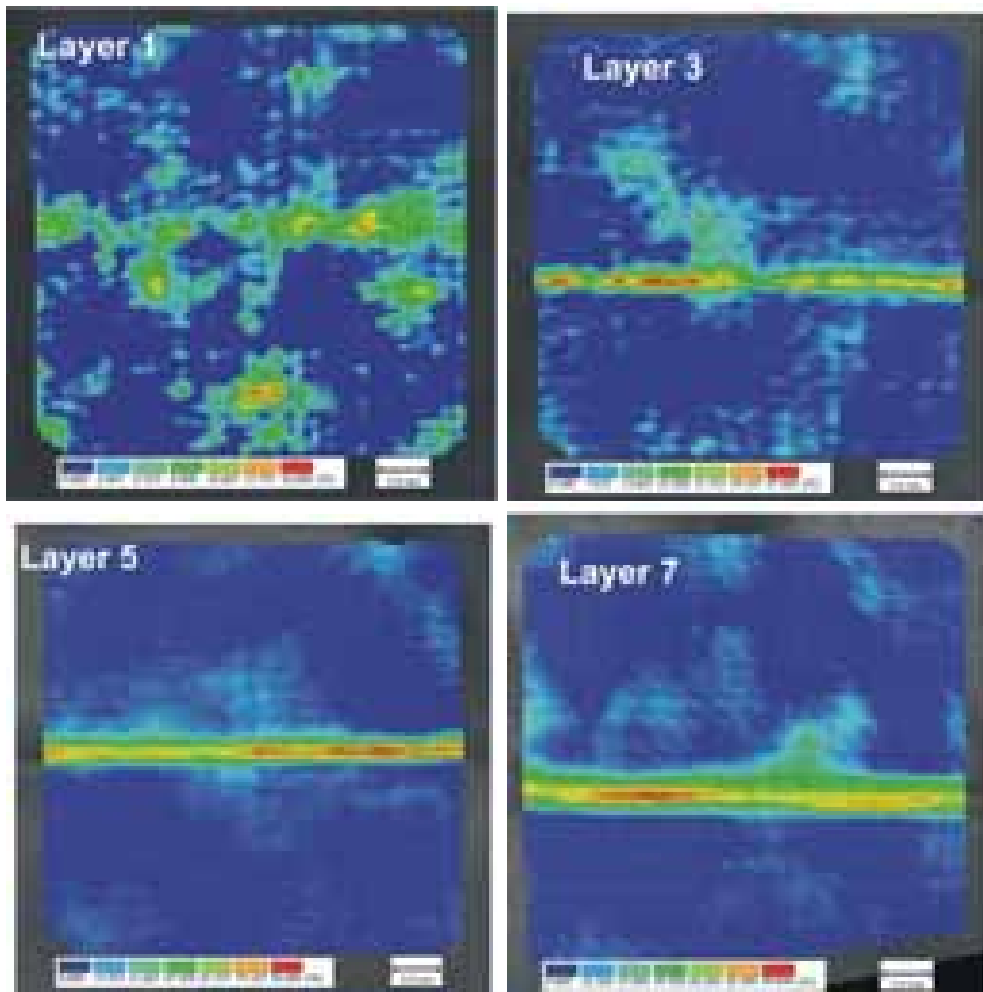


Abbildung 7.8: Cd-Konzentrationsverteilung in 4 der 7 Quantenfilme (CELFA).

Die CELFA-Analyse liefert in atomarer zweidimensionaler Auflösung die Cd-Konzentrationsverteilung. Bildet man für jede Monolage parallel zur Wachstumsebene den Mittelwert der Cd-Konzentration und trägt die Resultate als Funktion der z-Position der Monolage in Wachstumsrichtung auf, dann ergibt dies das Cd-Profil in Wachstumsrichtung (siehe Abb. 7.10 (oben)). Die Fläche unter dem Profil entspricht der Breite eines Rechtecks gleicher Fläche mit der Höhe 1 (= 100%), auch als integrierter Dicke oder integrierter CdSe-Gehalt des Quantenfilms bezeichnet. Ein solches

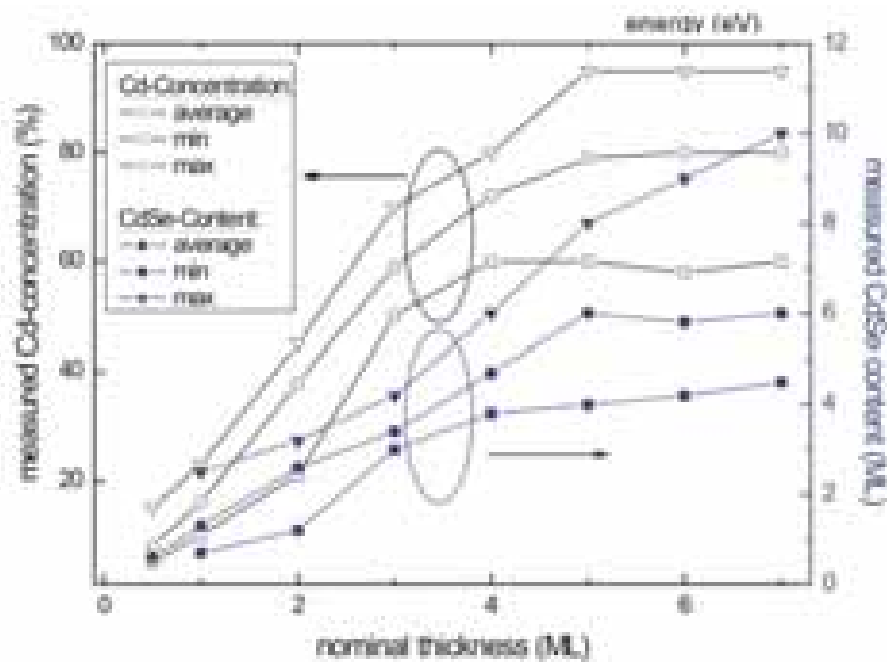


Abbildung 7.9: Rechts Mitte: CELFA-Analyse der Quantenfilmserie.

Rechteck steht für einen idealen Quantenfilm mit 100% Cd innerhalb seiner Breite und einem abrupten Übergang zu 0% Cd außerhalb. Beide Quantenfilme, der reale und der ideale, enthalten laut Definition die gleiche Cd-Gesamtmenge. Bei der Berechnung nomineller Dicken wendet man die Daten von Volumenschichten auf einen ebensolchen idealen Quantenfilm an. In Abbildung 7.10 (unten) wird die nominelle Dicke mit der integrierten Dicke verglichen. Abgesehen davon, daß die Wachstumsrate um 11 % höher ist als aufgrund der optischen Dickenbestimmung an Volumenschichten angenommen, ist die Übereinstimmung recht gut: Die Werte der einzelnen CdSe-Quantenfilme sind konsistent zueinander. Auch die kleine Abweichung der theoretischen Anpassung der Quantenfilmdicken (siehe Abb. 7.7) wird durch den 11-prozentige Abweichung in der Wachstumsrate reduziert.

Zusammenfassend kann festgestellt werden: **Die kritische Schichtdicke von CdSe auf ZnSe(001) liegt bei einer nominellen oder, äquivalent, einer integrierten Dicke von 5 Monolagen** Die theoretische Berechnung der kritischen Schichtdicke in Abschnitt 4.1.2 liefert die gleiche Größenordnung. Wie üblich, unterschätzt sie den realen Wert um einen Faktor zwischen 1 und 6.

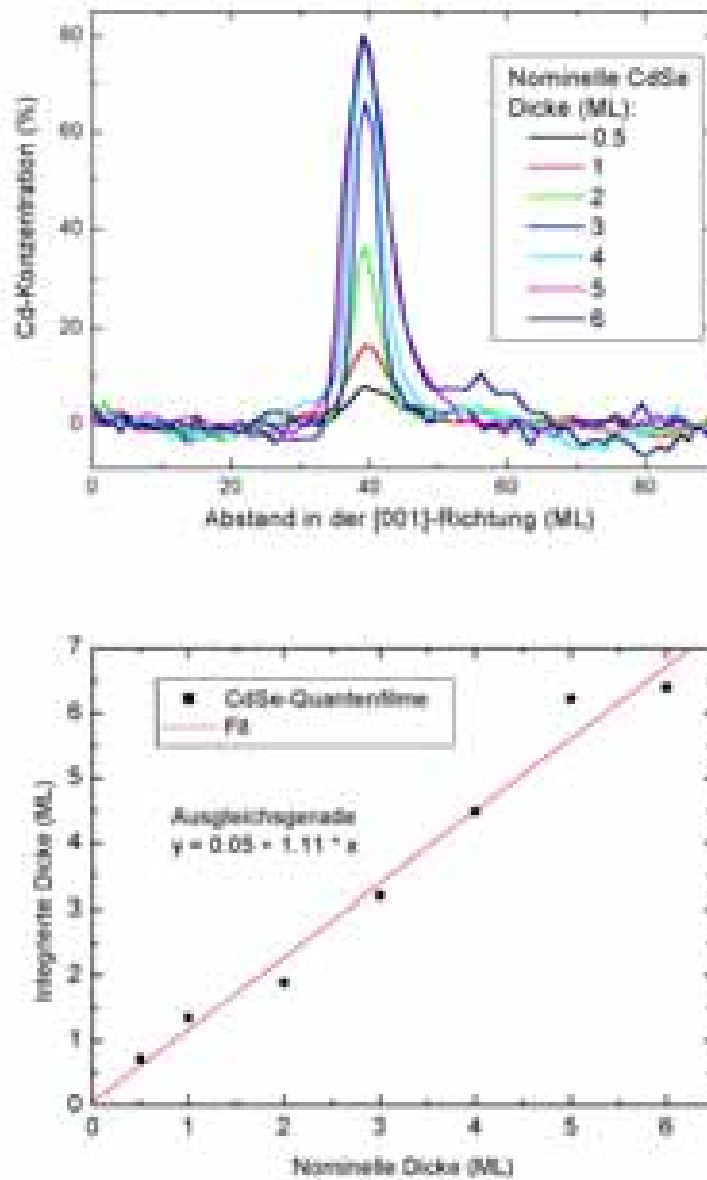


Abbildung 7.10: Oben: Das Cd-Profil der Umgebung und des Inneren der CdSe-Quantenfilme. Für jede Monolage parallel zur Wachstumsebene ist die durchschnittliche Cd-Konzentration aufgetragen. Jeder CdSe-Quantenfilm liefert ein solches Profil. Unten: Das Integral über das Cd-Profil aufgetragen über die nominelle Dicke.

### 7.3 Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen an $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$

Zur Untersuchung von Defekten und der Verteilung verschiedener Kristallisationsphasen in  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ -Schichten (veröffentlicht in [116]) wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Serie von Proben mit Dicken zwischen 700 nm und 1000 nm und den Mangan-Konzentrationen von 0 %, 4 %, 11 %, 14 %, 17 %, 29 %, 31 %, 43 %, 50 %, 70 %, 85 % und 100 % auf GaAs(001)-Substraten epitaktisch hergestellt.

Eine besondere Eigenschaft des Materials  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  ist, daß es in drei verschiedenen Phasen kristallisieren kann: Zinkblendestruktur, Wurtzitstruktur und Kochsalzstruktur. Thermodynamisch stabil ist für ZnSe die Zinkblendestruktur und für MnSe die Kochsalzstruktur. Ergebnisse zu dazwischenliegenden Mangangehalten finden sich in [117].

Abbildung 7.11 zeigt TEM-Aufnahmen eines [110]-Querschnitts einer ZnSe-Probe und von  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ -Proben mit  $x = 0.14$ ,  $x = 0.31$ ,  $x = 0.43$ ,  $x = 0.70$  sowie  $x = 1.0$ . Die Dichte der Stapelfehler der ZnSe-Schicht ist so gering, daß sie nicht mit der Methode der Transmissionselektronenmikroskopie zuverlässig bestimmt werden kann. Die Grenzfläche zwischen GaAs und ZnSe weist also unter den gewählten Wachstumsparametern eine sehr hohe Qualität auf. Da die Probe dicker als die kritische Schichtdicke von ZnSe auf GaAs ist, treten Fehlanpassungsversetzungen auf. Die dunklen Kontraste nahe der Grenzfläche in Abbildung 7.11 a) sind auf solche Fehlanpassungsversetzungen zurückzuführen.

Die  $\text{Zn}_{0.86}\text{Mn}_{0.14}\text{Se}$ -Probe (Abbildung 7.11 b)) kristallisiert vollständig in der Zinkblendephase, hat aber eine höhere Dichte ( $\approx 10^9\text{cm}^{-2}$ ) von Stapelfehlern in den {111}-Ebenen als die ZnSe-Probe. Unter den verschiedenen Defektarten dominieren die Stapelfehler, deren Konzentration stark mit dem Mangangehalt zunimmt.

Die hochauflösenden TEM-Aufnahmen entlang der [110]-Achse (Abbildung 7.11 c) und d)) zeigen das Auftreten von dünnen Wurtzit-strukturierten Lamellen in einer  $\text{Zn}_{0.69}\text{Mn}_{0.31}\text{Se}$ -Schicht. Zwei solche Regionen sind in Abbildung 7.11 c) zu sehen. Abbildung 7.11 d) zeigt eine Vergrößerung. Statt der Stapelfolge ABCABC der Zinkblendestruktur liegt in den Lamellen die Abfolge ABABAB der Wurtzitstruktur vor. Der Volumenanteil dieser Lamellen ist aber derart gering, daß im TEM-Elektronenbeugungsbild der Probe nur die Merkmale der Zinkblendestruktur zu sehen sind. Die Bildung ausgedehnter Stapelfehlerfolgen in dicken Epitaxieschichten wird durch die geringe Stapelfehlerenergie gefördert – sie beträgt  $13 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$  für ZnSe [118]. Die Stapelfehlerenergie für  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  wurde bisher nicht veröffentlicht, aber nach Gottschalk et al. [119] nimmt die Stapelfehlerenergie mit der Ionizität ab, so daß die Stapelfehlerenergie wahrscheinlich mit steigendem Mangangehalt in der Zinkblendestruktur abnimmt. Dies ist auch plausibel, weil die Zinkblendestruktur für höheren Mangangehalt instabil wird. Die  $\text{Zn}_{0.69}\text{Mn}_{0.31}\text{Se}$ -Schicht weist einen merklichen Volumenanteil von Zwillingen auf. Dies ist möglicherweise ein Mechanismus, um die Verspannung durch Fehlanpassung abzumildern.

Mit dem Mangangehalt steigt der Volumenanteil der Wurtzit-Phase an. In der

Zn<sub>0.30</sub>Mn<sub>0.70</sub>Se-Probe treten Bereiche mit einer sehr hohen Dichte von Stapelfehlern und kleine Einschlüsse mit Kochsalzstruktur auf, wie das entsprechende Beugungsbild zeigt. Für eine MnSe-Probe sind in Abbildung 7.11 g) die Kochsalz-Einschlüsse als hellere Körner zu sehen. In MnSe-Proben treten die Zinkblende- und die Kochsalzphase auf. Die Wurtzitphase ist aber noch für hohe Mangangehalte (80 %) nachweisbar. Zwischen Zinkblende-strukturiertem MnSe und GaAs besteht eine Gitterfehlanpassung von  $f \approx 4.2\%$

Gitterkonstanten:

- $a_{\text{ZnSe}} = 0.5669 \text{ nm}$
- $a_{\text{GaAs}} = 0.5654 \text{ nm}$
- $a_{\text{MnSe,Kochsalz}} = 0.544 \text{ nm}$
- $a_{\text{MnSe,Zinkblende}} \approx 0.590 \text{ nm}$ , (siehe Gleichung 6.4 und Abschnitt 6.6).

Einige Gruppen stellten Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Se-Probenserien nach dem Bridgeman-Verfahren für Volumenproben [109, 120], nach der MBE-Methode für epitaxiale Filme [120, 110, 121, 109], [122, 123] und nach der Methode der Hot-wall-Epitaxie [121, 124, 122] her und untersuchten die resultierende Kristallstruktur. Die Ergebnisse sind zusammen mit den Resultaten aus der Probenserie dieser Arbeit in Abbildung 7.12 zusammengefaßt. Beim Wachstum von Volumenkristallen nach der Bridgeman-Methode ist die Wachstumstemperatur sehr viel höher, so daß die zugehörigen Ergebnisse eher Informationen über die thermodynamische Stabilität der Phasen geben können als epitaktische Schichten, die auf Zinkblende-strukturierten Substraten gewachsen sind. Die Zinkblendestruktur ist stabil für  $x \leq 30\%$  und die Wurtzitstruktur für den Konzentrationsbereich  $35\% \leq x \leq 57\%$ . Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit den theoretischen Berechnungen von Hwang et al. [125], die auf der Ionizität und den kovalenten Radien der beteiligten Atomsorten basieren. Die Kochsalzstruktur scheint für  $x \geq 60\%$  stabil zu sein.

In epitaktischen Schichten sind deutliche Abweichungen zu beobachten, weil sich die Stabilitätsbedingungen durch die Vorgabe der Zinkblendestruktur des Substrates ändern – das Wachstum in Wurtzitstruktur auf einem Zinkblendesubstrat erfordert den Einbau zusätzlicher Defekte, also Energie – und weil sich die Wachstumsbedingungen gewöhnlich weit entfernt vom Gleichgewicht befinden. Die Zinkblendephase kann über den gesamten Kompositionsbereich teilweise stabilisiert werden. Dies konnte in der Probenserie dieser Arbeit bestätigt werden, in der merkbare Wurtzit-strukturierten Volumenanteile erst ab  $x = 70\%$  beobachtet wurden.

Für Spinalignerschichten sind wegen der geringen Defektkonzentration Mangangehalte unter 14% vorzuziehen, denn Defekte an der Grenzfläche können als Streuzentren für spinpolarisierte Ladungsträger dienen und so die Spinausrichtung zerstören.

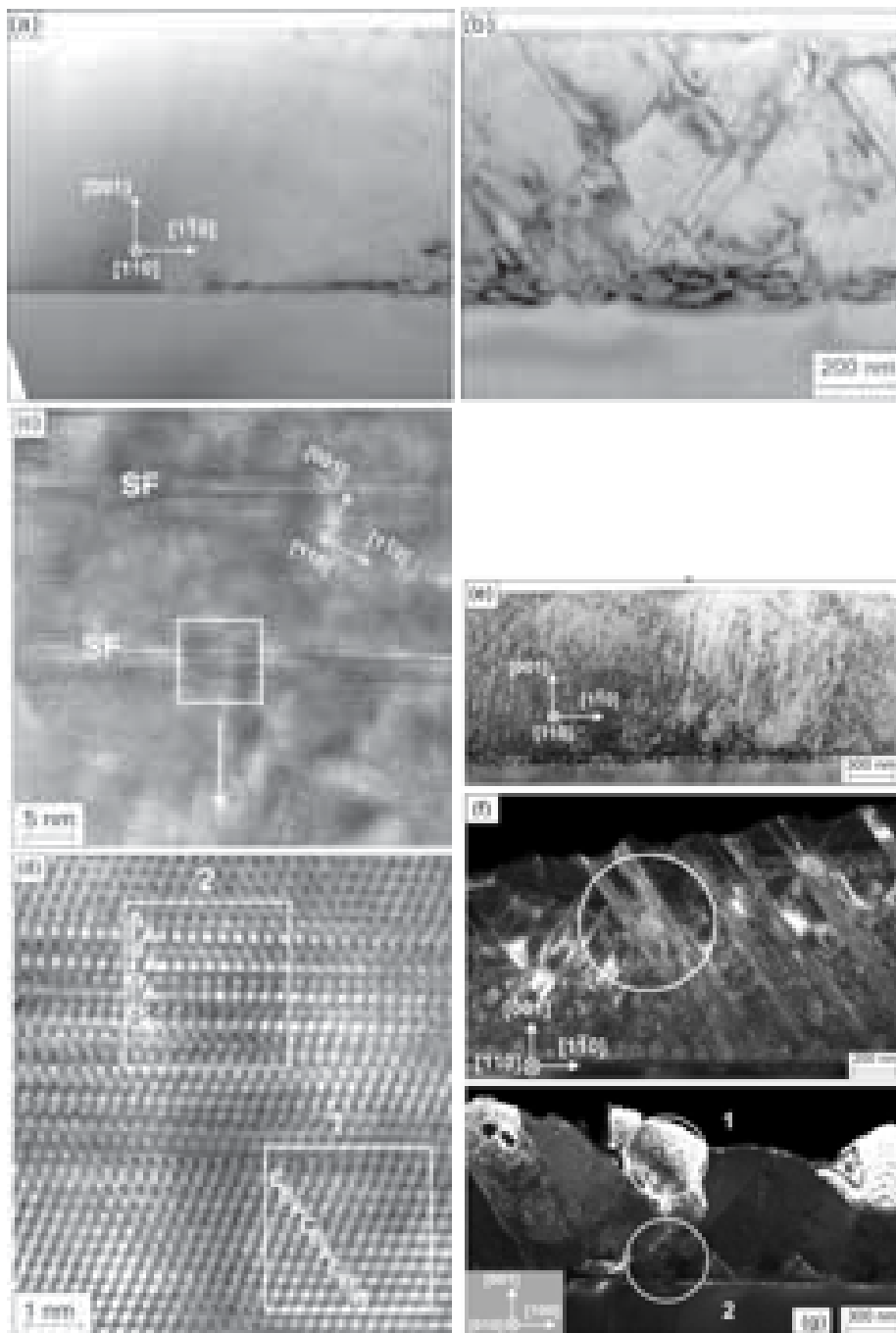


Abbildung 7.11: TEM-Aufnahmen von  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ -Schichten mit a)  $x = 0$ , b)  $x = 0.14$ , c) und d) Stapelfehler bei  $x = 0.31$ , e)  $x = 0.43$ , f)  $x = 0.70$ , g)  $x = 1.0$



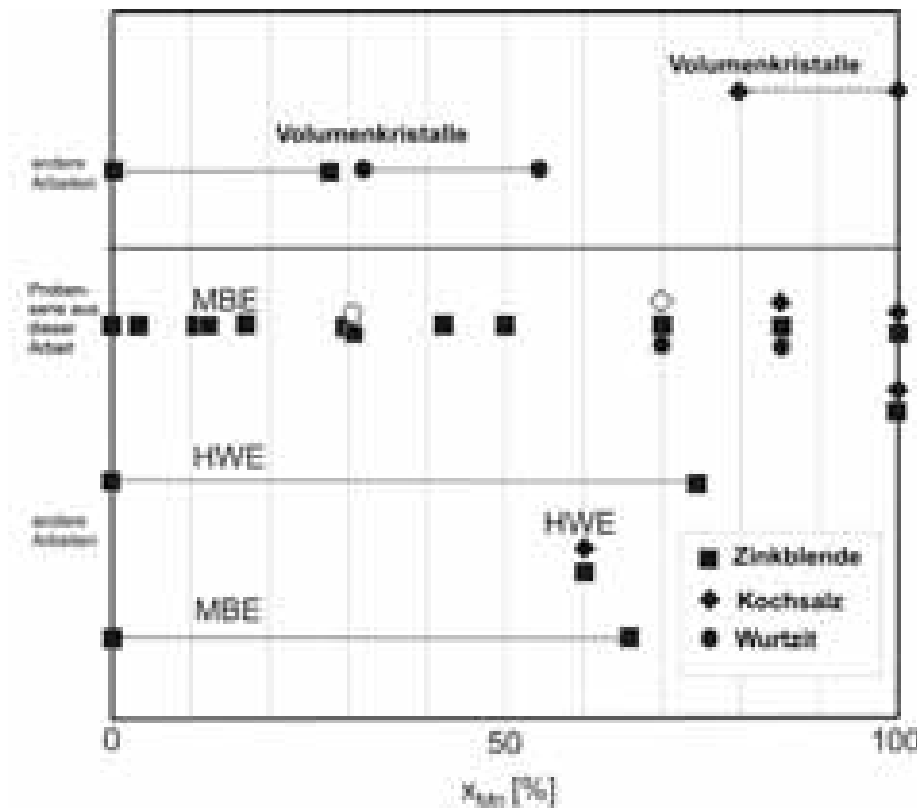


Abbildung 7.12: Übersicht über die erzielten Kristallstrukturen in den Proben aus dieser Arbeit und in den Proben anderer Arbeiten im Vergleich: Volumen kristalle, die mit dem Bridgeman-Verfahren hergestellt wurden, MBE-Schichten und Schichten, die mit Hot-Wall-Epitaxie (HWE) hergestellt wurden (veröffentlicht in [116]).

## 7.4 RHEED-Untersuchungen an dünnen ZnSe- und MnSe-Schichten

Wie in Abschnitt 4.1.2 beschrieben, treten oberhalb der kritischen Schichtdicke einer Epitaxieschicht mit einer Gitterfehlpassung gegenüber seiner kristallinen Unterlage strukturelle Veränderungen in der Schicht auf. Solche Fehlanpassungsverzerrungen lassen die Verspannung irreversibel relaxieren, so daß sich der *in-plane*-Gitterparameter der Wachstumsoberfläche dem Gitterparameter im entsprechenden Volumenmaterial annähert. Anschließendes Wachstum des Unterlagenmaterials kehrt dann nicht mehr zum ursprünglichen *in-plane*-Gitterparameter der Unterlage zurück, daher die Bezeichnung "plastisch" für diese irreversible Relaxation. Auch unterhalb der kritischen Schichtdicke weist die Wachstumsoberfläche einen veränderten *in-plane*-Gitterparameter auf, wenn die Oberfläche nicht lückenlos bedeckt ist, bei-

spielsweise bei Inselwachstum: Die Terrassen der Wachstumsoberfläche können sich nach außen und in die Lücken hinein entspannen und sich so den Verhältnissen des Volumenmaterials annähern. Da die Terrassen bzw. Inseln verschieden groß sind, ergibt sich eine Verteilung unterschiedlicher Gitterkonstanten auf der Oberfläche. Dieser Prozeß ist reversibel, wie sich herausstellt, wenn eine solche Wachstumsoberfläche vom Unterlagenmaterial bedeckt wird. Die *elastisch* relaxierte Epitaxieschicht wird von der bedeckenden Schicht wieder in den ursprünglichen Gitterparameter gezwungen.

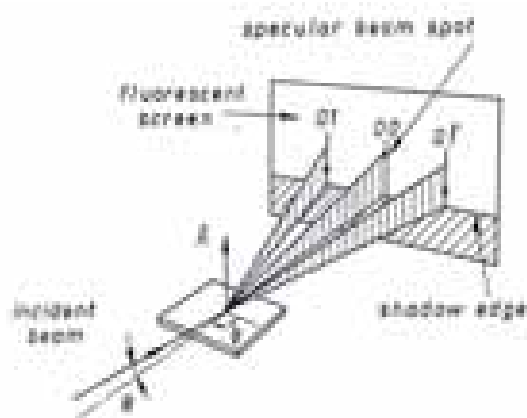


Abbildung 7.13: RHEED-Abbildung bei der Messung des Streakabstandes mit Einfallswinkel  $\theta$  und Azimutwinkel  $\phi$  [9].

Diese Erkenntnisse sind die Grundlage der in-situ-Bestimmung der kritischen Schichtdicke einer Epitaxieschicht mittels RHEED-Beobachtungen nach dem Vorbild von [10]. Nach Gleichung 3.4 besteht ein reziproker Zusammenhang zwischen dem Abstand der Streaks im RHEED-Bild und der in-plane-Gitterkonstante in Richtung des gewählten Azimutwinkels (siehe die Abbildungen 7.13 und 7.2). Im mit einer CCD-Kamera aufgenommenen RHEED-Bild wird laufend der Streakabstand bestimmt. Wird die RHEED-Geometrie während des Wachstums nicht verändert, dann kann man auf diese Weise die Verhältnisse der in-plane-Gitterkonstanten verschiedener Epitaxieschichten bestimmen. Auch eine Bestimmung des Absolutwertes ist ausgehend vom bekannten Wert der Gitterkonstanten des GaAs-Substrates möglich. Die Streakabstände hängen vom gewählten Azimut ab (siehe Abbildung 3.7), weil in verschiedenen Azimuten die fast ebene Ewald-Kugel an verschiedenen Ebenen im reziproken Gitter ausgerichtet ist. Bei den gewählten Flußverhältnissen (siehe Abschnitt 6.4) unterscheiden sich die RHEED-Muster von ZnSe und MnSe (siehe Abbildung 7.14) beträchtlich, was besonders im Linienprofil deutlich wird (siehe Abbildung 7.15).

In einem Linienprofil ist die Helligkeit der Leuchtpunkte über die Position entlang eines Querschnitts durch das RHEED-Bild aufgetragen. Streaks und Rekonstruktion

treten als Intensitätsmaxima hervor. Zur zeitabhängigen Bestimmung des Gitterparameters in der Wachstumsebene senkrecht zur Richtung des gewählten Azimuts wird ein solches Linienprofil in seiner Zeitentwicklung aufgenommen und der reziproke Abstand ausgewählter Streaks (beispielsweise des (00)- und des (10)-Streaks wie in Abbildung 7.15) gemessen. Für den letzten Schritt muß die Position der Streaks extrem genau bestimmt werden. Weil sich die Peaks auf einer recht steilen Flanke der Untergrundintensität mit zusätzlichen Intensitätsvariationen befinden, ergeben Gauß-Fits auch bei linearer Annäherung des Untergrundes recht ungenaue Ergebnisse, denn der Fitalgorithmus versucht, durch kompromißweises Verschieben der Peaks die Strukturen der Flanke mitzubeschreiben.

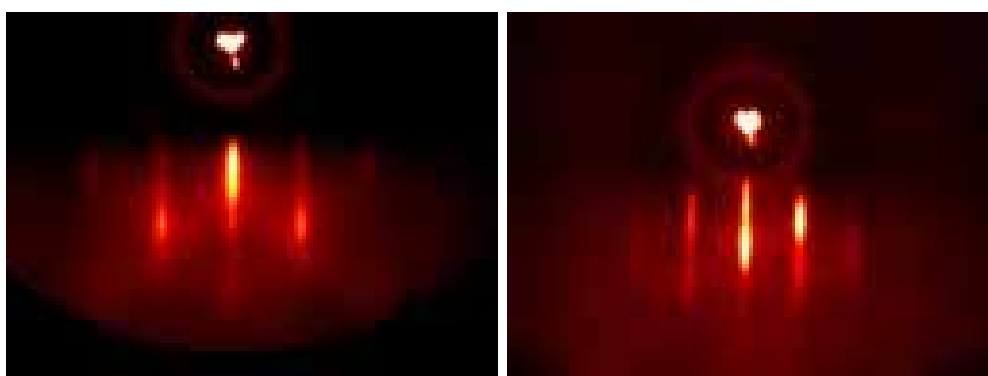


Abbildung 7.14: Vergleich von beim ZnSe-Wachstum aufgenommenen RHEED-Bildern in den Azimuten [010] (links) und [110] (rechts). Letzteres zeigt die Se-( $2 \times 4$ )-Rekonstruktion, und seine Streaks haben einen um den Faktor  $\sqrt{2}$  kleineren Abstand als im ersten.

Genauer ist ein Verfahren, in dem die Peaks zunächst vom Rest des Linienprofils isoliert werden, siehe die Kästchen in Abbildung 7.15, und innerhalb der Kästchen links und rechts vom Maximum auf 30 verschiedenen Höhen jeweils die Mitte der beiden x-Werte der linken und der rechten Seite der Kurve auf der jeweiligen Höhe bestimmt wird und die 30 Ergebnisse wiederum gemittelt werden. Dieses Verfahren wird programmgesteuert angewandt und ist so effizient, daß die zeitliche Veränderung der Gitterkonstanten in Echtzeit verfolgt werden kann.

Kritisch ist auch hier die Größe des Kästchens um den Peak. Wird es zu groß gewählt, dann entstehen Artefakte, weil die Flanke des Untergrunds und die benachbarten Rekonstruktionspeaks für MnSe erheblich intensiver sind als für ZnSe, was zu einem größeren Streakabstand für MnSe und damit einem kleineren Gitterparameter für MnSe als für ZnSe führt – entgegen der Realität. Zudem scheint sich in Wachstumspausen unter Se-Fluß wegen der dann helleren Rekonstruktion im [110]-Azimut der Gitterparameter zu ändern. Dies kann als Test verwendet werden, um die richtige Größe des Kästchens festzulegen. Weitere Artefakte können durch Kikuchi-Bänder verursacht werden.

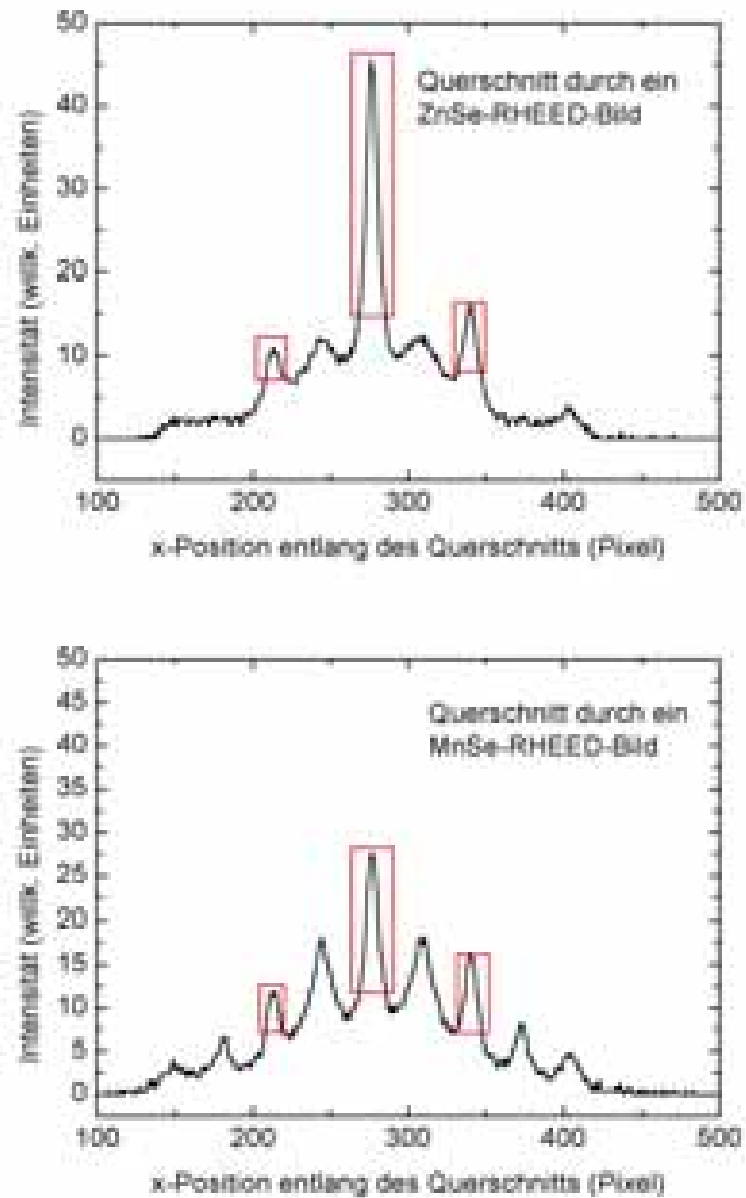


Abbildung 7.15: Vergleich der  $[110]$ -Linienprofile der RHEED-Bildes beim ZnSe-Wachstum (links) und beim MnSe-Wachstum (rechts).

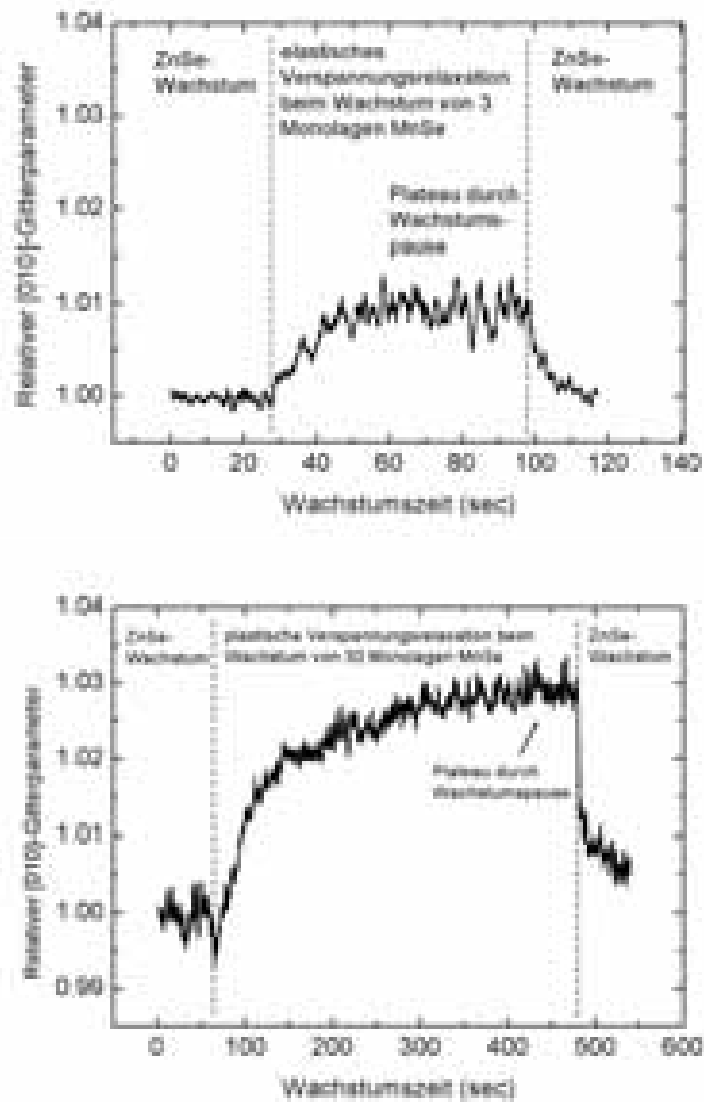


Abbildung 7.16: Relative [010]-in-plane-Gitterkonstante als Funktion der Zeit beim Wachstum eines MnSe-Films zwischen ZnSe-Schichten, gemessen mittels RHEED im [010]-Azimut. Oben: Elastische Verspannung von MnSe auf ZnSe unterhalb der kritischen Schichtdicke. Unten: Plastische Verspannung von MnSe auf ZnSe oberhalb der kritischen Schichtdicke.

Abbildung 7.16 zeigt je ein Beispiel für elastische (3 Monolagen MnSe gewachsen auf ZnSe und erneut bedeckt von ZnSe) und plastische Verspannungsrelaxation (30 Monolagen MnSe zwischen ZnSe-Schichten). Die Messungen des relativen Gitterparameters  $a_{\text{MnSe}}/a_{\text{ZnSe}}$  ergaben, daß sich die relative Gitterkonstante in verschiedenen Azimuten ( $[110]$ ,  $[010]$ ,  $[1\bar{1}0]$ ) auf die gleiche Weise ändert, sowohl im Fall elastischer, als auch im Fall plastischer Relaxation. Die Verspannung weist demnach keine Anisotropie in der Wachstumsebene auf. Nach plastischer Relaxation von MnSe und erneutem Wachstum von ZnSe nähert sich zwar die in-plane-Gitterkonstante wieder derjenigen von ZnSe an, aber sie erreicht diese vorerst nicht. (Erst nach längerem ZnSe-Wachstum relaxiert die ZnSe-Schicht wieder.) Der in-plane-Gitterparameter hat irreversibel zugenommen und die ZnSe-Deckschicht bleibt verspannt. Das Maß dieser Abweichung des Gitterparameters gibt Auskunft über den Grad plastischer Relaxation im MnSe-Film.

Um systematisch die Grenze zwischen elastischer und plastischer Relaxation zu untersuchen, wurde in mehreren Proben unter RHEED-Beobachtung eine Serie von MnSe-Filmen abgeschieden. Getrennt wurden diese Schichten durch 50 nm dicke ZnSe-Schichten, so daß auch nach plastischer Relaxation des MnSe durch Relaxation des bedeckenden ZnSe wieder die ursprüngliche Gitterkonstante vorliegt. In Abbildung 7.17 ist die zeitliche Änderung des relativen Gitterparameters bei der Bedeckung des MnSe-Films durch ZnSe dargestellt. Die dünn gezeichneten Kurven gehören zu dünnen, elastisch relaxierten MnSe-Filmen mit einer Filmdicke  $\leq 8$  Monolagen (dies entspricht 2 nm). Die elastische Verspannung am linken Rand der Kurve wächst mit der Filmdicke, aber schon nach 2 Monolagen ZnSe ist die ursprüngliche Gitterkonstante im Rahmen der Meßgenauigkeit ( $\pm 0.003$ ) wiederhergestellt. Für größere MnSe-Filmdicken ist das nicht mehr der Fall. Zwar läßt auch hier die bedeckende ZnSe-Schicht die Gitterkonstante schnell abfallen, aber es bleibt eine Restverspannung, die mit der MnSe-Filmdicke wächst. **Die kritische Schichtdicke von MnSe auf ZnSe(001) liegt demnach zwischen 8 und 9 Monolagen.**

Die plastische Relaxation erreicht in einer 40 Monolagen dicken MnSe-Schicht einen relativen Gitterparameter von ca. 1,035. Nach Abschnitt 6.6 liegt der Grenzfall einer vollständig relaxierten MnSe-Schicht bei 1,039, denn die Gitterfehlانpassung zwischen ZnSe und MnSe wurde zu 3.9% extrapoliert.

Eine transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung mit atomarer Auflösung (siehe Abbildung 7.18) ergab das gleiche Ergebnis. In der untersuchten Probe befindet sich eine Serie von MnSe-Filmen mit einer Dicke von 2, 4, 6, 8, 10, 15 bzw. 20 Monolagen zwischen 25 Monolagen dicken ZnSe-Abstandsschichten. Wie im Fall der CdSe-Quantenfilme ergibt sich auch hier eine leichte Durchmischung der Materialien. Die ersten beiden Filme hatten einen Mangangehalt von 50% bzw. 65%, die folgenden Filme nahezu 100%. Die Filme kristallisierten in der der Zinkblende-Struktur des Grundmaterials ZnSe, aber ab einer Dicke von 8 Monolagen (kritische Schichtdicke) treten zusätzlich Inseln im Film auf, die in der NaCl-Struktur kristallisiert und in die Zinkblende-Struktur der MnSe-Matrix eingebettet sind (siehe die Pfeile in Abbildung 7.18 oben).

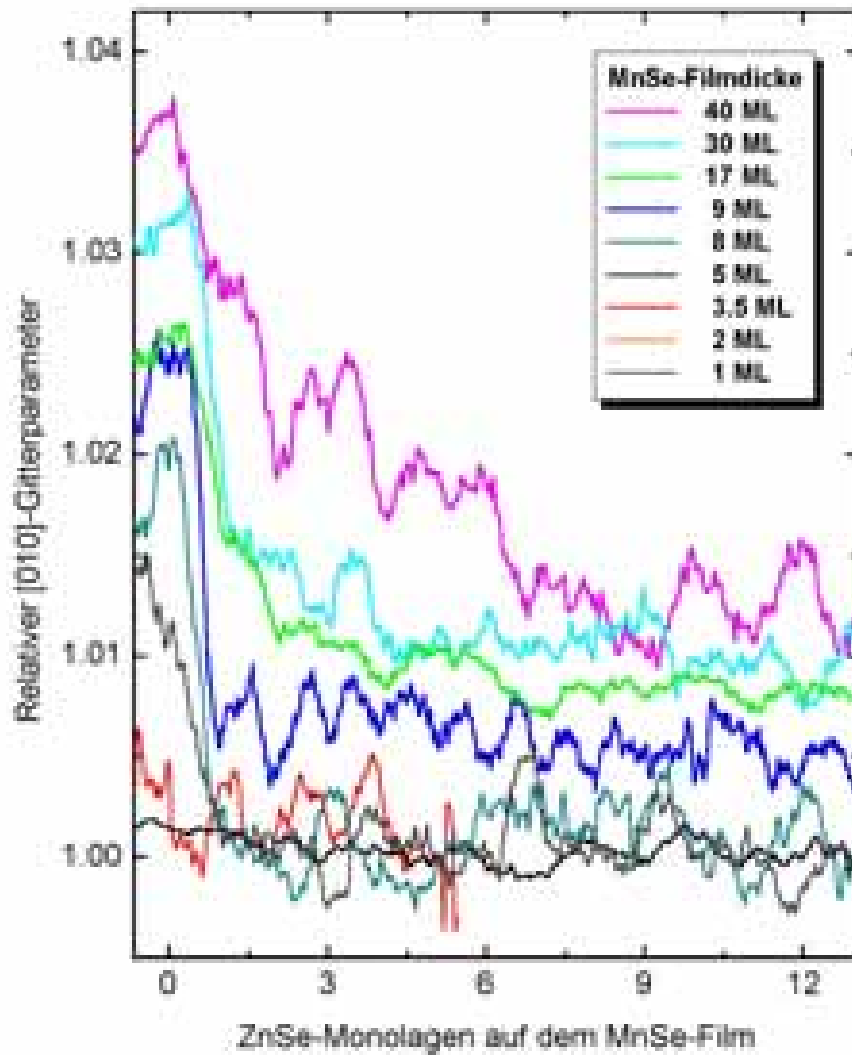


Abbildung 7.17: Relative [010]-in-plane-Gitterkonstante als Funktion der Zeit für eine Serie von MnSe-Filmen, jeweils während des ZnSe-Wachstums unmittelbar nach dem Wachstum des MnSe-Films, gemessen mittels RHEED im Azimut [010]. Die MnSe-Schichtdicke steigt in der Folge von Kurven von unten nach oben an.

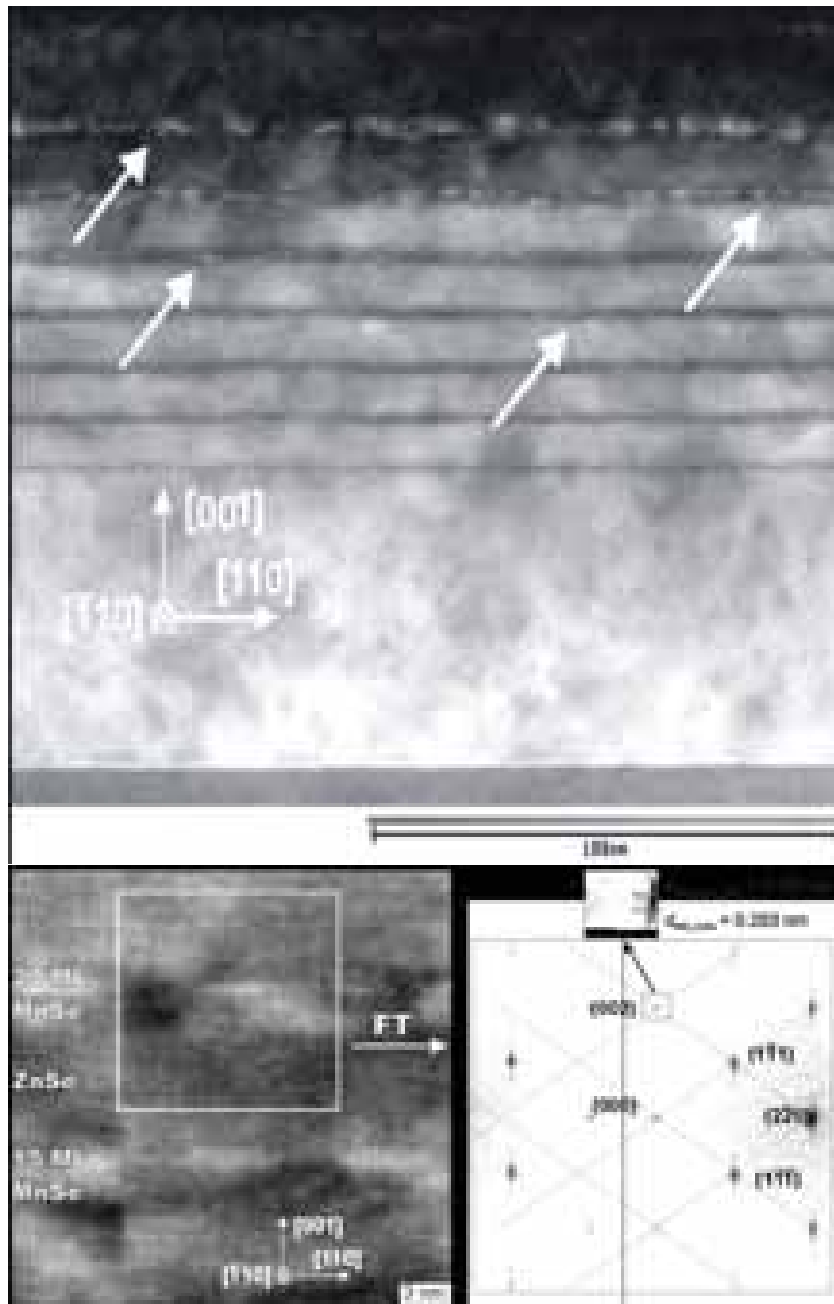


Abbildung 7.18: TEM-Untersuchung der kritischen Schichtdicke von MnSe auf ZnSe(001). Oben: TEM-Dunkelfeldaufnahme entlang der  $[\bar{1}10]$ -Achse. Unten: Hochauflösende TEM-Aufnahme entlang der  $[\bar{1}10]$ -Achse und das Beugungsbild des Quadrats, das eine NaCl-strukturierte Insel enthält.



## Kapitel 8

# Dotierung und elektrische Charakterisierung

### 8.1 Leitfähigkeit, Ladungsträgerkonzentration und Mobilität

Unter Dotierung versteht man den Einbau von Störstellen in einem Halbleiter, um dadurch definiert veränderbare Werte für die Teilchendichte der Kristallelektronen im Leitungsband bzw. Löcher im Valenzband zu erhalten. Unterschieden wird zwischen Akzeptoren, die wegen einer zu kleinen Bindungsvalenz Elektronen des Kristalls an sich binden, wodurch im Valenzband ein Loch erzeugt wird, und Donatoren, die wegen einer zu großen Bindungsvalenz ein Elektron in das Leitungsband abgeben. Überwiegen erstere, dann handelt es sich um einen p-Halbleiter (Löcher sind die Majoritätsladungsträger), im umgekehrten Fall spricht man von einem n-Halbleiter (Kristallelektronen sind die Majoritätsladungsträger).

Der Zusammenhang zwischen der elektrischen Leitfähigkeit  $\hat{\sigma}$ , der elektrischen Stromdichte  $\vec{j}$  und dem treibenden elektrischen Feld  $\vec{E}$  in einem elektrischen Bauelement lautet:

$$\vec{j} = \hat{\sigma} \vec{E} \quad (8.1)$$

Die Leitfähigkeit  $\hat{\sigma}$  ist im allgemeinen Fall ein Tensor, weil  $\vec{j}$  und  $\vec{E}$  im Festkörper nicht in die gleiche Richtung weisen müssen. In kubischen Kristallsystem ist das zunächst (ohne Magnetfeld) nicht der Fall, und  $\sigma$  kann als Skalar behandelt werden. Die Stromdichte kann in Beiträge zu verschiedenen Quasiimpulsen zerlegt werden:

$$\vec{j} = -\frac{1}{4\pi^3} \int d^3k e\vec{v}(\vec{k}) f(\vec{k}) \quad (8.2)$$

$f(\vec{k})$  oder  $f(E)$  ist dabei die Häufigkeitsverteilung der Ladungsträger. Diese Größe wird durch die Boltzmann-Transportgleichung beschrieben: Die Fermi-Verteilungsfunktion

$$f_0(E, T) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/(k_B T)} + 1} \quad (8.3)$$

angenähert durch

$$f_0(E, T) = e^{-(E-E_F)/(k_B T)} \quad (8.4)$$

für Energien  $E$  um viele  $k_B T$ -Intervalle oberhalb der Fermienergie  $E_F$  (wie zum Beispiel für die freien Ladungsträger im nichtentarteten Halbleiter, bei dem das Fermienergielevel sich relativ weit entfernt von den Rändern der Bandlücke befindet) wird durch Diffusions- und Streuprozesse und äußere Felder zur Funktion  $f$  modifiziert [126].

In der linearisierten Relaxationsnäherung der Boltzmann-Transportgleichung [127] gilt für kubische Kristalle:

$$\sigma = \frac{e^2}{4\pi^3} \int d^3k \tau(\vec{k}) |\vec{v}(\vec{k})| \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \quad (8.5)$$

$$= \frac{e^2}{4\pi^3} \frac{e^2}{4\pi^3 \hbar} \int_{E=0}^{\infty} dE \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \int_{E=\text{const}} dS \tau(\vec{k}) |\vec{v}(\vec{k})| \quad (8.6)$$

Die Relaxationszeit  $\tau(\vec{k})$  ist die charakteristische Zeit, in der eine Abweichung von der Gleichgewichtsverteilung  $f_0(E, T)$  wieder auf den Bruchteil  $1/e$  abgeklungen ist. Sie hängt vom Streumechanismus ab und ist anschaulich die mittlere Streuzeit bei beliebigen Streuprozessen von Elektronen im Festkörper

Für **entartet dotierte Halbleiter und Metalle** trägt zu diesem Integral hauptsächlich die Fermikante bei:

$$\sigma = \frac{e^2}{12\pi^3 \hbar} \int_{E=E_F} dS_F \tau(k_F) v(k_F) \quad (8.7)$$

Entscheidend sind also die Größe der Fermifläche  $S_F$ , die Geschwindigkeit der Ladungsträger an der Fermifläche  $v(k_F)$ , sowie die mittlere Streuzeit  $\tau(k_F)$ . In der Näherung freier Elektronen ist die Fermifläche eine Kugel, und es gilt:

$$S_F = 4\pi k_F^2, k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}, v_F = \frac{\hbar}{m^*} k_F \quad (8.8)$$

also:

$$\sigma = \frac{e^2 n \tau(k_F)}{m^*} = en\mu \quad (8.9)$$

mit der Teilchenzahldichte der Ladungsträger  $n$ , der effektiven Masse  $m^*$  und der Ladungsträgermobilität  $\mu$ :

$$\mu = \frac{e}{m^*} \tau(k_F) \quad (8.10)$$

Setzt man  $\vec{j} = -en\vec{v}$  in die Gleichung 8.9 ein, so erhält man die anschauliche Bedeutung der Mobilität:

$$\vec{v} = \mu \vec{E} \quad (8.11)$$

Die Mobilität ist also der Quotient aus der Wirkung (Driftgeschwindigkeit  $v$ ) und der Ursache (treibendes elektrisches Feld  $E$ ) des Drifts der freien Ladungsträger.

Für **nichtentartete Halbleiter** erhält man einen ähnlichen Zusammenhang:

$$\sigma = \frac{e^2 n \tau_n}{m_n^*} + \frac{e^2 p \tau_p}{m_p^*} \quad (8.12)$$

Zur vereinfachten Herleitung nimmt man konstante skalare effektive Massen  $m^*$  und Isotropie von  $\tau(\vec{k})$  an. Für das Leitungsband gilt:

$$E = E_C + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n^*}, \quad \vec{v} = \frac{\hbar \vec{k}}{m_n^*} \quad (8.13)$$

Nach Gleichung 8.6 gilt für den Beitrag des Leitungsbandes zur Leitfähigkeit:

$$\sigma_n = \frac{e^2}{m_n^*} \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2m_n^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_{E_C}^{\infty} dE (E - E_C)^{3/2} \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \tau_n(E) \quad (8.14)$$

Die Ladungsträgerkonzentration ist das Integral des Produktes aus Zustandsdichte und Fermi-Verteilungsfunktion:

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m_n^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_{E_C}^{\infty} dE (E - E_C)^{1/2} f_0 \quad (8.15)$$

$$= \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2m_n^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_{E_C}^{\infty} dE (E - E_C)^{3/2} \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \quad (8.16)$$

Der letzte Schritt folgt durch partielle Integration. Mit

$$\tau_n := \frac{\int_{E_C}^{\infty} dE \tau_n(E) (E - E_C)^{3/2} \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right)}{\int_{E_C}^{\infty} dE (E - E_C)^{3/2} \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right)} \quad (8.17)$$

und dem analogen Term für  $\tau_p$  erhält man Gleichung 8.12. Anschaulich ist  $\tau_n$  die *über die Teilchenzahl gemittelte Relaxationszeit*:

$$\tau_n = \frac{\int dn \tau}{\int dn} \quad (8.18)$$

## 8.2 Hall-Effekt

Wie in Abschnitt 8.1 angedeutet, kann in kubischen Kristallsystemen die Leitfähigkeit Tensorcharakter haben, wenn sich der Kristall in einem Magnetfeld befindet. Genau dies ist beim Hall-Effekt der Fall: Eine Schicht des zu charakterisierenden Materials wird in einem Magnetfeld, das senkrecht auf der Oberfläche steht, von einem Strom  $I$  durchflossen. Aufgrund der Lorentzkraft

$$\vec{F} = q(\vec{v}_D \times \vec{B}) = \frac{1}{n}(\vec{j} \times \vec{B}) \quad (8.19)$$

( $v_D$  ist die Driftgeschwindigkeit der Ladungsträger,  $q$  ihre Ladung,  $\vec{B}$  das Magnetfeld,  $n$  die Ladungsträgerkonzentration,  $j$  die Stromdichte) werden die Ladungsträger in Richtung der Schichtebene senkrecht zur Stromrichtung abgelenkt, bis sich dadurch der Lorentzkraft die Kraft des durch die Ladungsträgerakkumulation entstehenden elektrischen Feldes entgegenstellt und sie ausgleicht. Als Hall-Spannung  $U_H$  ist dieses elektrische Feld an seitlich angebrachten Kontakten meßbar. Dies ist ein Beispiel für die oben beschriebene Nichtparallelität von  $\vec{j}$  und  $\vec{E}$  - das elektrische Feld in der Schichtebene setzt sich zusammen aus dem treibenden elektrischen Feld und dem elektrischen Feld der Hallspannung.

$$E_x = \rho j_x + (\rho \mu B_z) j_y \quad (8.20)$$

$$E_y = -(\rho \mu B_z) j_x + \rho j_y \quad (8.21)$$

( $\mu$  ist die Hall-Mobilität,  $\rho$  ist der spezifische Widerstand) oder kompakter:

$$\vec{E} = \hat{\rho} \vec{j} \quad (8.22)$$

mit der Matrix  $\hat{\rho}$  des spezifischen Widerstandes:

$$\hat{\rho} = \rho_0 \begin{pmatrix} 1 & \mu B_z \\ -\mu B_z & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \rho_0 & B/nq \\ -B/nq\rho_0 & \rho_0 \end{pmatrix} = \rho_0 \begin{pmatrix} 1 & \omega_c \tau \\ -\omega_c \tau & 1 \end{pmatrix} \quad (8.23)$$

(zusätzlich können noch Diagonalterme proportional zu  $\vec{B}^2$  auftreten, die sogenannte Magnetowiderstandsänderung:  $\rho(\vec{B}) = \rho_0 + \text{const} \cdot \vec{B}^2$ ), wobei die folgenden Zusammenhänge verwendet wurden:

$$\mu = \frac{q}{m^*} \tau, \quad \omega_c = \frac{qB}{m^*} \quad (8.24)$$

( $\omega_c$  ist die Zyklotronfrequenz), also:  $\omega_c \tau = qB\tau/m^* = \mu B$

Die Leitfähigkeitsmatrix erhält man durch Invertieren der Matrix des spezifischen Widerstandes:

$$\hat{\sigma} = \frac{\sigma_0}{1 + (\mu B_z)^2} \begin{pmatrix} 1 & -\mu B_z \\ \mu B_z & 1 \end{pmatrix} \quad (8.25)$$

mit  $\sigma_0 = \rho_0^{-1}$ .

### 8.3 Die van-der-Pauw-Methode

Eine Standardmeßanordnung zur Bestimmung des spezifischen Widerstands  $\rho_0$ , der Ladungsträgerkonzentration  $n$  und der Mobilität  $\mu$  im Rahmen des Hall-Effekts ist die van-der-Pauw-Methode. Sie wird zur elektrischen Charakterisierung von dünnen n- oder p-dotierten Halbleiterschichten, die sich auf isolierendem Substrat befinden, verwendet: Am Rand der Halbleiterschicht werden vier Kontakte M, N, O, P angebracht (siehe Bild 8.1). Die van-der-Pauw-Methode erfolgt dann in zwei Schritten: Zur Bestimmung des *spezifischen Widerstandes* fließt ein Strom durch *benachbarte*

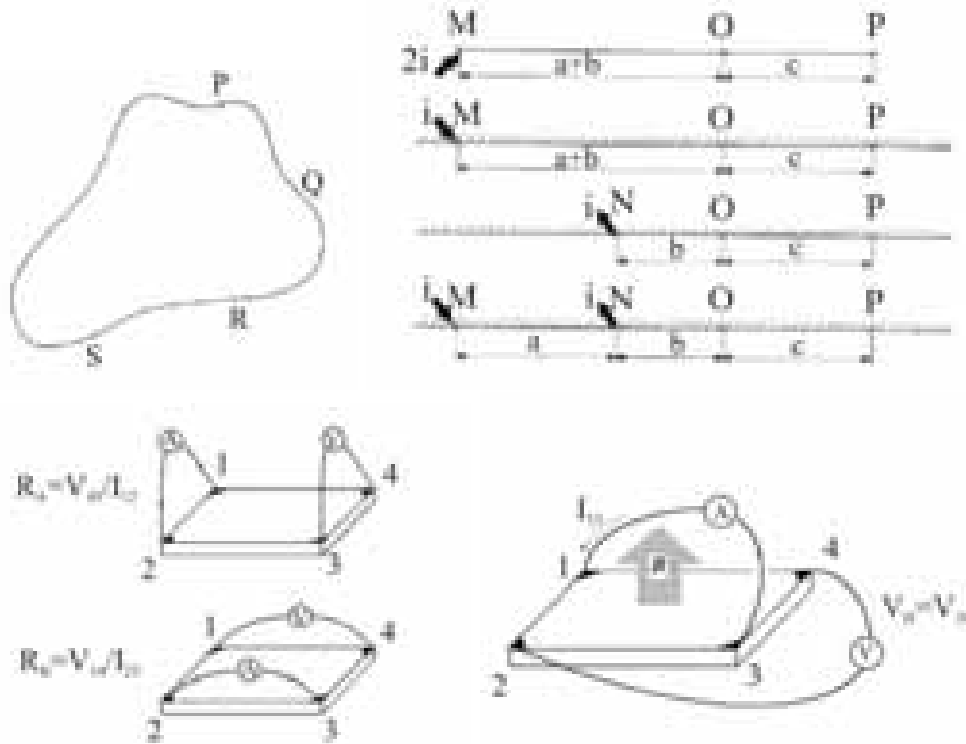


Abbildung 8.1: Zur van-der-Pauw-Methode. Oben links: Eine flache Lamelle beliebiger Form mit den 4 Kontakten M, N, O, P am Rand. Oben rechts: Zur Herleitung des Theorems 8.27 [128]. Unten links: Anschlüsse zur Messung des spezifischen Widerstandes. Unten rechts: Anschlüsse zur Messung der Hall-Konstanten und der Ladungsträgerkonzentration [129].

Kontakte, z.B. M und N, der einen Spannungsabfall zwischen den beiden anderen Kontakten, hier O und P, verursacht. Aus dem Quotient

$$R_{MN,OP} = \frac{U_{OP}}{I_{MN}} \tag{8.26}$$

und den entsprechenden Werten für zyklisch permutierte Kontakte kann der spezifische Widerstand berechnet werden (siehe Abbildung 8.1 (unten links) und Abschnitt 8.3.1).

Zur Bestimmung der *Ladungsträgerkonzentration* und der Ladungsträgermobilität fließt ein Strom durch *gegenüberliegende* Kontakte, z.B. M und O, der im Magnetfeld eine Hallspannung zwischen den beiden anderen Kontakten, hier N und P, verursacht, (siehe Abbildung 8.1 (unten rechts) und Abschnitt 8.3.2).

Van der Pauw konnte zeigen [128], daß unter den folgenden Bedingungen die Position der Kontakte keinen Einfluß auf die Auswertung hat:

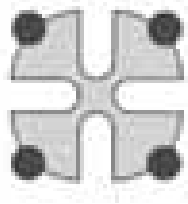


Abbildung 8.2: Kleeblattgeometrie [91].

- Die vier Kontakte sind punktförmig und befinden sich am Rand der Probe. Experimentell wird das durch sehr kleine Kontakte angenähert, die nahe am Rand platziert werden oder durch die sogenannte Kleeblattgeometrie, siehe Abbildung 8.2, in der die vier "Blätter" des Kleeblatts nur der Stromzuführung zum Rand des inneren Quadrates dienen.
- Die Schicht ist isotrop und hat eine homogene Dicke.
- Die Schichtdicke ist klein im Vergleich zu den lateralen Dimensionen. Dies erlaubt die Näherung  $\text{rot}\vec{j} = 0$ . Da sich keine Stromquelle auf der Probe befindet, gilt auch  $\text{div}\vec{j} = 0$ .
- Die Schicht ist einfach zusammenhängend, d.h. sie ist frei von Löchern und nichtleitenden Einschlüssen.

### 8.3.1 Bestimmung des spezifischen Widerstandes

Allgemein gilt bei der Widerstandsmessung das Theorem (siehe [128])

$$\exp\left(-\frac{\pi d R_{MN,OP}}{\rho}\right) + \exp\left(-\frac{\pi d R_{NO,PM}}{\rho}\right) = 1 \quad (8.27)$$

( $d$  ist die Schichtdicke). Durch numerische Lösung dieser Gleichung kann man aus den gemessenen Werten  $R_{MN,OP}$  und  $R_{NO,PM}$  den spezifischen Widerstand der Schicht bestimmen. Der Beweis erfolgt in zwei Schritten [128, 130]: Zunächst wird das Theorem für den Spezialfall einer unendlichen Halbebene, die am Rand kontaktiert wurde, bewiesen. Es wird dann gezeigt, daß die Relation für beliebige Formen des Randes gelten muß, weil mittels einer konformen Abbildung der Randform und ihrer Kontakte auf die Halbebene mit ihren Kontakten auch die Feldlinien und Stromverläufe mittransformiert werden. Für den ersten Beweisschritt betrachtet man zunächst drei Kontakte am Rand der Halbebene (siehe Abbildung 8.1 (oben rechts)). Ein Strom  $I$  fließe vom Kontakt M ausgehend nach unten zum Rand der Halbebene im Unendlichen. Dieser Stromverlauf muß radial sein, wie man aus dem Vergleich mit einem Strom doppelter Stromstärke  $2I$  durch eine nach oben hin ergänzte volle Ebene sehen kann: Da dabei kein Strom senkrecht durch die horizontale Linie durch den Kontakt M fließt, ändert sich nichts am Stromverlauf, wenn man

die obere Halbebene entfernt. Die Stromdichte ist also im Abstand  $r$  vom Kontakt M:

$$j = \frac{2I}{2\pi r d} \quad (8.28)$$

Nach dem ohmschen Gesetz ist auch das zugehörige elektrische Feld radial:

$$E = \rho j = \frac{\rho I}{\pi r d} \quad (8.29)$$

Zwischen den Kontakten O und P wird folgende Potentialdifferenz gemessen:

$$U_{OP} = \phi(r_P) - \phi(r_O) = \int_P^O E dr = \frac{\rho I}{\pi d} \int_{r_P}^{r_O} \frac{dr}{r} = -\frac{\rho I}{\pi d} \ln \frac{a+b+c}{a+b} \quad (8.30)$$

(Die Längen  $a$ ,  $b$  und  $c$  sind in Abbildung 8.1 (oben rechts) angedeutet.) Als nächstes wird ein Strom betrachtet, der aus dem Rand der Halbebene im Unendlichen in den Kontakt N fließt. Eine analoge Rechnung wie im ersten Fall ergibt:

$$U_{OP} = +\frac{\rho I}{\pi d} \ln \frac{b+c}{b} \quad (8.31)$$

Der tatsächliche Stromverlauf ausgehend von Kontakt M und einmündend in den Kontakt N ist nun die Überlagerung (Superposition) aus diesen beiden Fällen. Der Spannungsabfall  $U_{OP}$  ist daher die Summe der beiden berechneten Spannungsabfälle. Für die Größe  $R_{MN,OP}$  folgt:

$$R_{MN,OP} = \frac{\rho}{\pi d} \ln \frac{(a+b)(b+c)}{(a+b+c)b} \quad (8.32)$$

Analog gilt bei zyklischer Vertauschung der Kontakte:

$$R_{NO,PM} = \frac{\rho}{\pi d} \ln \frac{(a+b)(b+c)}{ac} \quad (8.33)$$

Setzt man diese beiden Ausdrücke in die linke Seite des Theorems ein, ergibt sich:

$$\exp\left(-\frac{\pi d}{\rho} R_{MN,OP}\right) + \exp\left(-\frac{\pi d}{\rho} R_{NO,PM}\right) \quad (8.34)$$

$$= \frac{(a+b+c)b}{(a+b)(b+c)} + \frac{ac}{(a+b)(b+c)} = 1 \quad \text{q.e.d} \quad (8.35)$$

Definiert man für den allgemeinen Fall beliebiger Randform der Probe:

$$x_1 := \pi d R_{MN,OP} \quad (8.36)$$

$$x_2 := \pi d R_{NO,PM} \quad (8.37)$$

$$f := \frac{x_1 + x_2}{2\rho \ln 2} \quad (8.38)$$

so lautet das Theorem 8.27

$$e^{-x_1/\rho} + e^{-x_2/\rho} = 1 \quad (8.39)$$

Nach Einsetzen von

$$x_1 = \frac{1}{2}((x_1 + x_2) + (x_1 - x_2)) \quad (8.40)$$

$$x_2 = \frac{1}{2}((x_1 + x_2) - (x_1 - x_2)) \quad (8.41)$$

erhält man die folgende Beziehung zwischen  $f$  und  $x_1/x_2$ :

$$e^{-\ln 2/f} \cosh \left( \frac{(x_1/x_2) - 1}{(x_1/x_2) + 1} \times \frac{\ln 2}{f} \right) = \frac{1}{2} \quad (8.42)$$

Dies beweist, daß  $f$  als (implizite) Funktion von  $x_1/x_2 = R_{MN,OP}/R_{NO,PM}$  geschrieben werden kann.

Mit dem Mittelwert aus den beiden Widerstandsgrößen  $R_{MN,OP}$  und  $R_{NO,PM}$  erhält man daraus folgende allgemeine Beziehung für den spezifischen Widerstand bei beliebiger Randform der Probe:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_{MN,OP} + R_{NO,PM}}{2} \cdot f(R_{MN,OP}/R_{NO,PM}) \quad (8.43)$$

wobei  $f$  die implizite Lösung der Gleichung 8.42 ist. Nach dem Reziprozitätstheorem für Vierpole gilt außerdem

$$R_{MN,OP} = R_{OP,MN}, \quad R_{NO,PM} = R_{PM,NO} \quad (8.44)$$

Man kann also die Genauigkeit der Messung weiter verbessern, wenn man jeweils beide Widerstandsgrößen mißt und mittelt. Um störende zusätzliche Spannungen durch thermoelektrische Potentiale aus der Rechnung zu entfernen, wiederholt man die Messung mit umgekehrter Polarität sowohl der Stromquelle als auch der Spannungsmessung und mittelt die Resultate.

Sind die beiden Widerstandsgrößen gleich, dann ist der Quotient 1 und die Lösung der impliziten Gleichung für  $f$  ist ebenfalls 1. Dies ist bei ideal quadratischen Proben in der van-der-Pauw-Geometrie gegeben, so daß für diesen Fall folgt:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_{MN,OP} + R_{NO,PM}}{2} \quad (8.45)$$

### 8.3.2 Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration und der Mobilität

Ein Stromfluß durch gegenüberliegende Kontakte, beispielsweise M und O, verursacht nach den Gleichungen 8.20 in einem Magnetfeld  $B$  senkrecht zur Probenoberfläche ein elektrisches Feld zwischen den beiden übrigen Kontakten N und P. Siehe dazu Abbildung 8.3: Das Hall-Feld  $E_H$  gleicht im stationären Zustand die Lorentzkraft aus und steht damit senkrecht auf den Stromlinien.



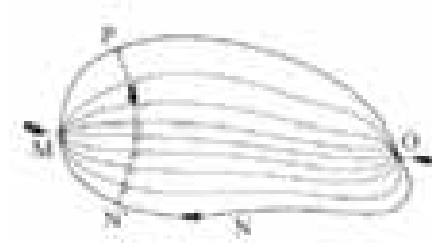


Abbildung 8.3: Zur van-der-Pauw-Methode. Ein spezieller Weg von P nach N wird gewählt: Zunächst senkrecht zu den Stromlinien, dann parallel zu einer Stromlinie durch N' und N [128]

Als Hallspannung bezeichnet man die Differenz zwischen der Spannung bei eingeschaltetem Magnetfeld und der Spannung ohne Magnetfeld:

$$U_H = U_{NP}(B) - U_{NP}(0) = \frac{1}{2}(U_{NP}(B) - U_{NP}(-B)) \quad (8.46)$$

Sie entspricht dem negativen Wegintegral über das Hall-Feld  $E_H$  zwischen den Punkten N und P:

$$U_H = - \int_N^P \vec{E}_H d\vec{s} \quad (8.47)$$

Führt man den Weg wie in Abbildung 8.3 angedeutet über einen Teilweg senkrecht zu den Stromlinien zwischen den Punkten P und N', dann trägt der zweite Teilweg entlang einer Stromlinie zwischen N' und N nichts bei ( $\vec{E}_H \perp \vec{j}$ , siehe oben):

$$U_H = \int_P^{N'} \vec{E}_H d\vec{s} = \frac{1}{nq} B \int_P^{N'} \vec{j} d\vec{s} = \frac{1}{nq} B \frac{I}{d} \quad (8.48)$$

Im letzten Schritt wurde implizit das Wegintegral auf ein Flächenintegral über die Probendicke  $d$  erweitert.

Für die Ladungsträgerkonzentration und Mobilität folgt:

$$n = \frac{BI}{qdU_H} \quad (8.49)$$

$$\mu = \frac{\sigma}{qn} = \frac{1}{\rho qn} \quad (8.50)$$

Oft tragen mehrere Kanäle von Ladungsträgern zum Strom bei. Es gibt sowohl Kristallelektronen als auch Löcher in intrinsischen Halbleitern, es kann in einer Heterostruktur mehr als ein Subband geben, das von einem zweidimensionalen Elektronengas (2DEG) besetzt wird, und in modulationsdotierten Strukturen treten oft unerwünschte parallele Kanäle für die Elektronen auf. Für zwei parallele Kanäle von Elektronen und/oder Löchern mit den Teilchenzahldichten  $n_{1,2}$  und Mobilitäten  $\mu_{1,2}$

steht anstelle von  $1/(nq)$ , der sogenannten Hallkonstante  $R_H$ , in der Gleichung 8.50 die Größe:

$$R_H = \frac{\text{sgn}(q_1)n_1\mu_1^2 + \text{sgn}(q_2)n_2\mu_2^2}{e(n_1\mu_1 + n_2\mu_2)^2} \quad (8.51)$$

$\text{sgn}(q_i)$  sind die Vorzeichen der Ladungen der betrachteten Ladungsträger [127, 91].

## 8.4 Metall-Halbleiter-Übergang

In Abbildung 8.4 ist dargestellt, wie sich das Bandschema eines Metalls und eines n-Halbleiters ändern, wenn beide in Kontakt gebracht werden. Solange sie noch getrennt sind, befinden sich die beiden Vakuumniveaus auf der gleichen, die Fermi-niveaus auf verschiedener Höhe. Nach Verbinden der beiden Materialien bewegen sich Kristallelektronen so lange vom Material mit geringerer Austrittsarbeit  $\phi$  und damit höherem Fermi-niveau zum anderen Material, bis sich in den beiden Schichten genügend fehlende bzw. überschüssige Ladungsträger akkumuliert haben (Raumladung), damit das dadurch entstehende elektrische Potential einen weiteren Nettoaustausch von Ladungsträgern verhindert: Das Potential der Raumladung verschiebt die Vakuumniveaus der beiden Schichten, bis die Fermi-niveaus übereinstimmen und nicht länger ein Antrieb für einen Austausch von Ladungsträgern besteht. In der Nähe der Grenzfläche verbiegen sich die Bänder des Halbleiters. Das Metall kann im Vergleich dazu wegen der sehr viel höheren Ladungsträgerkonzentration als Äquipotentialraum behandelt werden; daher ist in den metallischen Bändern keine Bandverbiegung erkennbar. Die Raumladungszone im Metall ist sehr viel dünner als im Halbleiter und wird daher im allgemeinen nicht gezeichnet.

Die Kontaktspannung des Metall-Halbleiter-Übergangs ist

$$\phi_{\text{Met}} - \phi_{\text{HL}} = \phi_{\text{HL}} - (\chi_{\text{HL}} + E_F - E_{\text{LB}}) \quad (8.52)$$

( $\chi_{\text{HL}}$  ist die Elektronenaffinität. Sie unterscheidet sich im Halbleiter von der Austrittsarbeit um die Differenz zwischen Fermi-niveau und Leitungsbandkante.)

Ist die Austrittsarbeit des Metalls kleiner als die des n-Halbleiters, werden an der Kontaktfläche im Halbleiter Elektronen angereichert und es bildet sich an der Grenzfläche eine **niederohmige Anreicherungsschicht** aus, die einen gut leitenden **ohmschen Kontakt** zwischen Metall und n-Halbleiter gewährleistet.

Im umgekehrten Fall (siehe Abbildung 8.4) entsteht im n-Halbleiter eine große **Verarmungszone** ähnlich einem pn-Übergang zwischen einem p-dotierten Halbleiter und einem n-dotierten Halbleiter. Diese Verarmungszone stellt eine **Barriere** für die Ladungsträger dar, die durch zusätzliches Anlegen einer äußeren Spannung (Nivellierung der Vakuumniveaus) für die thermisch angeregten Ladungsträger leichter überwindbar oder durchtunnelbar ist und so für eine diodenähnliche Kennlinie des sogenannten **Schottky-Kontakts** sorgt. Wenn eine Schottky-Barriere durch sehr hohe Dotierung sehr dünn ist, dann können die Ladungsträger leicht hindurchtunneln, was zu einer ohmschen Kennlinie führt, obwohl es sich immer noch um einen

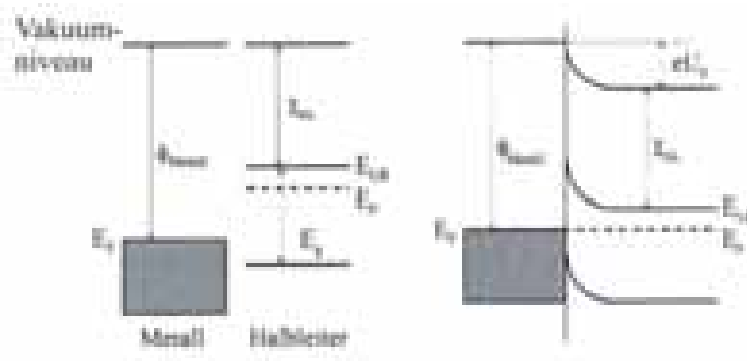


Abbildung 8.4: Bandschema am Metall-Halbleiter-Übergang für den Fall eines dotierten Halbleiters [127].

Shottky-Kontakt handelt. Dieses Prinzip liegt vielen eindiffundierten oder legierten Kontakten zugrunde.

## 8.5 Kleeblatt-Strukturierung der dotierten Proben, Kontaktierung und Hall-Effekt-Messung



Abbildung 8.5: Links: Eine Kleeblattprobe nach lithographischer Strukturierung und Kontaktierung. Rechts: Untersuchung der Probe auf Indium-Tröpfchen nach der Eindiffusion der Indiumkontakte [131].

Wie in Abschnitt 8.3 beschrieben, ist eine **Kleeblattgeometrie** eine wichtige Voraussetzung für die Genauigkeit der Hall-Effekt-Messungen an dotierten Proben. In Abbildung 8.5 (links) ist eine solche prozessierte Kleeblattprobe zu sehen.

Die dotierten Halbleiterschichten werden epitaktisch auf undotierten und damit quasi isolierenden GaAs-Substraten aufgewachsen. Dotierte Schichten werden auf semi-

isolierendem (undotiertem) GaAs epitaktisch abgeschieden. Eine mögliche Fehlerquelle ist dabei die Diffusion von Zn-Ionen in das GaAs-Substrat, wo es als Akzeptor agiert. Unter Umständen mißt man p-Leitung, die sich nicht in der II-VI-Schicht vollzieht, sondern im Substrat. Umgekehrt kann Ga in die II-VI-Schicht diffundieren und dort als Donor wirken. Dadurch wird die n-Leitung in der Grenzschicht erhöht. Aus diesen Gründen ist darauf zu achten, daß vor dem Wachstum einer dotierten II-VI-Schicht auf GaAs zunächst eine undotierte II-VI-Schicht gewachsen wird, die die Schicht von der Unterlage weitgehend isoliert.

Unmittelbar nach dem Wachstum werden die Kontaktpunkte auf die Probe aufgebracht:

- Ein Übergang zwischen Indium und den Materialien ZnSe und  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  bildet einen Ohmschen Kontakt (siehe Abschnitt 8.4), während Gold einen Schottky-Kontakt erzeugt. Punktförmige Kontakte werden auf die Proben durch eine Metallmaske mit Löchern oder durch strukturierten Lack (siehe Abschnitt 9.3) aufgedampft. Dabei befindet sich die Probe im Vakuum; das Aufdampfmetall wird in einem Schiffchen, durch das sehr hohe Ströme fließen (200 A für Indium, 400 A für Gold), erhitzt und verdampft. Ein Quarzplättchen neben der Probe registriert über die Änderung der trägen schwingenden Masse des schwingenden Quarzes die Dicke der aufgedampften Schicht. Für einen guten Kontakt hat sich eine Dicke von 200 nm bewährt.
- Nach dem Aufdampfen muß die Probe abkühlen, bevor sie ausgeschleust wird. Anschließend wird sie in einer strömenden Stickstoffatmosphäre in einer Quarz-Glasröhre unter einer Halogenlampe 4.5 Minuten auf der Temperatur 150 °C gehalten. Der Stickstofffluß soll die Oxidation des Halbleitermaterials bei erhöhter Temperatur verhindern. Durch diese Prozedur diffundiert das aufgedampfte Material etwa 150 nm tief in die Probe hinein. Dadurch wird eine besser leitende Grenzfläche zwischen Metall und Halbleiter geschaffen. Bei dieser Temperatur und bei genügend langsamer Steigerung der Helligkeit der Lampe (Endtemperatur erst nach 3 Minuten erreicht) wird vermieden, daß sich Indium-Tröpfchen über die Probe verteilen, wie Tests zeigen, siehe Abbildung 8.5 (rechts).
- Im nächsten Schritt wird die Probe belackt (in einer Lackschleuder wird der Lack auf der Probe durch Zentrifugalkräfte gleichmäßig verteilt), der Lack wird gebacken, und die Probe wird durch eine Chrom-Glas-Maske mit dem gewünschten Kleeblattmuster, das passend um die vier Kontaktpunkte justiert wurde, in einem Mask-Aligner belichtet. Der belichtete Teil des Lacks kann nun durch Entwicklung abgelöst werden. Leider bildet sich in der Lackschleuder am Rand der Probe ein sehr dicker Lackwulst, der trotz Belichtung beim Entwickeln nicht abgelöst werden kann. Um zu verhindern, daß die kleinen Quadrate der fertigen Kleeblattstruktur mit am Rand stehengebliebenen dotierten Halbleitermaterial verbunden sind, muß dieser Lackwulst manuell entfernt werden.

- Nun wird die Halbleiterschicht im unbelackten Teil der Probe mit einer  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-HBr-H}_2\text{O}$ -Ätzlösung abgeätzt. Die Probe wird anschließend gespült und vom restlichen Lack befreit.

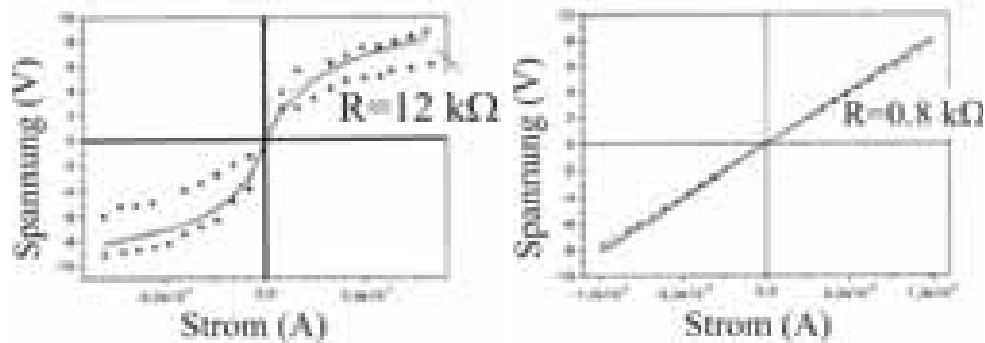


Abbildung 8.6: Entwicklung der Kennlinie einer n-dotierten ZnSe-Probe hin zu rein ohmschem Charakter durch eine Erhitzungs- und Eindiffusionsprozedur

- Für ZnSe und Indium gilt  $\chi_{\text{ZnSe}} = 4.09 \text{ eV}$  [132],  $\phi_{\text{In}} = 4.12 \text{ eV}$ , so daß man bei kleinen Dotierungen (das entspricht einem größeren Abstand zwischen Leitungsbandkante und Fermi-niveau) eher einen Schottky-Übergang vermuten würde. Tatsächlich gibt es aber Störeinflüsse wie z.B. Dipolschichten zwischen Metall und Halbleiter [133]. Für eine Zn-reiche  $c(2 \times 2)$ -rekonstruierte Oberfläche und eine Se-reiche  $(2 \times 1)$ -rekonstruierte Oberfläche wurde eine Differenz in der Elektronenaffinität von  $0.55 \text{ eV}$  mit Photoemissionsspektroskopie an ZnSe gemessen [134]. Nach dem Aufdampfen von Indium auf ZnSe erhält man zunächst einmal Schottky-Kontakte, wie man an der Verbiegung der Kennlinie erkennt (siehe Abbildung 8.6). Nach Erhitzung auf  $150^\circ\text{C}$  (bei dieser Prozedur diffundieren Indium-Atome in die Halbleiterschicht hinein) weist der Kontakt durch die zusätzliche Indiumdotierung der Raumladungszone rein ohmschen Charakter auf, siehe Abbildung 8.6. Dabei wirkt das eindiffundierte In als n-Dotierung im Halbleiter, erzeugt also eine  $n^+$ -Schicht an der Grenzfläche, die das Tunneln erleichtert. Um den Ohmschen Charakter schnell zu testen, wird die Kennlinie der Probe über aufgedrückte Goldstäbe mit einem Spannungsgenerator und einem Oszillographen angezeigt. Sollte der Test nicht erfolgreich sein, muß die Erhitzungsprozedur wiederholt werden, bis der Kontakt ohmschen Charakter hat. Wenn die Probe zwischen MBE-Wachstum und Aufdampfprozedur zu lange dem Sauerstoff der Luft ausgesetzt war, bildet sich eine Oxidschicht auf der Halbleiteroberfläche, die später trotz Diffusion der Indiumatome eine bleibende Barriere zwischen Metall und Halbleiter darstellt und verhindert, daß der Kontakt ohmschen Charakter erhält.
- Golddrähte können nun an die Indium-Kontaktpunkte mit Indium angelötet werden; damit ist die Probe bereit für die Hall-Effekt-Messungen.



Abbildung 8.7: Der Hall-Effekt-Meßplatz mit Magnetkryostat und Steuerelektronik

Für die **Hall-Effekt-Messung** wird die mit Kontaktdrähten versehene Probe auf ein isolierendes Saphirplättchen in einem Meßkopf mit Wärmeleitpaste aufgeklebt, und die Kontaktdrähte werden an die elektrischen Anschlüsse des Meßkopfes angeschraubt, der anschließend in einen Oxford-Magnetkryostaten eingesetzt wird (siehe Abbildung 8.7). Für die van-der-Pauw-Messung sind vier elektrische Anschlüsse vorgesehen, es sind aber weitere zwei Anschlüsse vorhanden, um eine Messung nach der Hall-Bar-Methode zu ermöglichen. Um die sehr geringe zu messende Spannung nicht durch einen Innenwiderstand des Voltmeters zu belasten und damit zu verfälschen, wurden als Impedanzwandler Operationsverstärker mit einer Eingangsimpedanz von  $1 \times 10^{14} \Omega$  und einer Verstärkung von 1 (reine Impedanzwandlerfunktion ohne Verstärkung) verwendet. Da für die einzelnen Meßschritte zwischen verschiedenen Meßkonfigurationen umgeschaltet werden muß und eine manuelle Umschaltung abgesehen vom Aufwand auch die Gefahr elektrostatischer Überschläge für die Probe mit sich bringt, wurde eine hochohmige computergesteuerte Relaischaltung verwendet [11]. Dafür mußte für die Zuleitungen eine Kabellänge von etwa 1.5 m und damit ein etwas erhöhter Widerstand in Kauf genommen werden. Der gesamte Aufbau einschließlich des Meßkopfes hat einen Zuleitungswiderstand von  $2.43 \Omega \pm 0.02 \Omega$ .

Das Magnetfeld wird vom wassergekühlten Elektromagneten BE-10-F der Firma Bruker Analytic erzeugt. In einem Luftspalt von 40 mm erreicht er ein Magnetfeld von maximal 1 Tesla. Für die Messungen wurden eine Feldstärke von 0.9 Tesla gewählt.

## 8.6 Dotierung von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$

Wie in Abschnitt 6.4 beschrieben, wurden dotierte  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}:\text{Cl}$ -Schichten mit Zn-, Se- und Mn-Elementquellen und einer  $\text{ZnCl}_2$ -Verbindungsquelle unter Verwendung der genannten Materialflüsse epitaktisch hergestellt. Als Substrat diente undotiertes (001)-orientiertes GaAs. Die Wachstumsrate variierte von 330 nm/h für den Mangengehalt  $x = 0$  bis zu 360 nm/h für den Mangengehalt  $x = 0.35$ . Die Dicke der resultierenden  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}:\text{Cl}$ -Schichten variierte von 650 bis 950 nm und wurde optisch nach der Methode in Abschnitt 6.7 unter Verwendung der ebenfalls bestimmten kompositionsabhängigen dielektrischen Funktion von  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  (siehe Kapitel 10, veröffentlicht in [64, 135]) bestimmt. Alle Proben der Probenserie kristallisierten in Zinkblendestruktur.

Abbildung 8.8, veröffentlicht in [136], zeigt das Ergebnis der Messung der Ladungsträgerkonzentration  $n$  bei Raumtemperatur als Funktion der  $\text{ZnCl}_2$ -Quellentemperatur für drei verschiedene Serien von  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ -Proben mit  $x = 0, 0.05$  bzw.  $0.13$ . Mit wachsender Temperatur der Dotierungsquelle steigt die Ladungsträgerkonzentration zunächst an; aber nachdem sie eine Sättigungsgrenze erreicht hat, beginnt sie wieder abzufallen. Die Dotierbarkeitsgrenze fällt von  $6 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  für ZnSe auf  $1.1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  für  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  mit  $x = 0.13$ .

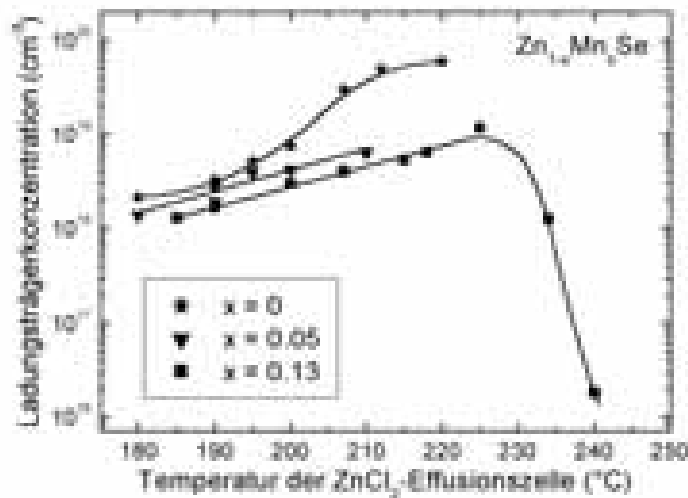


Abbildung 8.8: Raumtemperatur-Ladungsträgerkonzentration von Cl-dotierten  $n\text{-Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  Proben als Funktion der  $\text{ZnCl}_2$ -Quellentemperatur für verschiedene Mn-Konzentrationen  $x$ .

Der Einfluß des Mangengehaltes auf die Ladungsträgerkonzentration bei fester Temperatur der Dotierungsquelle ist in Abbildung 8.9 (rechts oben) gezeigt. Aufgrund der mit dem Mangengehalt ansteigenden Wachstumsrate (siehe Abschnitt 6.7) ist

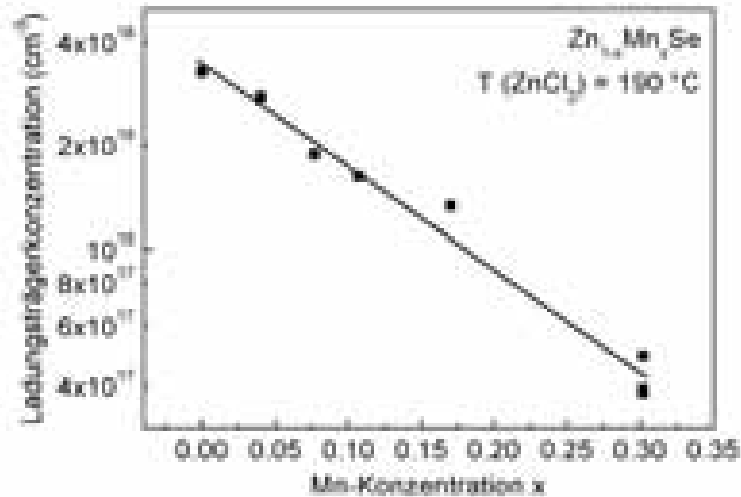


Abbildung 8.9: Raumtemperatur-Ladungsträgerkonzentration von Proben mit verschiedener Mn-Konzentration  $x$  aber gleicher  $\text{ZnCl}_2$ -Quellentemperatur beim Wachstum.

eine geringere Ladungsträgerkonzentration zu erwarten. Der Abfall der Ladungsträgerkonzentration ist aber weit größer, d.h. die Ladungsträgerkonzentration fällt ab, obwohl sich die Konzentration der Dotierungsatome weiter erhöht. Dieser Abfall beruht möglicherweise auf der Kompensation von Ladungsträgern infolge der Bildung von Mangan-induzierten Defektkomplexen, ähnlich den tiefen Störstellen wie in [137] für den Fall von  $\text{ZnSe}$  beschrieben. Denkbar ist auch, daß die Ionisationsenergie des Cl-Donators mit wachsendem Mangangehalt zunimmt und damit einen kleineren Ionisationsgrad der Donatoren verursacht. Hier könnte sich auch das Bowing der  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ -Bandlücke (siehe Abschnitt 4.3.3) bemerkbar machen. Optische Messungen und hochsensitive temperaturabhängige Hallmessungen könnten darüber Aufschluß geben (siehe Ausblick).

Abbildung 8.10 zeigt die in der Hall-Effekt-Messung nach der van-der-Pauw-Methode bestimmte Hall-Mobilität und den spezifischen Widerstand in Abhängigkeit vom Mangangehalt. Aufgrund der erhöhten Streurrate an den Defekten, deren Dichte mit dem Mangangehalt stark zunimmt (siehe Abschnitt 7.3) und der verringerten Ladungsträgerkonzentration sinkt die Mobilität erwartungsgemäß mit wachsendem Mangangehalt ab. Bis zum Mangangehalt von 5 % ist keine Abnahme in der Mobilität zu verzeichnen. Dies entspricht der transmissionselektronenmikroskopischen Beobachtung sehr geringer Defektdichten in diesem Konzentrationsbereich (siehe auch die Qualität der Grenzfläche zwischen  $\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Se}$  und GaAs in Abbildung 9.12).



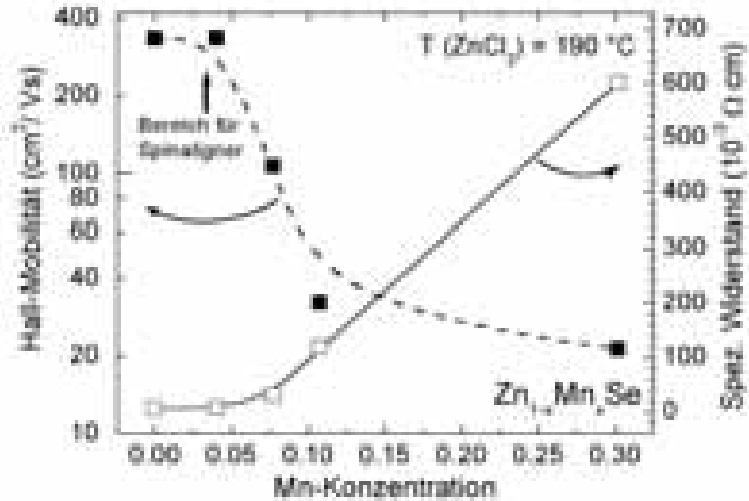


Abbildung 8.10: Hall-Mobilität und spezifischer Widerstand bei Raumtemperatur als Funktion des Mangengehaltes bei fester  $ZnCl_2$ -Quellentemperatur.

Eine hohe Mobilität und geringe Streurrate der Ladungsträger sind wesentliche Kriterien für den Erfolg der Spininjektion aus Spinalignern. Sind diese Bedingungen nicht erfüllt, dann wird die Spinausrichtung zu schnell zerstört. Als Spinaligner werden daher vorzugsweise  $Zn_{1-x}Mn_xSe$ -Proben im Konzentrationsbereich bis 6 % verwendet. Dieser Mangengehalt reicht bereits zur Spinausrichtung aus.

Für  $Zn_{1-x}Mg_xSe$  wurden ebenfalls erste Dotierungsuntersuchungen ausgeführt. Analog zu Abbildung 8.9 stellt Abbildung 8.12 die Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration von  $Zn_{1-x}Mg_xSe:Cl$  bei fester  $ZnCl_2$ -Effusionszellentemperatur und variablem Magnesiumgehalt  $x$  dar.

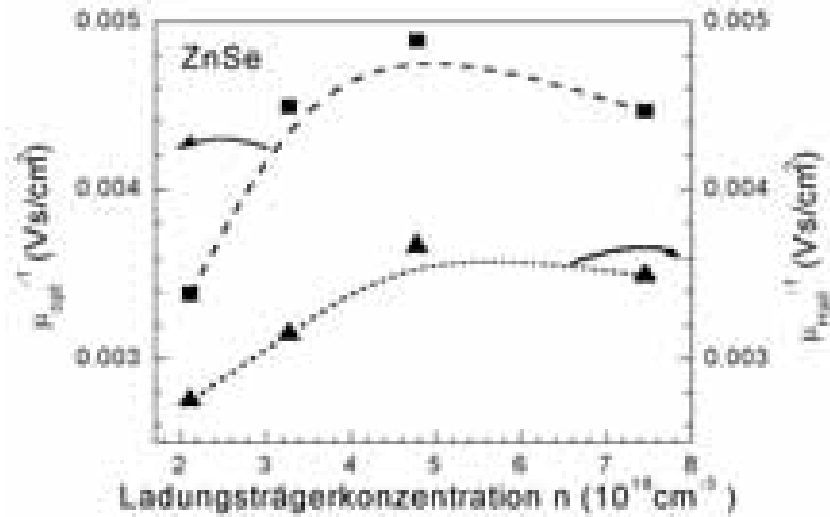


Abbildung 8.11: Unten rechts: Reziproke optische und Hall-Mobilität als Funktion der Ladungsträgerkonzentration für ZnSe-Proben bei Raumtemperatur, gemessen durch elektrische Transportmessungen (Dreiecke) und Infrarot-Reflexionsmessungen (Quadrate). Die gestrichelten Linien dienen nur der Übersicht.

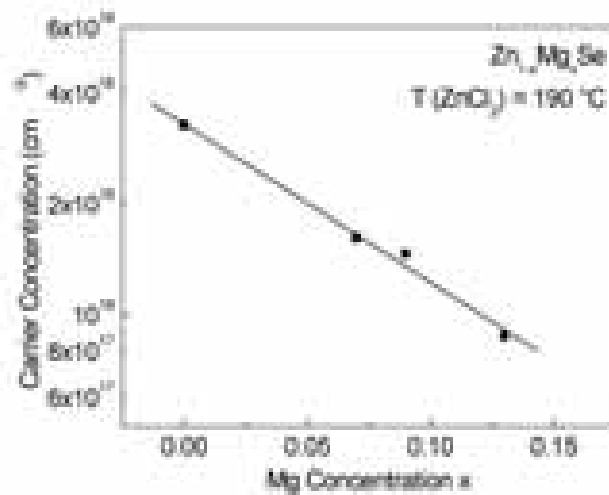


Abbildung 8.12: Raumtemperatur-Ladungsträgerkonzentration der  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ -Proben mit verschiedener **Magnesium**-Konzentration aber fester  $\text{ZnCl}_2$ -Quellentemperatur.

Nr.	Mn (%)	$n$ ( $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )	$T$ ( $ZnCl_2$ ) ( $^{\circ}C$ )	$\mu$ (Hall) ( $\text{cm}^2/Vs$ )	$\mu$ (Hall) ( $\text{cm}^2/Vs$ )	$\rho$ (Hall) ( $10^{-3} \Omega\text{cm}$ )	$m_e^*/m_0$
1	0	3.27	190	318	223	6.0	0.140
2	0	4.77	195	273	205	4.79	0.145
3	0	7.45	200	286	224	2.93	0.152
4	12.8	1.28	185	161	151	30.2	0.095
5	13.1	2.93	200	145	131	14.7	0.100
6	12.7	3.50	207	180	155	9.88	0.104
7	10.5	5.27	215	161	138	7.37	0.115
8	10.0	6.0	215	92	–	1.13	0.107

Tabelle 8.1: Mangengehalt, Ladungsträgerkonzentration, Temperatur der Dotierungsquelle ( $ZnCl_2$ ), elektrische und optische Mobilität, spezifischer Widerstand und optische effektive Elektronenmasse für verschiedene Proben.

## 8.7 Infrarot-optische Reflexionsmessungen an $Zn_{1-x}Mn_xSe$ -Proben

Das Fourierspektrometer (Abbildung 8.13) ist ein Standardwerkzeug für spektrale Untersuchungen im Infraroten. Dabei durchläuft Licht aus einer thermischen Lichtquelle den Strahlengang eines Michelson-Interferometers, dessen Spiegel rechnergesteuert verschoben werden. Vom Ausgang des Michelson-Interferometers gelangt das Licht auf die Probe und wird dort entweder reflektiert oder im Fall von transparenten Proben transmittiert. Schließlich wird die Lichtintensität in einem für Infrarotlicht geeigneten Detektor (Bolometer, Silizium-Detektor, Quecksilber-Kadmium-Tellurid-Photowiderstand etc. für verschiedene Wellenlängenbereiche) nachgewiesen. Das Meßsignal ist die am Detektor registrierte Intensität als Funktion der Spiegelposition.

Für angenommenes monochromatisches, kohärentes Licht einer gegebenen Wellenlänge  $\lambda$  ist dieses Signal wegen der abhängig von der Spiegelposition zwischen konstruktiver und destruktiver Interferenz am Ausgang des Michelson-Interferometers wechselnden Lichtintensität eine zu positiven Werten verschobene Kosinuskurve (dies entspricht dem Quadrat einer Kosinuskurve mit doppelter Wellenlänge) mit einer räumlichen Periode proportional zur Wellenlänge des Lichts. Die Reflektivität bzw. Transmission der Probe bei dieser Wellenlänge bestimmt dabei die Amplitude der am Detektor gemessenen Kosinuskurve. Unabhängig von der Phase der elektromagnetischen Welle ist die Kosinuskurve immer am Ursprung  $s = 0$  ( $s =$  Spiegelweg), an dem in beiden Armen des Michelson-Interferometers die gleiche Weglänge durchlaufen wird, zentriert, d.h. sie besitzt dort ihr Maximum. Für ein nichtkohärentes Gemisch aus vielen Wellenlängen, wie es die thermischen Lampen des Fourierspektrometers liefern, erhält man im Meßsignal die Summe aus solchen Kosinuskurven,

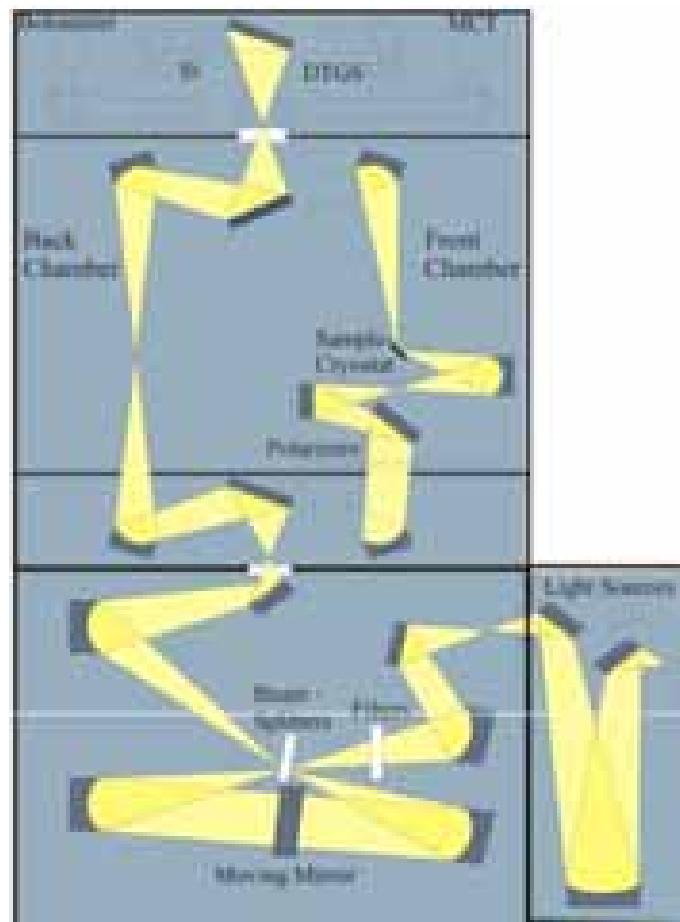


Abbildung 8.13: Aufbau des Fourierspektrometers (Beitrag von Kapil Chandra Agarwal [138]).

deren Wellenlängen proportional zur Wellenlänge der entsprechenden Lichtkomponente sind und deren Amplituden jeweils proportional zur Reflektivität bzw. Transmission der Probe bei dieser Lichtwellenlänge sind, mit jeweils einem festen Proportionalitätsfaktor für alle Wellenlängen. Die Fouriertransformation dieser Summe aus Kosinuskurven ergibt demnach das Reflektivitäts- bzw. Transmissionsspektrum der Probe im Infraroten. Das Abtasttheorem bestimmt dabei, wie dicht die Meßpunkte in diesem Signal sein müssen, um das Spektrum im gewünschten Wellenlängenbereich zu liefern. Dieses Verfahren erweist sich vor allem für Infrarotspektren als praktikabel.

Für die infrarot-optischen Reflexionsmessungen an den  $Zn_{1-x}Mn_xSe$ -Proben wurde ein Bruker-IFS-113v-Fourierspektrometer verwendet. Die Messungen wurden bei einem Einfallswinkel von  $\approx 11^\circ$  im spektralen Bereich von 100 bis  $5000\text{ cm}^{-1}$  bei Raumtemperatur ausgeführt, siehe Abbildung 8.14.

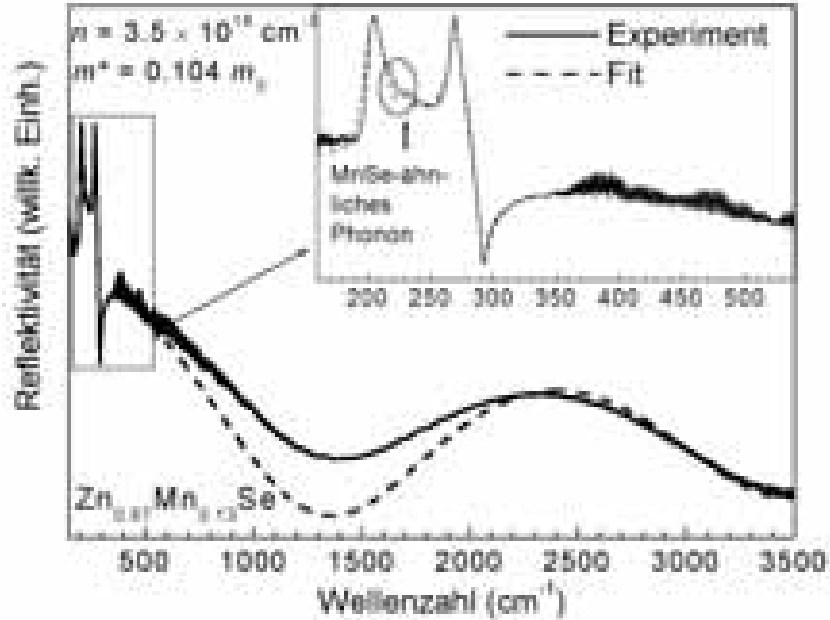


Abbildung 8.14: Infrarot-Reflexionsspektrum (durchgezogene Linie) und theoretischer Fit (gestrichelt) einer n-dotierten  $\text{Zn}_{0.87}\text{Mn}_{0.13}\text{Se}$ -Probe bei Raumtemperatur mit einer Raumtemperatur-Ladungsträgerkonzentration von  $3.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Die resultierende optische effektive Masse beträgt  $m_e^* = (0.104 \pm 0.009)m_0$  ( $m_0$  = Masse des freien Elektrons). Der Inset zeigt die Resonanzen von ZnSe-, MnSe- und GaAs-ähnlichen Phononen bei 203, 228, und 269  $\text{cm}^{-1}$  (Beitrag von Kapil Chandra Agarwal [138]).

Eine Anpassung der Spektren gemäß eines Drude-Lorentz-Modells mit mehreren Oszillatoren, die die Wirkung der freien Ladungsträger in dotierten Halbleitern, die spektralen Merkmale von Phononen (GaAs-Phononen, ZnSe-Phononen und MnSe-ähnliche Phononen) und die Hintergrunddielektrizitätskonstante berücksichtigt, erlaubte die Bestimmung der un abgeschirmten Plasmafrequenz  $\omega_p$  (siehe dazu [138]):

$$R = \left| \frac{\sqrt{\epsilon} - 1}{\sqrt{\epsilon} + 1} \right|^2 \quad (8.53)$$

$$\epsilon = \epsilon_\infty \left( 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma} \right) + \sum_k \frac{S_k \omega_k^2}{\omega_k^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_k} \quad (8.54)$$

( $R$  = Reflektivität,  $\epsilon_\infty$  = dielektrische Konstante für den Grenzfall hoher Frequenzen,

$S_k$  = Oszillatorstärke,  $\Gamma$  = Dämpfungskonstante für Phononen,  $\omega_k$  = Phononenfrequenz,  $\omega_p$  = Plasmafrequenz,  $\gamma$  = Dämpfungskonstante für die Plasmaoszillation). Diese hängt mit der effektiven Masse der Leitungselektronen folgendermaßen zusammen:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m_e^* \epsilon_0}} \quad (8.55)$$

(siehe [93]). Mit der Ladungsträgerkonzentration  $n$  aus der Hall-Effekt-Messung läßt sich somit die effektive Masse im Leitungsband  $m_e^*$  bestimmen. Da bei hoher entarteter Dotierung das Fermi-niveau von  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se:Cl}$  die Leitungsbandkante überschreitet, kann auf diese Weise die effektive Masse der Leitungselektronen an verschiedenen Positionen im Leitungsband und infolgedessen die Leitungsbanddispersion ermittelt werden. Aus der Dämpfungskonstante  $\gamma$  für die Plasmaoszillation läßt sich ein Wert für die Mobilität bestimmen, genannt *optische Mobilität*:

$$\mu_{IR} = \frac{e}{2\pi m_e^* \gamma} \quad (8.56)$$

In Tabelle 8.1 sind die Ergebnisse dargestellt. In magnetoellipsometrischen Experimenten an den im Rahmen dieser Arbeit hergestellten dotierten Proben in Zusammenarbeit mit der Gruppe von Dr. M. Schubert an der Universität Leipzig konnten die Ergebnisse für die effektive Masse bestätigt werden [139].

Abbildung 8.11 zeigt die gemessenen reziproken Mobilitätswerte aus den Hall-Effekt- und den Infrarotmessungen für ZnSe. Die mit verschiedenen Methoden bestimmten Mobilitäten liegen in derselben Größenordnung und haben den gleichen Trend.

Wegen der wachsenden Streuung an ionisierten Störstellen steigt die reziproke Mobilität in beiden Messungen mit der Ladungsträgerkonzentration an. Bei sehr hohen Ladungsträgerkonzentrationen scheint sich eine Sättigung einzustellen. Die optische Mobilität ist etwa um den Faktor 0,7 kleiner als die Hall-Effekt-Mobilität. In [140] wird dies darauf zurückgeführt, daß die Ladungsträger der Infrarot-Reflexionsmessung sich in einem Nichtgleichgewichtszustand befinden und höhere Energieniveaus besetzen, in denen die Relaxationszeit für die Ladungsträger kürzer ist als in den energetisch tieferen Zuständen, die von den Ladungsträgern in der Hall-Effekt-Messung besetzt werden. Für eine Diskussion dieser Erklärung siehe [141] und [138].

## 8.8 Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration

Die Atomsorten für die Donatoren und Akzeptoren werden so gewählt, daß die Differenz der Donatorniveaus zur Leitungsbandkante bzw. des Akzeptorniveaus zur Valenzbandkante nicht sehr groß ist, damit in den meisten Fällen bei Raumtemperatur fast alle Störstellen ionisiert sind. Bei der n-Dotierung von ZnSe mit Chlor (aus der Gruppe VII im Periodensystem am Gitterplatz von Se, das aus der Gruppe VI stammt) liegt das Donatorniveau von Chlor  $E_D = 26.9$  meV unterhalb der Leitungsbandkante, dies entspricht etwa  $k_B T = 25$  meV bei Raumtemperatur [142, 143, 144].

Die Aktivierungsenergie von Donatoren (Al, B, Ga, In am Zn-Gitterplatz) in ZnSe liegen alle zwischen 25meV und 30meV [142, 143, 144]. Für Akzeptoren (beispielsweise P, N, As am Se-Gitterplatz oder Li am Zn-Gitterplatz) sind sie etwas größer und liegen zwischen 80meV und 115meV.

Wenn man von einem einzelnen diskreten Energieniveau  $E_A$  für Akzeptoren und  $E_D$  für Donatoren, einfacher Ionisierung und einer Akzeptor- und Donatordichte  $N_A$  und  $N_D$  ausgeht, erhält man nach der Fermiverteilung die Wahrscheinlichkeit für die Ionisierung von Akzeptoren und Donatoren:

$$\frac{N_A^-}{N_A} = \frac{1}{1 + 2 \exp((E_A - E_F)/k_B T)} \quad (8.57)$$

$$\frac{N_D^+}{N_D} = \frac{1}{1 + 2 \exp((E_D - E_F)/k_B T)} \quad (8.58)$$

Der Faktor 2 resultiert aus der Spinentartung der ionisierten Störstelle.

Da der Halbleiter bei der Ionisierung der Störstellen elektrisch neutral bleibt, muß gelten:

$$N_A^- + n = N_D^+ + p \quad (8.59)$$

( $n$  bzw.  $p$  = Teilchenzahldichte von Kristallelektronen bzw. Löchern).

Ein Halbleiter wird als *entartet* bezeichnet, wenn das durch die Ionisierung der Störstellen der Bandkante nähergebrachte Ferminiveau die Bandkante berührt oder überschreitet, so daß die abfallende Exponentialfunktion keine gute Näherung mehr für die Fermiverteilung (Gleichung 8.58) ist. Die Ladungsträgerkonzentration ist in diesem Fall nur noch sehr schwach temperaturabhängig, weil für Zustände an der Bandkante die Fermiverteilung den Wert 1 ergibt, so daß auch bei niedrigen Temperaturen schon so gut wie alle Donatoren bzw. Akzeptoren ionisiert sind.

Im Fall eines nichtentarteten Halbleiters ist die Exponentialfunktion eine gute Näherung für die Fermiverteilung, und es gelten analoge Gleichungen wie für die Temperaturabhängigkeit von Konzentrationen von Reaktanden im chemischen Gleichgewicht einer chemischen Reaktion:

$$n = N_{\text{eff},C} e^{-(E_C - E_F)/k_B T} \quad (8.60)$$

$$p = N_{\text{eff},V} e^{-(E_F - E_V)/k_B T} \quad (8.61)$$

$$n \cdot p = N_{\text{eff},C} N_{\text{eff},V} e^{-E_G/k_B T} = n_i^2 \quad (8.62)$$

( $E_C$  = Leitungsbandkante,  $E_V$  = Valenzbandkante,  $E_G$  = Bandlücke,  $n_i$  = intrinsische Ladungsträgerkonzentration = Teilchenzahldichte von Elektronen und von Löchern im entsprechenden undotierten Halbleiter; es handelt sich um einen Materialparameter des Halbleiters). Die letzte Gleichung entspricht dem Massenwirkungsgesetz des chemischen Gleichgewichts der Rekombination von Kristallelektronen und Löchern.

Wenn in einem n-Halbleiter die Akzeptordichte vernachlässigt werden kann, folgt  $n = N_D^+$  und mit Gleichung 8.58 und 8.60:

$$n = N_C \exp(-(E_C - E_F)/k_B T) = \frac{n_D}{1 + 2 \exp((E_D - E_F)/k_B T)} \quad (8.63)$$

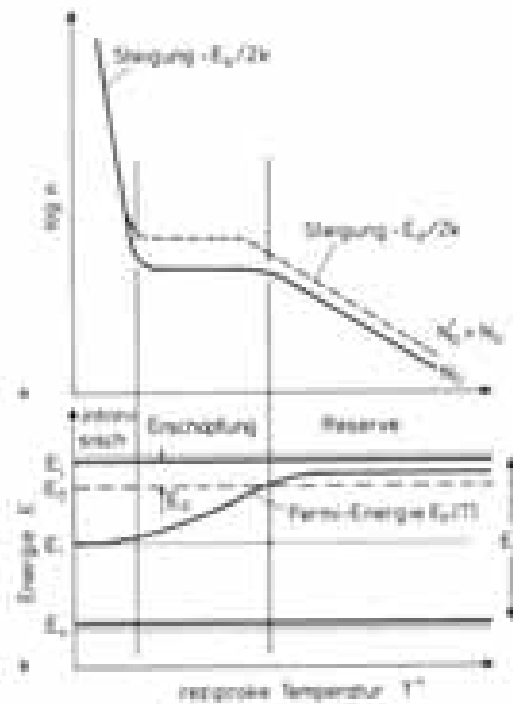


Abbildung 8.15: a) Quantitative Abhängigkeit der Elektronenkonzentration  $n$  im Leitungsband eines n-Halbleiters von der Temperatur für zwei verschiedene Donatorkonzentrationen. b) Qualitative Lage der Fermi-Energie  $E_F(T)$  bei demselben Halbleiter in Abhängigkeit von der Temperatur.  $E_D$  ist die Energie des Donatorniveaus. [127]

(analog für die Löcherkonzentration  $p$  in p-Halbleitern). Dieser Zusammenhang zwischen  $n$  und  $1/T$  ist in den nicht gestrichelten Kurvenverläufen in Abbildung 8.15 dargestellt. Niedrige Temperaturen (der rechte Teil des Diagramms) bilden den Reservebereich, in dem die Ladungsträgerkonzentration durch die thermische Aktivierung bestimmt wird.  $n$  steigt näherungsweise exponentiell mit  $1/T$  an. Sobald alle Donatoren ionisiert sind, gilt  $n = N_D$ , also ist  $n$  in diesem Bereich, Erschöpfungsbereich genannt, temperaturunabhängig. Wenn mehrere Dotierungsniveaus vorliegen, dann können auch mehrere solche Reserve- und Erschöpfungsbereiche aufeinanderfolgen.

Schließlich folgt bei sehr hohen Temperaturen (gestrichelter Teil der Kurve) der Bereich der Eigenleitung, in dem die aus dem Valenzband in das Leitungsband angeregten Kristallelektronen und die sich daraus ergebenden Löcher die Ladungsträgerkonzentration dominieren. Die Näherung, die Gleichung 8.63 zugrundeliegt, gilt dann nicht mehr. Auch in diesem Bereich steigen die Ladungsträgerkonzentration und die Leitfähigkeit des Halbleiters exponentiell an, mit der Steigung  $E_g/2k_B$  im



Arrhenius-Plot (logarithmische Auftragung einer Größe über der reziproken Temperatur). Das Verhalten ähnelt dem eines undotierten Halbleiters bei der gleichen Temperatur.

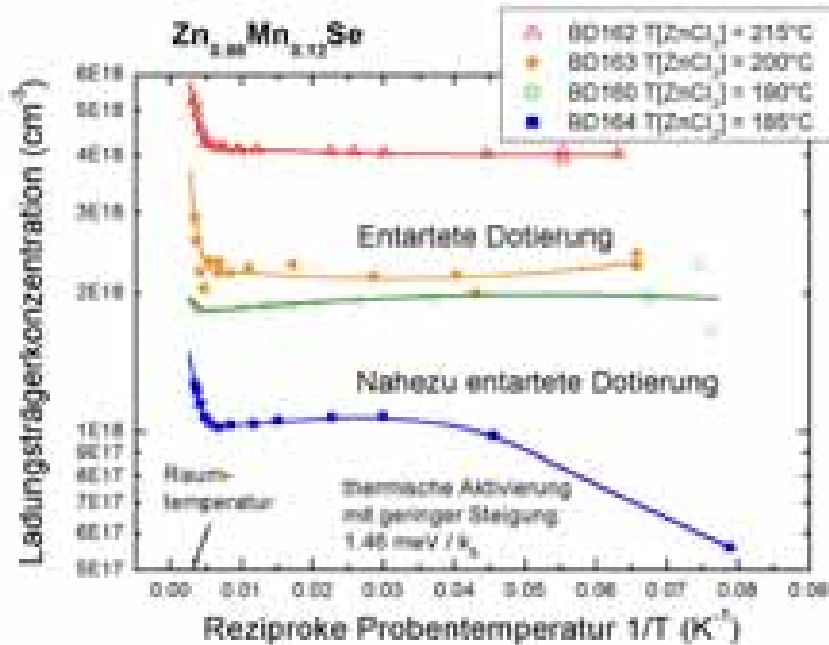


Abbildung 8.16: Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration für eine Probenserie mit festem Mangengehalt (12%).

**Kompensierte Halbleiter** sind zwar dotiert, beispielsweise durch Donatoren, aber durch unerwünschte Störstellen der entgegengesetzten Art (hier also Akzeptoren) kann ein großer Teil der erzeugten freien Ladungsträger (hier Kristallelektronen) mit den Störstellenzuständen oder den daraus resultierenden freien Ladungsträgern (hier also den Akzeptorzuständen und den Löchern) rekombinieren, so daß nur die ionisierten Störstellen verbleiben ohne ihren Nutzen in Form von freien Ladungsträgern. Bei einem vollständig kompensierten Halbleiter ist gerade  $N_A = N_D$ , und die Donatoren geben ihre Elektronen vollständig an die Akzeptoren ab.

An einer Serie von dotierten  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ -Proben mit einem festen Mangengehalt von 12% wurden der Temperaturverlauf der Ladungsträgerkonzentration, der Leitfähigkeit und der Mobilität untersucht (siehe die Abbildungen 8.16, 8.17 und 8.18). Oberhalb einer Raumtemperatur-Ladungsträgerkonzentration von  $1,6 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  ist die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration sehr schwach ausgeprägt – dies ist Ausdruck einer nahezu oder vollständig entarteten Dotierung, d.h. eines Fermi-niveaus in der Nähe oder sogar oberhalb der Leitungsbandkante, wie es für die infrarot-optische Messung erwünscht war. Bei einer Raum-

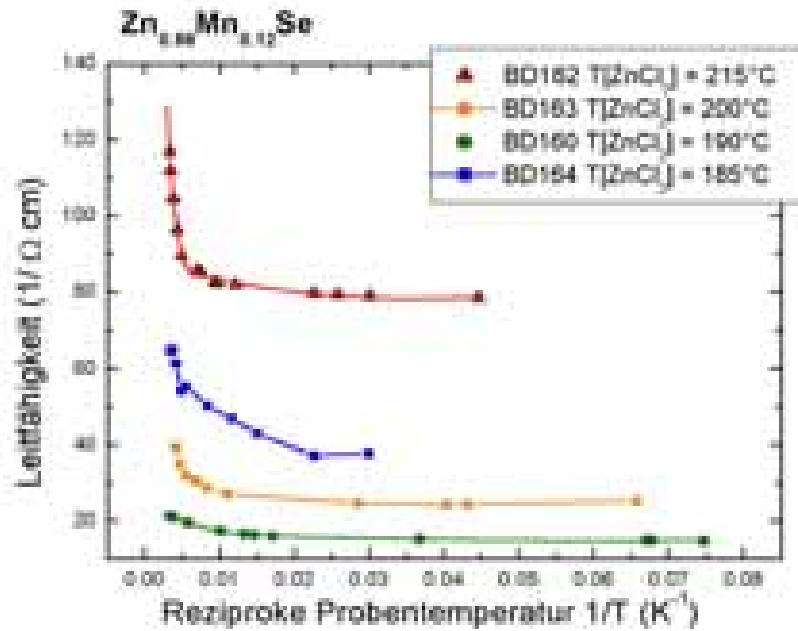


Abbildung 8.17: Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit für eine Probenserie mit festem Mangengehalt (12%).

temperatur-Ladungsträgerkonzentration von  $1.6 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  (Probe BD164 in Abb. 8.16) ist eine Temperaturabhängigkeit schon gut erkennbar, aber der beobachtete lineare Bereich bei tiefen Temperaturen im Arrhenius-Plot (eine logarithmische Auftragung über der reziproken Temperatur, deren negative Steigung dividiert durch die Boltzmann-Konstante  $k_B$  der Aktivierungsenergie  $E_A$  im Boltzmann-Faktor  $\exp(-E_A/k_B T)$  entspricht) hat eine sehr geringe Steigung von  $1.46 \text{ meV}/k_B$ , etwa eine Größenordnung unterhalb der Ionisierungsenergie der Cl-Donatoren. Auch in dieser Probe liegt das Fermi-niveau also bereits weit oberhalb der Donator-niveaus. Die Probe ist demnach nahezu entartet dotiert.

In den temperaturabhängigen Messungen der Ladungsträgerkonzentration einer sehr gering dotierten  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ -Probe mit  $x = 0.007$  von Abad et al. [145] ergibt sich eine Steigung im Arrheniusplot von etwa  $12.5 \text{ meV}/k_B$ .

Für geringe Ladungsträgerkonzentrationen steigt die Mobilität der Ladungsträger mit der Temperatur nach dem Gesetz zur Beschreibung der ionischen Störstellenstreuung von Conwell und Weisskopf:

$$\mu \propto (k_B T)^{3/2} \quad (8.64)$$

Dabei wird die Mobilität von der Streuung der Ladungsträger an ionischen Störstellen bestimmt, deren Coulomb-Potential in Relation zu  $k_B T$  gesetzt wird. Bei

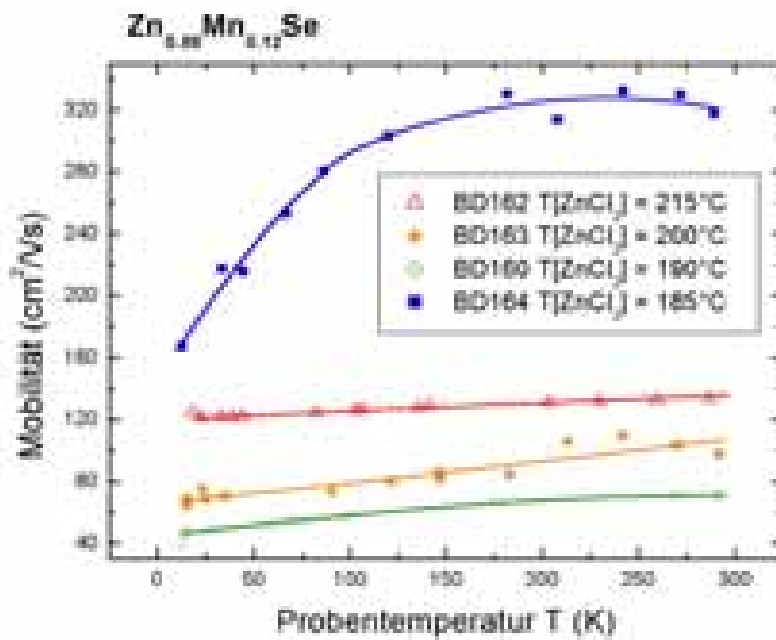


Abbildung 8.18: Temperaturabhängigkeit der Mobilität für eine Probenreihe mit festem Mangangehalt (12%).

höheren Temperaturen dominieren andere Streumechanismen: Streuung an akustischen und optischen Phononen, piezoelektrische Streuung, Streuung an Versetzungen. Mit steigender Mangan-Konzentration in der Probe fällt die Mobilität und steigt der spezifische Widerstand an.



## Kapitel 9

# Spinaligner und Spin-Leuchtdioden

### 9.1 Spinaligner

Wie bereits in der Einleitung und in Abschnitt 4.3.1 erwähnt, sind II-VI-Halbleiterschichten mit Manganatomen (semimagnetische Legierungshalbleiter) dazu in der Lage, im Magnetfeld den Spin der Leitungselektronen auszurichten, weil das Leitungsband aufgrund des Giant-Zeeman-Effekts so weit aufgespalten wird, daß die Elektronen des oberen Zeeman-Niveaus in das untere Niveau relaxieren und damit das obere Zeeman-Niveau entvölkern, lange bevor sie mit den Löchern im Valenzband rekombinieren.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden für eine Reihe von Arbeiten [146, 147, 148] Probenreihen hergestellt, um die magnetfeldabhängige energetische Verschiebung der Photolumineszenz von  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  zu untersuchen. In einem Helium-gekühlten Badkryostat mit supraleitender Magnetspule können Magnetfeldstärken von 0 bis 14 Tesla eingestellt werden. Die Probe befindet sich dabei in der Faraday-Anordnung, d.h. die optische Anregung und Photolumineszenz-Detektion senkrecht zur Probenoberfläche steht parallel zum Magnetfeld. Anregungs- und Detektionslicht werden über Glasfasern zu/von einem konfokalen Aufbau am Kopf des Badkryostaten geführt (Abbildung 9.1). Ein Polarisator (P), und ein superachromatisches  $\lambda/4$ -Plättchen sorgen dafür, daß das Anregungslicht zirkular polarisiert ist und zirkular polarisiertes Photolumineszenzlicht vor dem Analysator (A) linear polarisiert wird. Mittels des Analysators kann die zirkulare Detektionspolarisation eingestellt werden. Zur optischen Anregung steht ein Argon-Ionen-Laser, ein durchstimmbarer Titan-Saphir-Laser und ein Helium-Kadmium-Laser zur Auswahl. Zur Einkopplung des Anregungslichts wird eine UV-taugliche Einmodenglasfaser und zur Übertragung des detektierten Lichts eine Multimodenglasfaser verwendet.

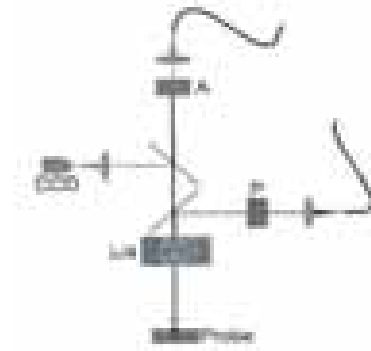


Abbildung 9.1: Strahlengang für Anregungslicht und Magneto-Photolumineszenz [147].

### 9.1.1 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ als Spinaligner

In Abbildung 9.2 ist die beobachtete energetische Verschiebung der Photolumineszenz einer  $\text{Zn}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}\text{Se}$ -Probe im Magnetfeld für verschiedene Temperaturen zu sehen. Bei konstanter Temperatur nimmt die Energie des Photolumineszenzmaximums, d.h. die exzitonische Übergangsenergie mit wachsendem Magnetfeld ab, weil durch die wachsende Zeeman-Aufspaltung das untere Zeeman-Niveau zu tieferen Energien verschoben wird. Vergleichbare Ergebnisse wurden bereits von Heimbrodt et al. [149] gefunden. Damit konnte die exzitonische Spinausrichtung bei tiefen Temperaturen verifiziert werden. Mit steigender Temperatur nimmt auch ohne Magnetfeld die Übergangsenergie wegen der Temperaturabhängigkeit der Bandlücke nach der Varshni-Formel [150]

$$E_g(T) = E_0 - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (9.1)$$

oder nach Pässler [151] ab. Die Verschiebung der Übergangsenergie im Magnetfeld fällt bei höherer Temperatur geringer aus, weil die Ausrichtung der Spins mit höherer Temperatur schwieriger wird. Bei der Temperatur 4,2 K ist bei sehr hohen Magnetfeldstärken eine Sättigung der Energieverschiebung erkennbar, weil fast alle vorhandenen Spins in der Probe ausgerichtet sind..

Abbildung 9.3 zeigt die Rotverschiebung der Übergangsenergie als Funktion des Magnetfeldes für eine Serie von Proben mit verschiedenen Mangangehalten bei einer festen Temperatur von 4,2 K. Dazu wurde an die PL-Verläufe die Summe zweier Gaußfunktionen angepaßt, um die Position des Maximums möglichst genau bestimmen zu können. Durch eine numerische Anpassung des theoretischen Verlaufs konnten die Anpassungsparameter  $a$  und  $\Theta$  für die Probenserie bestimmt werden, siehe Abbildung 9.4.  $a$  ist der Skalierungsfaktor für die effektive Mangan-Konzentration und  $\Theta$  sorgt für eine Temperaturverschiebung hin zur effektiven Temperatur; zu Details siehe Abschnitt 4.3.1. Deutlich zu sehen ist, daß der Skalierungsfaktor  $a$  mit dem Mangangehalt stark abnimmt. Dies spiegelt den steigenden Einfluß der

Neutralisierung von Mn-Atomen durch die in Abschnitt 4.3.1 beschriebene antiferromagnetische Kopplung wider.

Ein numerischer Vergleich mit dem Modell von Fatah et al. [152] ergab eine sehr gute Übereinstimmung [147]. In diesem einfachen Modell werden die Mn-Ionen im Kristall als statistisch verteilt angenommen und benachbarte Mn-Ionen gestrichen, weil sich ihre Spins aufgrund ihrer antiferromagnetischen Kopplung mit hoher Wahrscheinlichkeit neutralisieren.

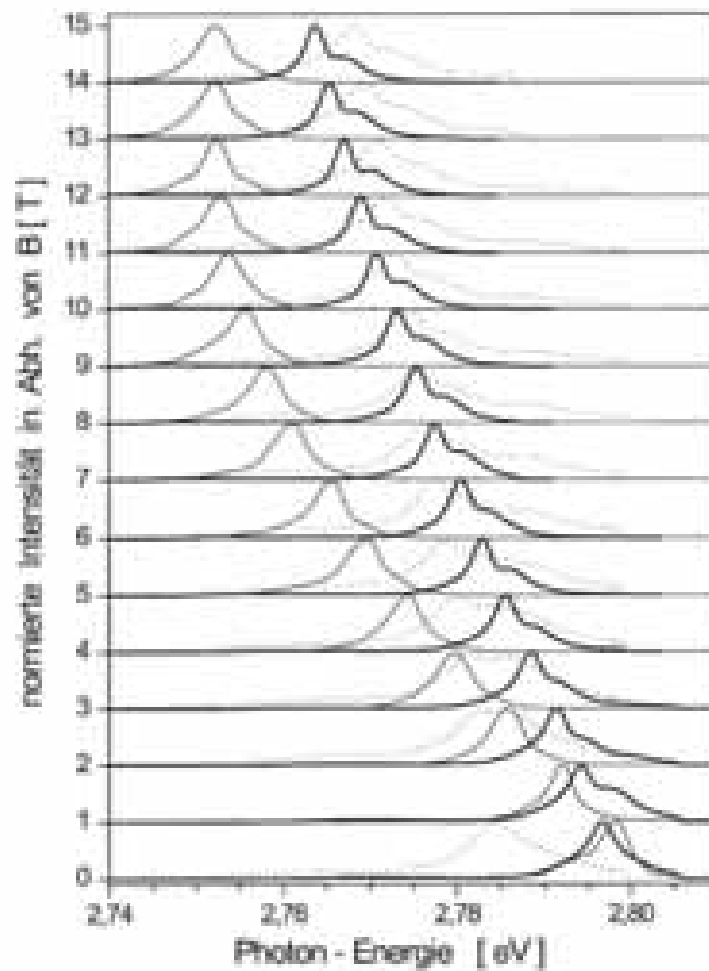


Abbildung 9.2: Photolumineszenzspektrum als Funktion der Magnetfeldstärke und der Temperatur für die Probe BD96 ( $\text{Zn}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}\text{Se}$ ). Die verschiedenen Linien entsprechen den Temperaturen 4,2 K (durchgezogene Linie), 25 K (dicke Linie) und 77 K (gepunktete Linie) [147].

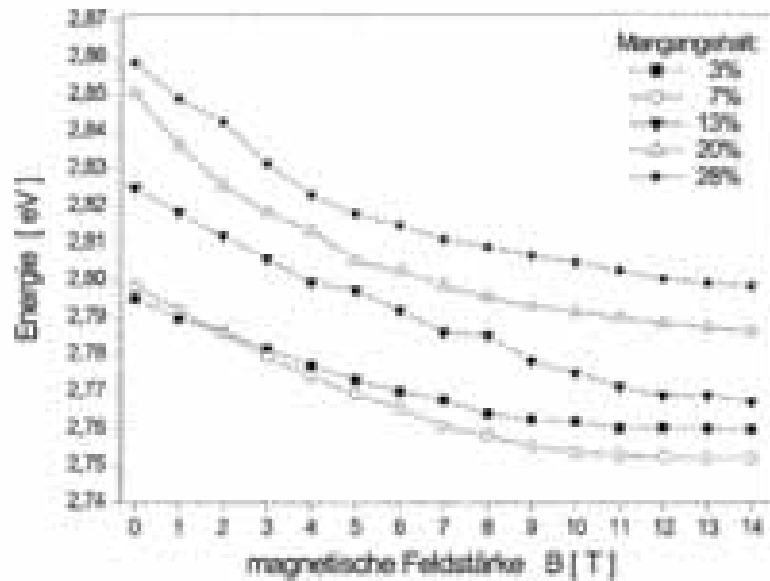


Abbildung 9.3: Photolumineszenzspektrum als Funktion der Magnetfeldstärke und der Temperatur für die Probe BD96 ( $\text{Zn}_{0,93}\text{Mn}_{0,07}\text{Se}$ ). Die verschiedenen Linien entsprechen den Temperaturen 4,2 K (durchgezogene Linie), 25 K (dicke Linie) und 77 K (gepunktete Linie). Unten: PL-Maximum als Funktion der Magnetfeldstärke bei 4,2 K für  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ -Proben mit unterschiedlichem Mangengehalt  $x$ . Mit wachsendem Mangengehalt der Proben steigen die Energien der Übergänge. Die Verbindungslinien dienen der Übersicht [147].

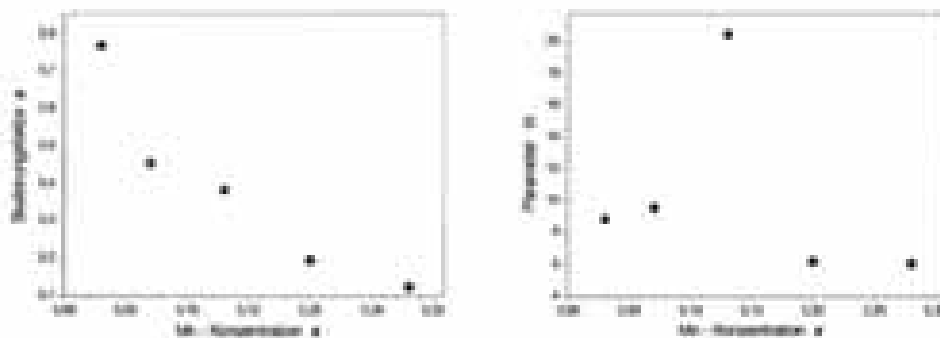


Abbildung 9.4: Ermittelte Parameter  $a$  (Skalierungsfaktor für den effektiven Mangengehalt) und  $\Theta$  [147].



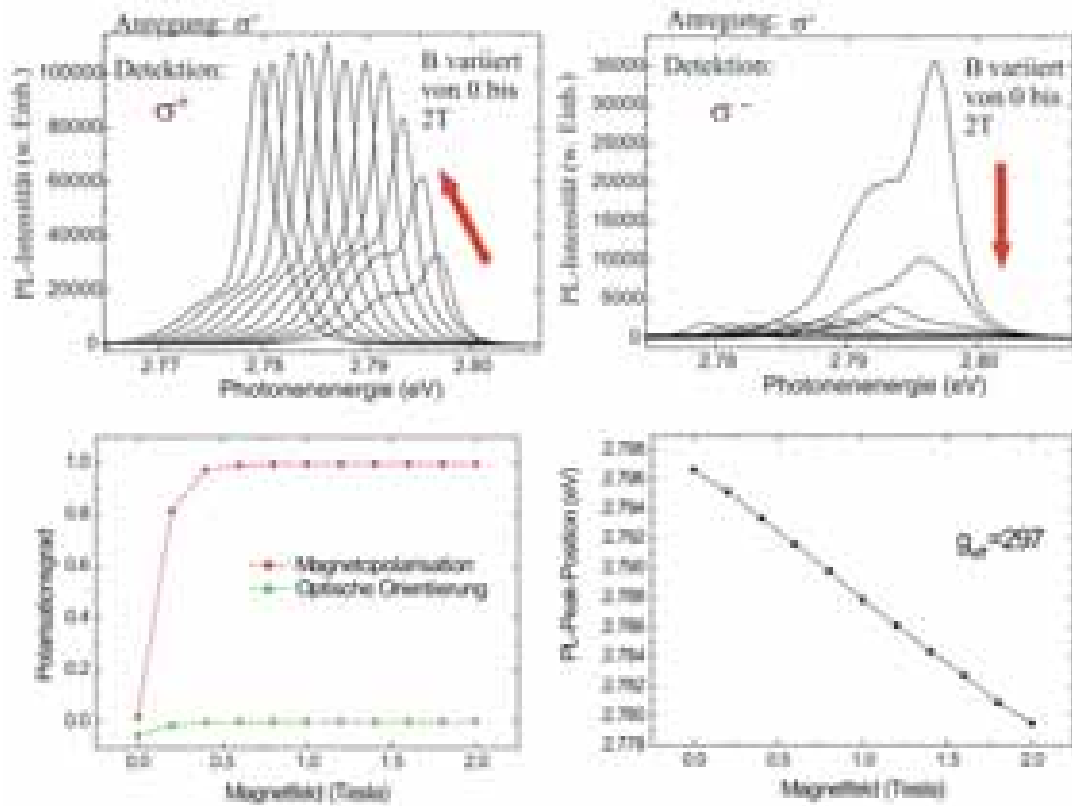


Abbildung 9.5:  $\text{Zn}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{Se}$ -Volumenschicht. Oben: Magnetfeldabhängiges Photolumineszenzspektrum bei Anregung in  $\sigma^+$ -Polarisation und Detektion in  $\sigma^+$ - bzw.  $\sigma^-$ -Polarisation. Unten links: Magnetopolarisation und optische Orientierung. Unten rechts: Auftragung des PL-Maximums über die Magnetfeldstärke zur Bestimmung des effektiven Landé-Faktors (Messung bei Anregungswellenlänge 375 nm und 5 K).

Bei der Rekombination der Kristallelektronen, deren Spin ausgerichtet wurde, mit unpolarisierten Löchern entsteht aufgrund der Auswahlregeln polarisiertes Licht. Das gleiche ist bei Exzitonen aus solchen Kristallelektronen und Löchern der Fall. Zur Bestimmung des Polarisationsgrades des Lichts infolge des Zeeman-Effektes und zur Abgrenzung vom Polarisationsgrad, der auf der Anregung mit polarisiertem Licht beruht, werden folgende Größen eingeführt:

- $I_{+,-}$  = Intensität bei Anregung mit  $\sigma^+$ -Polarisation und Detektion der  $\sigma^-$ -Polarisation, analog  $I_{+,+}$ ,  $I_{-,+}$ ,  $I_{-,-}$
- Gemessene Polarisationsgrade des Photolumineszenzlichts für  $\sigma^+$ - bzw.  $\sigma^-$ -

Polarisation des Anregungslichts:

$$\text{CPD}^+ = \frac{|I_{+,+} - I_{+,-}|}{I_{+,+} + I_{+,-}} \quad (9.2)$$

$$\text{CPD}^- = \frac{|I_{-,-} - I_{-,+}|}{I_{-,-} + I_{-,+}} \quad (9.3)$$

- Optische Orientierung, d.h. der Anteil des Polarisationsgrades, der auf der Polarisation des Anregungslichts beruht. Er ist das arithmetische Mittel aus den beiden gemessenen Polarisationsgraden, weil die magnetfeldunabhängige Ausrichtung der Photolumineszenzpolarisierung durch das Anregungslicht unabhängig von der Polarisationsrichtung sein muß:

$$\text{OO} = \frac{1}{2}(\text{CPD}^+ + \text{CPD}^-) \quad (9.4)$$

- Magnetopolarisation, d.h. der Anteil des Polarisationsgrades, der auf der energetischen Zeeman-Verschiebung des bevorzugten Spinzustandes beruht:

$$\text{MP} = \frac{1}{2}|\text{CPD}^+ - \text{CPD}^-| \quad (9.5)$$

Zum Verständnis betrachte man zwei Extremfälle: Im ersten Fall übernehme die Photolumineszenz exakt die Polarisation des Anregungslichts.

Für  $\text{CPD}^+$ ,  $\text{CPD}^-$ ,  $\text{OO}$  ergibt sich dann jeweils 100% und für  $\text{MP}$  0%. Im zweiten Fall sei das Photolumineszenzlicht immer  $\sigma^-$ -polarisiert. Man erhält dann für  $\text{CPD}^+$ ,  $\text{CPD}^-$  und  $\text{MP}$  jeweils 100% und für  $\text{OO}$  0%.

Abbildung 9.5 zeigt den magnetfeldabhängigen Verlauf der Photolumineszenz einer  $\text{Zn}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{Se}$ -Probe für die Anregung mit  $\sigma^+$ -Polarisation bei einer Anregungswellenlänge von 375 nm (3.31 eV) und Detektion in  $\sigma^+$ - und  $\sigma^-$ -Polarisation (Probentemperatur: 5 Kelvin). Die Messungen wurden von Wolfgang Löffler ausgeführt. Die sich aus diesen und aus den analogen Spektren für  $\sigma^-$ -Anregungslicht ergebenden Magnetopolarisationen und optischen Orientierungen sind in Abbildung 9.5 (links unten) als Funktion der Magnetfeldstärke aufgetragen. Schon bei sehr geringen Magnetfeldern (0.5 Tesla) wird eine nahezu vollständige Magnetopolarisation im Lumineszenzlicht des Spinaligners beobachtet. In Abbildung 9.5 (rechts unten) wird aus der Abhängigkeit des durch Gaußkurven angepaßten PL-Maximums von der Magnetfeldstärke der effektive Landé-Faktor in der Gleichung

$$\Delta E = \mu_B g_{\text{eff}} B \quad (9.6)$$

ausgewertet. Man erhält für  $\text{Zn}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{Se}$  einen Wert von  $g_{\text{eff}} = 297$ .

### 9.1.2 Übergitter als alternative Spinaligner

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neben ZnMnSe auch die spinausrichtenden Eigenschaften von Übergitterstrukturen mit unterschiedlichem Mangangehalt untersucht. Damit ist die Absicht verbunden, für das Band-Engineering Spinaligner mit anderen Bandlücken und Leitungsbandkanten als ZnMnSe zur Verfügung zu haben. Zur Einstellung des Verhältnisses der Anzahl der Monolagen der verschiedenen Materialien in einer Übergitterperiode kann man in  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}/\text{CdSe}$ -Übergittern diese Energien in weiten Bereichen ändern.

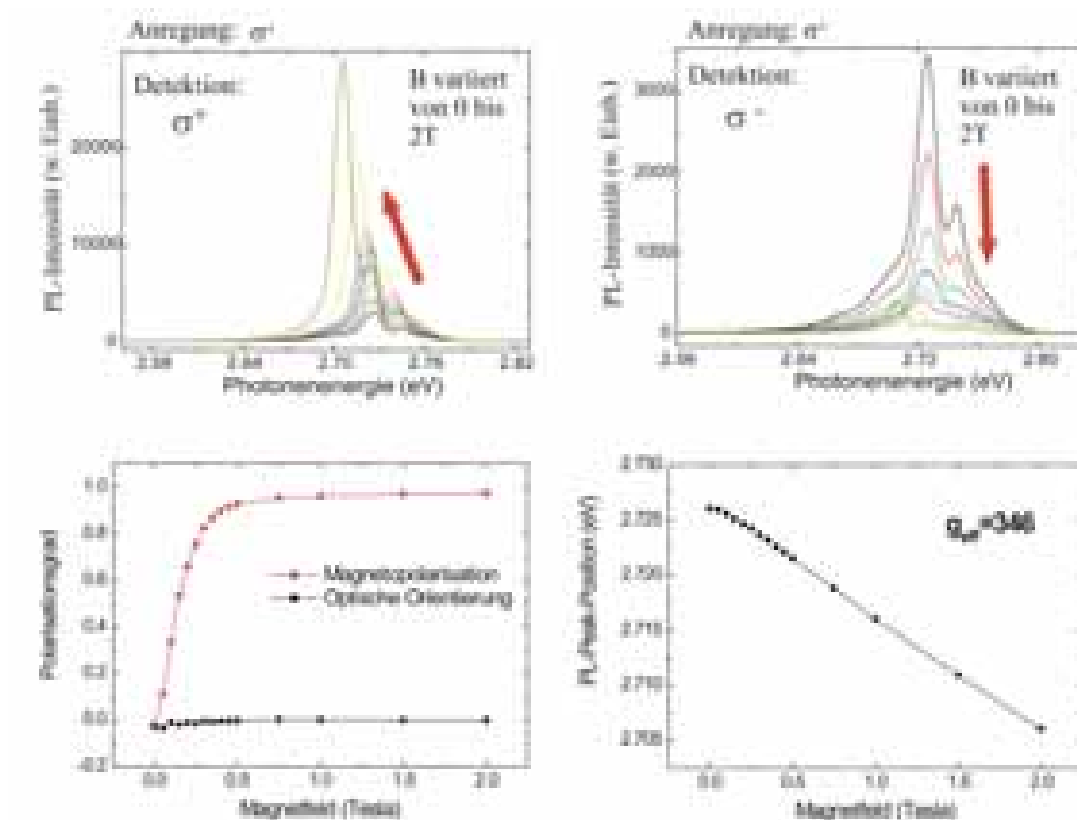


Abbildung 9.6:  $\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Se}/\text{CdSe}$ -Übergitter mit Anzahlverhältnis der Monolagen: 7 Monolagen  $\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Se}$  : 0.5 Monolagen CdSe. Oben: Magnetfeldabhängiges Photolumineszenzspektrum bei Anregung in  $\sigma^+$ -Polarisation und Detektion in  $\sigma^+$  bzw.  $\sigma^-$ -Polarisation. Unten links: Magnetopolarisation und optische Orientierung. Unten rechts: Auftragung des PL-Maximums über die Magnetfeldstärke zur Bestimmung des effektiven Landé-Faktors (Messung bei Anregungswellenlänge 375 nm und 5 K).

In Abbildung 9.6 sind die Ergebnisse für ein  $\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Se}/\text{CdSe}$ -Übergitter mit ei-

nem Monolagenverhältnis von 7 Monolagen  $\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Se}$  zu 0.5 Monolagen CdSe und 400 Perioden dargestellt (Anregungswellenlänge: 375 nm, Probertemperatur: 5 K). Die Messungen wurden von Wolfgang Löffler ausgeführt. Die Magnetopolarisation erreicht bei einem Magnetfeld von 1 Tesla nahezu 100 %. Der erhaltene effektive  $g$ -Faktor 346 ist deutlich höher als im entsprechenden Volumenmaterial  $\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Se}$ . Das Leitungsband dieses Übergitters ist deutlich gegenüber dem Volumenmaterial abgesenkt und die Photolumineszenzmaxima sind von etwa 2.79 eV für das Volumenmaterial zu etwa 2.7 eV verschoben.

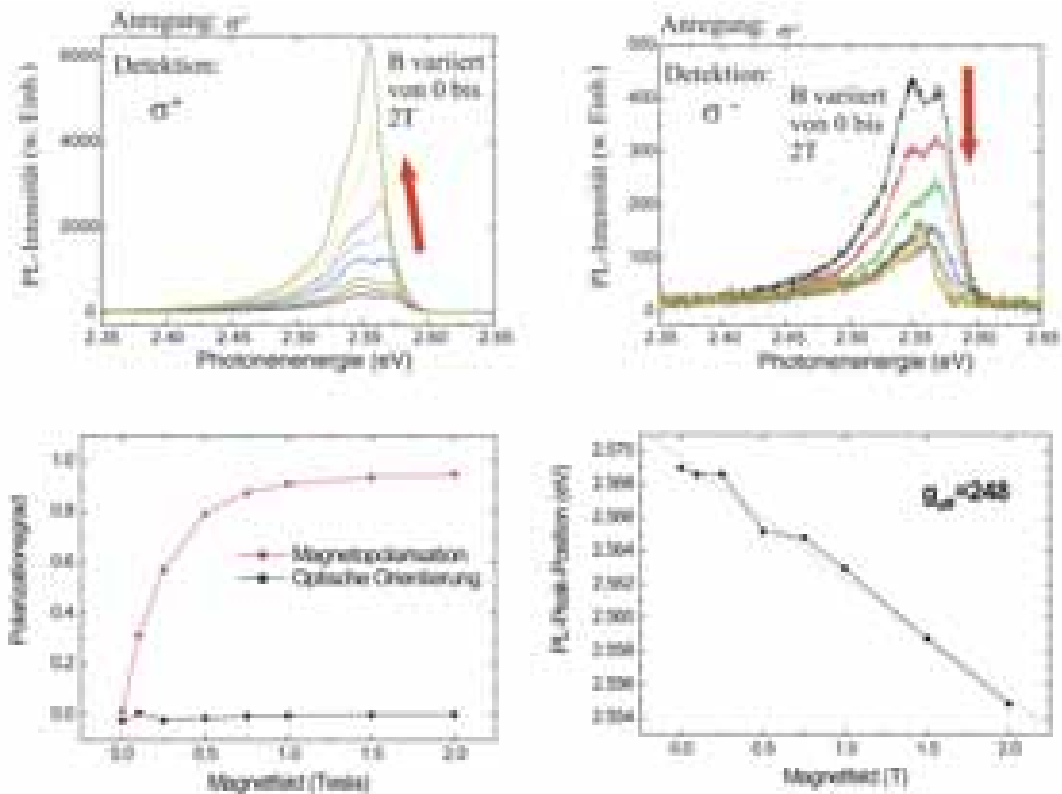


Abbildung 9.7:  $\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Se}/\text{CdSe}$ -Übergitter mit Anzahlverhältnis der Monolagen: 7 Monolagen  $\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Se}$  : 1.5 Monolagen CdSe. Oben: Magnetfeldabhängiges Photolumineszenzspektrum bei Anregung in  $\sigma^+$ -Polarisation und Detektion in  $\sigma^+$  bzw.  $\sigma^-$ -Polarisation. Unten links: Magnetopolarisation und optische Orientierung. Unten rechts: Auftragung des PL-Maximums über die Magnetfeldstärke zur Bestimmung des effektiven Landé-Faktors (Messung bei Anregungswellenlänge 375 nm und 5 K).

Nach dem Modell von Fatah et al. [152] kann man den gegenüber dem Volumenmaterial erhöhten  $g$ -Faktor so verstehen: Bei einem Monolagenverhältnis von 7:0.5 hat der

gesamte Mangengehalt der Probe durch die CdSe-Filme kaum merklich abgenommen, aber bei der Durchmischung von CdSe und  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  (zur Verbreiterung ultradünner CdSe-Filme siehe die Messungen in Abschnitt 7.2) sinkt möglicherweise die Häufigkeit benachbarter Mn-Ionen und von Mn-Clustern und damit die antiferromagnetische Kopplung. Wäre der CdSe-Film unvermischt, dann würde dies auf jeden Fall für die Mn-Atome der angrenzenden  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ -Schichten gelten. Das Ergebnis wäre demnach ein erhöhter effektiver Mangengehalt, was solche kurzperiodischen Übergitter für Anwendungen neben dem obigen Aspekt des Band-Engineerings interessant macht.

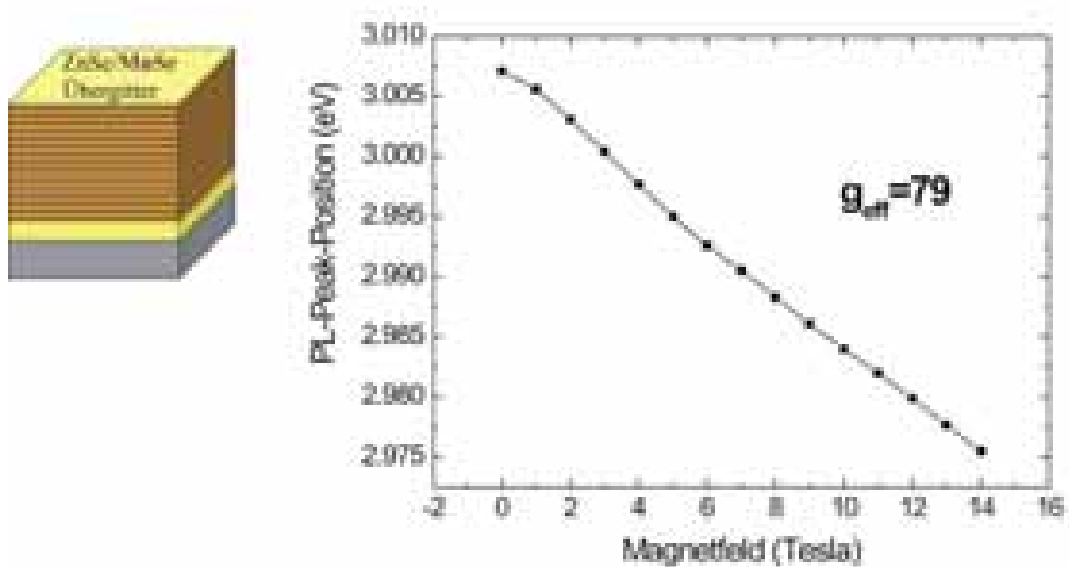


Abbildung 9.8: ZnSe/MnSe-Übergitter mit Anzahlverhältnis der Monolagen 10 Monolagen ZnSe : 1 Monolage MnSe. Auftragung des PL-Maximums über die Magnetfeldstärke zur Bestimmung des effektiven Landé-Faktors (Messung bei Anregungswellenlänge 375 nm und 5 K).

Für ein anderes Monolagenverhältnis von 7 Monolagen  $\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Se}$  zu 1.5 Monolagen CdSe und unter sonst gleichen Bedingungen sind die Ergebnisse in Abbildung 9.7 zu sehen. Die Magnetopolarisation steigt erst bei deutlich höheren Magnetfeldstärken auf nahezu 100% an, die Photolumineszenzmaxima sind zu deutlich geringeren Energien (um 2.55 eV) verschoben und der effektive  $g$ -Faktor ist nun deutlich geringer als im Volumenmaterial. Aber auch die PL-Intensität ist wegen der gesunkenen Probenqualität – die große Gitterfehlpassung (siehe Abschnitt 4.1.2) zwischen GaAs bzw.  $\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Se}$  und CdSe wirkt sich bei dickeren CdSe-Filmen

stärker aus – deutlich abgefallen.

Schließlich zeigt Abbildung 9.8 die Auswertung des effektiven  $g$ -Faktors für ein ZnSe/MnSe-Übergitter mit einem Monolagenverhältnis von 10 Monolagen ZnSe zu 1 Monolage MnSe. Die Monolagen von ZnSe und MnSe vermischen sich bis zu einem gewissen Grad, so daß an der Grenzfläche ZnMnSe entsteht, wie CELFA-Messungen zeigten. Infolge der starken antiferromagnetischen Kopplung in MnSe ist der effektive  $g$ -Faktor deutlich geringer als in ZnMnSe.

## 9.2 Optische Spininjektion

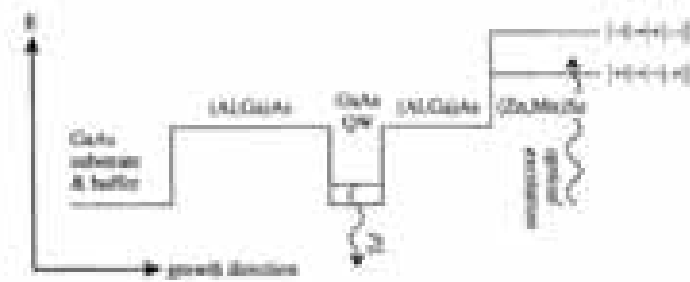


Abbildung 9.9: Leitungsbandschema der Probe zum Nachweis der optischen Spininjektion [153].

Nachdem die Ausrichtung des Spins der Kristallelektronen bzw. der sie enthaltenden Exzitonen in  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ -Schichten demonstriert wurde, sollte im nächsten Schritt untersucht werden, ob diese Elektronen bzw. Exzitonen auch in andere Halbleiterschichten in Heterostrukturen **injiziert** werden können, ohne dabei ihre Spinausrichtung zu verlieren. Abbildung 9.9 zeigt eine solche Leitungsbandstruktur, in der dies im Rahmen einer Dissertation von Daniel Tröndle [146, 153] erfolgreich demonstriert werden konnte. Auf ein GaAs-Substrat wurde in einer III-V-MBE-Kammer eine 500 nm dicke GaAs-Pufferschicht und eine 100 nm dicke undotierte  $\text{Al}_{0.28}\text{Ga}_{0.72}\text{As}$ -Barriere epitaktisch aufgewachsen, gefolgt von einem 7 nm dicken GaAs-Quantenfilm und einer zweiten  $\text{Al}_{0.28}\text{Ga}_{0.72}\text{As}$ -Barriere von 20 oder 40 nm Dicke. Nach Ausschleusen dieser Probe aus der III-V-Kammer wurde nach der in Abschnitt 6.3 beschriebenen Methode das Wachstum in der II-VI-Kammer fortgesetzt und ein 30 nm dicker undotierter  $\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Se}$ -Spinaligner aufgewachsen. Die Spininjektion von Exzitonen wird wie in [154, 155] optisch nachgewiesen. Das Anregungslicht wird im Spinaligner absorbiert, die Kristallelektronen relaxieren in die tieferliegenden Zeeman-Zustände und bilden Exzitonen. Diese Exzitonen wandern in die III-V-Struktur und rekombinieren im GaAs-Quantenfilm. Das Rekombinationslicht wird als Photolumineszenz detektiert.

In einer solchen Struktur wurde eine Magnetopolarisation von 16 % bei Magnetfeldern um 11 Tesla beobachtet [153]. Durch Variation der Dicke der Barriere und

damit der Laufzeit der Exzitonen kann die exzitonische Spinrelaxationszeit studiert werden (siehe [146]).

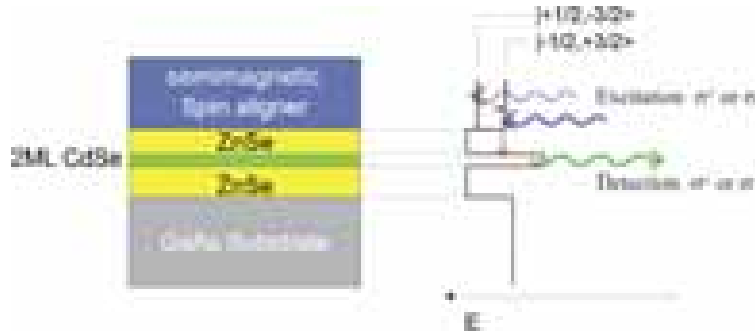


Abbildung 9.10: II-VI-Struktur zum Versuch des Nachweises der optischen Spininjektion.

Auch in **II-VI-Heterostrukturen** (siehe Abbildung 9.10) wurde der Versuch unternommen, optische Spininjektion nachzuweisen. Dazu wurde auf ein GaAs-Substrat eine Quantenfilmstruktur aus ZnSe-Barrieren und einem CdSe- oder  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Se}$ -Film unterschiedlicher Dicke aufgewachsen, gefolgt von einem  $\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Se}$ -Spinaligner. Weitere Versuche wurden mit kurzperiodischen Übergittern aus ZnSe und CdSe statt mit Quantenfilmen gemacht. Auch hier entstehen durch die optische Anregung im Spinaligner polarisierte Exzitonen, die durch die ZnSe-Barriere hindurchtunneln müssen und anschließend im Quantenfilm rekombinieren. Leider konnte in diesen Experimenten keine signifikante Magnetopolarisation nachgewiesen werden, d.h. die Ausrichtung der Spins geht vor der Rekombination verloren. Die Erhaltung des Spins von Exzitonen wurde im Rahmen einer Diplomarbeit von Johannes Fallert [115] an einer Serie von ZnSe/CdSe-Heterostrukturen ohne Spinaligner mit unterschiedlicher Quantenfilmdicke untersucht (zur Beschreibung dieser Serie siehe Abschnitt 7.2). Dabei ergab sich (siehe Abbildung 7.6), daß die Polarisation des Anregungslichts und infolgedessen der Spins der erzeugten Exzitonen sich nicht in der Polarisation des Rekombinationslichts widerspiegelt, denn bei der polarisationsaufgelösten Messung ergab sich keine signifikante Korrelation zwischen den Polarisationen von Anregungslicht und Photolumineszenz. Zwischen Anregung der Ladungsträger und der Rekombination geht also die durch die Polarisation des Anregungslichtes vorgegebene Spinpolarisation verloren. Daher ist auch keine Magnetopolarisation zu erwarten.

Möglicherweise wird dieses Problem durch die Herstellungsmethode der CdSe-Quantenfilme verursacht. Da die Filme durch die Kombination aus einem CdS- und einem Se-Fluß hergestellt werden, in der die Selen-Atome die Schwefel-Atome weitgehend verdrängen, ist die Verunreinigung der Schicht mit Fremdatomen gegenüber einem Verfahren mit Elementquellen erhöht, denn in Verbindungsmaterial wie CdS wird nicht die gleiche Reinheit garantiert wie bei Elementmaterial. Auf diese Weise

könnte es zu einer Hintergrunddotierung kommen, die sich auf die Spinlebensdauer negativ auswirken könnte. Es kann bei obigem Verfahren auch nicht ganz vermieden werden, daß ein geringer Anteil (etwa 2%) an Schwefel-Atomen in der Probe eingebaut wird. Diese senken einerseits das Valenzband im Quantenfilm ab, andererseits dienen sie als zusätzliche Streuzentren, in denen die Exzitonen ihre Spinausrichtung verlieren könnten.

### 9.3 Spin-Leuchtdioden

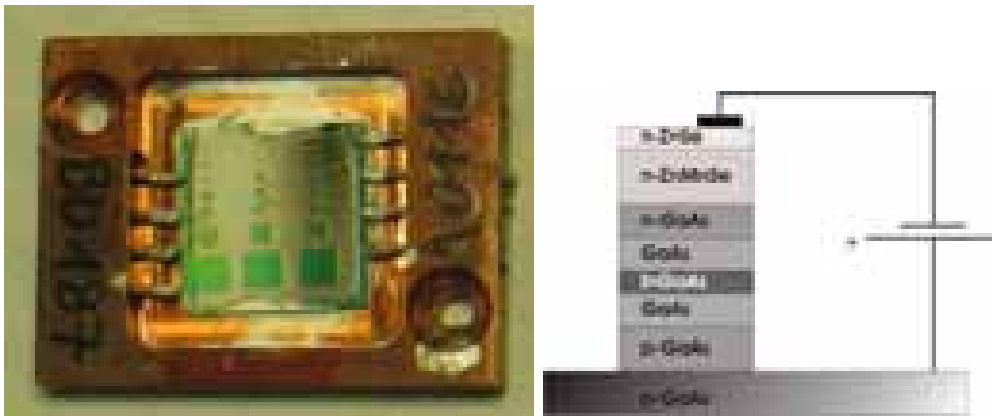


Abbildung 9.11: Links: Die auf dem Probenhalter aufgeklebte und an mehreren Mesas kontaktierte Probe A0116/BD187. Rechts: Schemazeichnung (das Aspektverhältnis ist übertrieben).

Statt Ladungsträger im Spinaligner optisch zu erzeugen, besteht auch die Möglichkeit, sie **elektrisch zu injizieren** (siehe Abbildung 9.11). Dazu wird der Spinaligner ZnMnSe n-dotiert und die untere GaAs-Barriere teilweise p-dotiert, siehe Abbildung. Die Rekombination ereignet sich in einer InGaAs-Schicht aus Quantenpunkten. Mit den Quantenpunkten ist die Absicht verbunden, in der Spintronik Spinzustände getrennt abzuspeichern und zu manipulieren.

Für den Spinaligner wird eine erheblich größere Dicke als bei der optischen Spininjektion gewählt, um sicherzustellen, daß die dem elektrischen Potential folgenden Leitungselektronen alle den Spinumklapp-Prozeß ausführen und in die tieferliegenden Zeemann-Zustände relaxieren. Die Dotierung des Spinaligners besitzt eine Ladungsträgerkonzentration von  $2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Um den Kontakt zu verbessern (siehe Abschnitt 8.5) wird auf den Spinaligner eine höher dotierte ZnSe-Schicht epitaktisch aufgewachsen (Ladungsträgerkonzentration  $5.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ).

Die injizierten und in ihrem Spin ausgerichteten Leitungselektronen bewegen sich anschließend zur III-V-Quantenfilmstruktur, in der sie mit den von der p-dotierten Seite stammenden Löchern im Quantenfilm rekombinieren. Der zirkulare Polarisationsgrad des emittierten Lichts weist die elektrische Spininjektion nach.



Bei unstrukturierten großflächigen Proben kommt es durch Defekte mit hoher Wahrscheinlichkeit zu Kurzschlüssen innerhalb der Probe. Außerdem ist die Stromdichte durch die Halbleiterschichten nicht sehr hoch, so daß die Elektrolumineszenz kaum sichtbar ist. Aus diesen Gründen erweist es sich als notwendig, die Schichtfolge in Form von Säulen (Mesa) mit lithographischen Methoden zu strukturieren (siehe Abbildung 9.11).

In folgenden Arbeitsschritten wurde die Struktur hergestellt:

- In einer III-V-MBE-Wachstumschamber wurde auf ein dotiertes GaAs-Substrat eine dotierte Pufferschicht, eine teilweise dotierte GaAs-Barriere, ein Quantenfilm oder eine Schicht mit Quantenpunkten und eine undotierte GaAs-Barriere aufgewachsen. Nach dem Abkühlen wurde wie in Abschnitt 6.3 beschrieben eine As-Schutzschicht gegen die Oxidation an der Luft aufgedampft.
- Nach dem Ausschleusen wird die Probe in 10×10 mm-Stücke geteilt.  
An manchen dieser Stücke können die III-V-Schichten getrennt untersucht werden. In der Verteilerkammer der II-VI-Anlage (siehe Abbildung 2.1) kann ein Probenstück geparkt werden, so daß auf zwei solcher Stücke mit gleicher III-V-Heterostruktur unterschiedliche Spinaligner oder Referenzschichten aus ZnSe aufgewachsen und in der Messung des Polarisationsgrades miteinander verglichen werden können.
- In der II-VI-Kammer wird nun die As-Schicht abgedampft, wie in Abschnitt 6.3 beschrieben.
- Es folgt das Wachstum des dotierten Spinaligners oder der dotierten Referenzschicht mit einer Dicke von 750 nm. Wie sich zeigt, weist die Grenzfläche zwischen der obersten III-V-Schicht und der ersten II-VI-Schicht bei dieser Methode und den in Abschnitt 6.4 beschriebenen Wachstumsbedingungen eine sehr gute Qualität auf (siehe die hochauflösende TEM-Aufnahme in Abbildung 9.12). Die Ladungsträgerkonzentration betrug in einem  $\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Se}$ -Spinaligner  $2.0 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ .
- Bei gleichem Fluß aus der  $\text{ZnCl}_2$ -Dotierungseffusionszelle wird nun eine dotierte ZnSe-Schicht aufgewachsen. Da, wie in Abschnitt 8.6 gezeigt wird, die erzielte Ladungsträgerkonzentration bei festem Dotierungsfluß mit dem Mangan Gehalt stark absinkt, ist diese Schicht mit  $5.0 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$  höher dotiert als die Spinalignerschicht. Diese höherdotierte Schicht dient der Verbesserung des Kontakts auf der Säulenoberfläche.
- Nach Abschluß des Wachstums und Ausschleusen der Probe wird die Probe sofort belackt, um die Oxidation, die den Kontakt deutlich verschlechtern würde (siehe Abschnitt 8.5), zu minimieren.
- Der Lack auf der Probe wird lithographisch (negative Lithographie) mit kleinen quadratischen Löchern strukturiert, die einen kleinen Teil der späteren

Säulenoberflächen ausmachen. Dieser Lack dient als Maske für das Aufdampfen von 200 nm dicken Indium-Kontakten in der Aufdampfanlage (siehe Abschnitt 8.5).

- Nach dem Ablösen des mit Indium bedeckten Lacks mit Aceton (Lift-off), wird die Probe erneut für eine Strukturierung belackt – in diesem Schritt wird der Lack mit größeren quadratischen Flächen strukturiert, die den späteren Säulen entsprechen und die bereits vorhandenen Kontakte bedecken.
- Die Probe wird nun mit einer  $K_2Cr_2O_7-HBr-H_2O$ -Ätzlösung abgeätzt. Unter den quadratischen Lackflächen verbleiben die Mesa-Strukturen.
- Nun wird die Probe für die Kontaktdiffusion in einem Stickstoffstrom erhitzt (siehe Abschnitt 8.5).
- Nach Ablösen des Lacks mit Aceton kann nun die Probe auf einen Probenhalter mit Silberleitlack aufgeklebt werden. Die p-dotierte Rückseite des Substrates dient als Anschluß für den Pluspol bei der elektrischen Injektion.
- Auf die Oberseite der Säulen werden schließlich Golddrähte für den Minuspol der Spin-Leuchtdiode mit einem metallischen Epoxid-Klebstoff aufgeklebt. Auf einer Heizplatte härtet der Klebstoff aus.

In einer Serie von Proben mit verschiedenen III-V-Strukturen aber gleichem II-VI-Spinaligner zeigte sich, daß je kleiner die Quantenpunkte sind, desto höher der Polarisationsgrad wird, vor allem bei hohen Photonenenergien. Möglicherweise geht die Spinausrichtung mancher Elektronen beim Hineinfallen in das Potential der Quantenpunkte verloren. Höhere Photonenenergien gehören zu Elektronen, die im Quantenpunkt-Potential weniger tief gefallen sind und daher nach dieser Vermutung weniger Gelegenheit hatten, die Spinausrichtung zu verlieren.

Für eine solche Struktur mit InGaAs-Quantenpunkten als Ort der Rekombination für die Elektronen und Löcher konnte ein sehr hoher Polarisationsgrad von bis zu 70% erzielt werden, siehe Abbildung 9.13.

Auch für reine II-VI-Strukturen ist die Untersuchung der elektrischen Spininjektion geplant. Wegen der Schwierigkeiten, die mit der p-Dotierung von ZnSe verbunden sind und weil eine dafür geeignete Stickstoff-Plasmazelle in der II-VI-MBE nicht zur Verfügung steht, muß dabei mit einem Schottky-Kontakt zwischen ZnSe oder ZnMnSe und einem aufgedampften Goldkontakt Vorlieb genommen werden. Die Struktur wird auf n-dotiertem GaAs-Substrat (dotiert mit Silizium) hergestellt, und ähnlich wie in Abschnitt 9.2 ist ein CdSe-Quantenfilm als der Ort der Rekombination der Ladungsträger vorgesehen. Leider konnten auf diesem Gebiet bisher keine Ergebnisse erzielt werden. Zwar wies der Schottky-Kontakt eine Diodenkennlinie auf, aber die Rekombination fand hauptsächlich an der Grenzfläche zwischen GaAs und ZnSe statt.

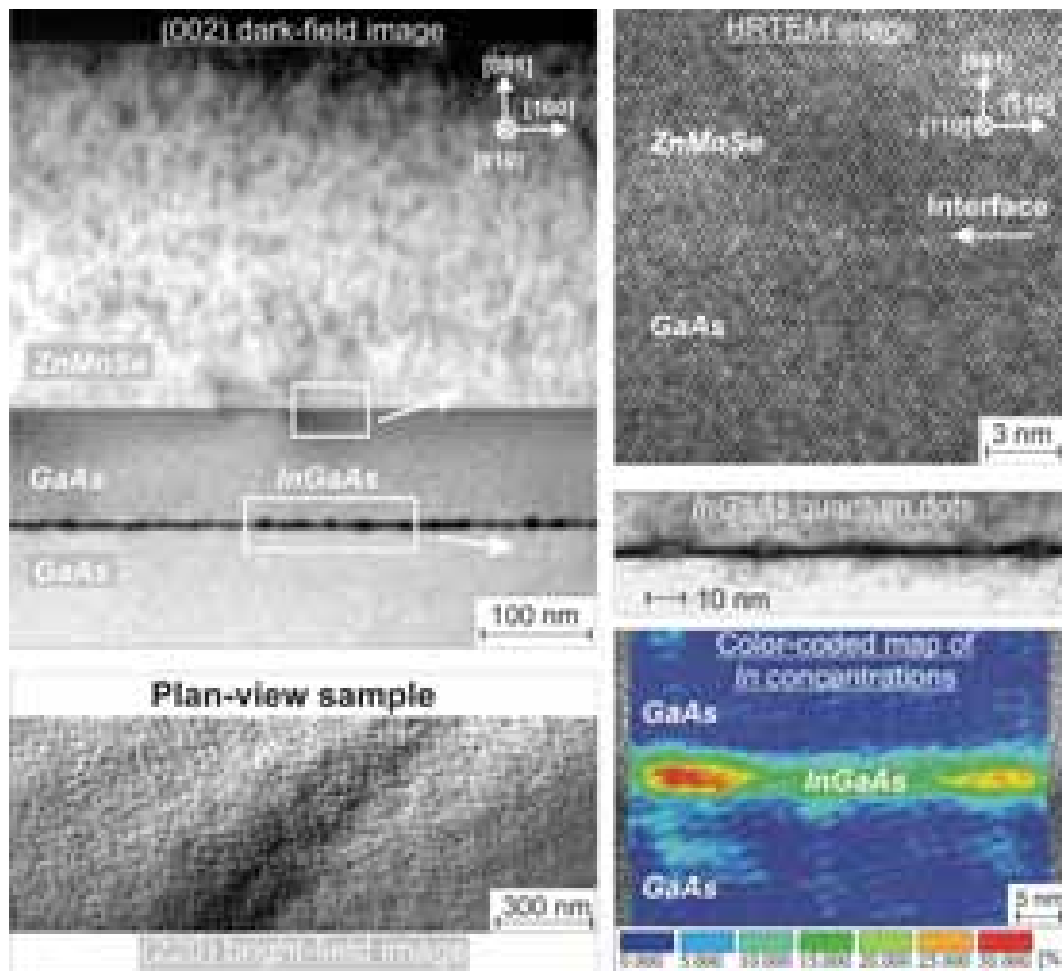


Abbildung 9.12: Hochflösende Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahme und Auswertung der Grenzfläche zwischen der GaAs-Barriere und dem Spinaliger Zn-MnSe und der Schicht der Quantenpunkte. Die Grenzfläche weist nur sehr wenige Defekte auf.

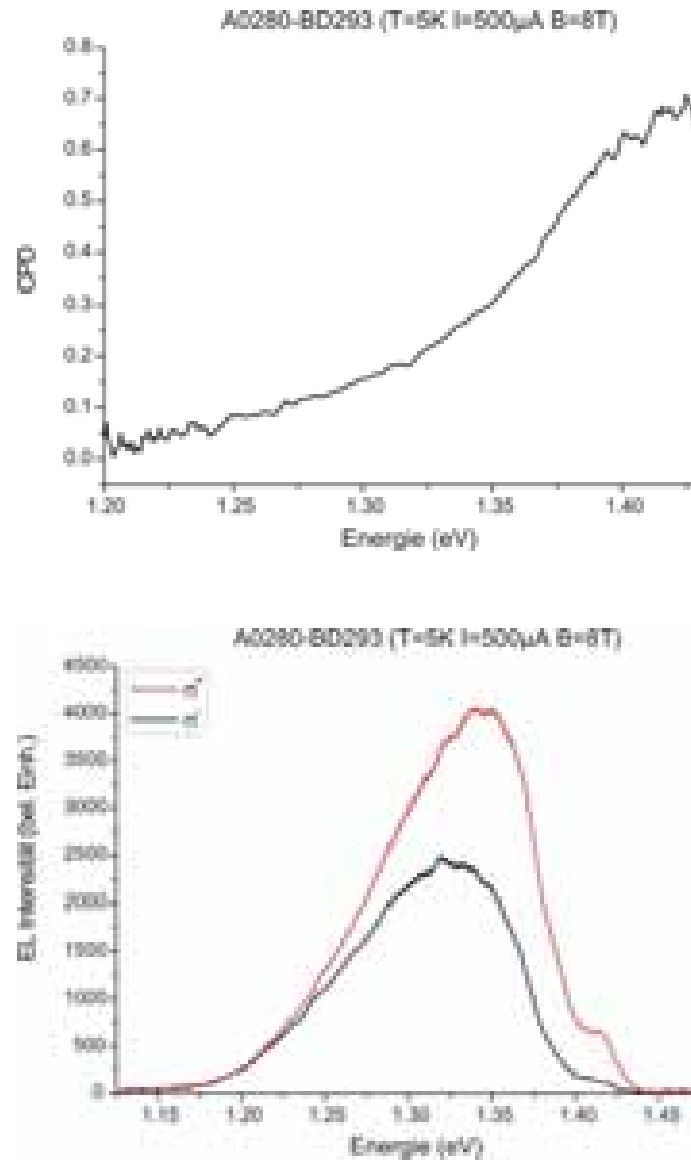


Abbildung 9.13: Oben: Spektraler Polarisationsgrad für eine der Spin-Leuchtdioden. Unten: Die PL-Intensitäten in den beiden zirkularen Polarisationen  $\sigma^+$  und  $\sigma^-$  [115].

## Kapitel 10

# Weitere Untersuchungen an den hergestellten Proben, Zusammenfassung und Ausblick

### 10.1 Proben für andere Arbeitsgruppen

Es gab und gibt eine Reihe von Anfragen nach Proben ähnlich denen, die für diese Arbeit hergestellt wurden, die auch gern erfüllt werden und wurden:

- Dr. Peter Klar in Marburg untersucht den Magneto-Transport in  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  in (hohen) Magnetfeldern. Dabei kommt es aufgrund der eingebauten Mangan-Atome zu sehr hohen Magnetowiderstandsänderungen, verursacht durch den Zeeman-Effekt im Leitungsband und Kompositionsfluktuationen. Die erzielten Ergebnisse sollen auch theoretisch modelliert werden.
- Für das Institut für Hochfrequenztechnik und Quantenelektronik wurde eine modulationsdotierte Probe mit Tunnelstrukturen hergestellt:
  - 85 nm ZnSe:Cl (Ladungsträgerkonzentration  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )
  - auf 15 nm ZnSe
  - auf 15 nm  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  ( $x = 20\%$ )
  - auf 15 nm ZnSe
  - auf 20 nm ZnSe:Cl (Ladungsträgerkonzentration  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )
  - auf 15 nm ZnSe
  - auf 15 nm  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  ( $x = 20\%$ )
  - auf 15 nm ZnSe
  - auf 20 nm ZnSe:Cl (Ladungsträgerkonzentration  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )
  - auf n-dotiertem GaAs (001)-Substrat

Bei diesem Mangangehalt bildet  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  eine Barriere für die Elektronen in der Matrix aus ZnSe-Schichten. Diese Tunnelstruktur soll der Charakterisierung von ultrakurzen Femtosekunden-Laserpulsen dienen.

- Dr. Matthias Schubert und Dr. Tino Hofmann führten in Zusammenarbeit mit Dr. Michael Hetterich, Dr. Jurana Hetterich und Kapil Chandra Agarwal aus der Arbeitsgruppe Klingshirn der Universität Karlsruhe verschiedene Messungen aus: Mittels *Variable angle spectroscopic ellipsometry* in Leipzig wurde die dielektrische Funktion von  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  über einen breiten Spektralbereich vermessen [64, 135]. Phononen und die effektive Leitungsband-Masse wurden ebenfalls untersucht. Während in dieser Arbeit und in [138] für das letztere Problem eine Kombination aus Hall-Messungen und Plasmakanten-Messungen verwendet wurde, setzte man im Leipziger Labor dazu das MOGE-Verfahren (Magneto-optical generalized ellipsometry) ein. Die Ergebnisse befinden sich mit den Schlüssen aus [138] im Einklang.
- Seit kurzem besteht eine Kollaboration mit Prof. Dr. Jean Geurts in Würzburg. Dabei ist geplant, die Raman-Streuung an  $\text{ZnMnSe}$ -Volumenproben und -Quantenstrukturen (z.B. die kurzperiodischen Übergitter als Spinaligner, wie in Abschnitt 9.1.2 besprochen) zu untersuchen, mit besonderem Interesse an der möglichen Spin-Flip-Ramanstreuung.
- Für das Lichttechnische Institut der Universität Karlsruhe (Prof. Dr. U. Lemmer) wurde eine Reihe von Cd-haltigen Proben hergestellt:

800 nm CdSe

auf 1500 nm CdS (gewachsen bei der nominellen Substrattemperatur 300 °C)  
auf undotiertem GaAs (111)-Substrat

Zur Präparation der Substrate wurde dabei das Verfahren in Abschnitt 6.2 eingesetzt.

Ziel dieser Proben ist die Anwendung piezoelektrischer Halbleiter in akustooptischen Komponenten. Dazu werden die Proben im nächsten Schritt lithographisch als optische Wellenleiter strukturiert. An der Oberfläche sollen die so geführten Lichtwellen mit dem Schall wechselwirken.

## 10.2 Zusammenfassung

Die Herstellung von  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ -basierten semimagnetischen II-VI-Halbleiterheterostrukturen mit der Methode der Molekularstrahlepitaxie und Untersuchungen zu ihren strukturellen, elektrischen und optischen Eigenschaften sind das Thema dieser Arbeit.

Ein erstes Ziel der Arbeit war die kontrollierte Herstellung von  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ -Volumenschichten und ihre Charakterisierung. Als günstig für die Wachstumsqualität erwies es sich, dazu ein Überangebot an Selen zu verwenden. Beim Experimentieren mit RHEED-Oszillationen zur Bestimmung der Wachstumsrate von  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  fiel auf, daß auch dünne MnSe-Filme bei kleinem Mn-Fluß und daher hohem Se-Überangebot sehr ausgeprägte RHEED-Oszillationen zeigten. Da auf diese Weise die MnSe-Filmdicke sehr genau bestimmt werden konnte, und die Schichtsysteme aus

ZnSe und MnSe von zweidimensionalem Wachstum hoher Qualität gekennzeichnet waren, lohnte sich die Untersuchung von ZnSe/MnSe-Übergittern. Zunächst wurden sie aufgrund der exakten Kontrolle des Anzahlverhältnisses von ZnSe- und MnSe-Monolagen zur Überprüfung der Kompositionsbestimmungen mittels EDX, PIXE und Rutherford Backscattering von  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ -Proben verwendet, denn bei Meßmethoden, die über eine Vielzahl von Gitterkonstanten in der Probe mitteln, wird nicht zwischen einem Übergitter und einem Legierungshalbleiter mit den gleichen Anteilen der Komponenten unterschieden.

Eine weitere Methode zur Kompositionsbestimmung ist die Röntgendiffraktometrie unter der Voraussetzung, daß man die Kompositionsabhängigkeit der Gitterkonstante und der elastischen Konstanten kennt. Um diesen Zusammenhang möglichst genau zu bestimmen, wurden im Rahmen dieser Arbeit  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ -Proben in einem weiten Kompositionsbereich hergestellt und kristallographisch untersucht. Es stellte sich heraus, dass auch für sehr hohe Mangengehalte noch ein epitaktisches Wachstum in der Zinkblendestruktur möglich ist, ebenso für MnSe, obwohl in beiden Fällen die Wurtzitstruktur die thermodynamisch stabilere Form ist. Die Defektdichte nimmt mit dem Mangengehalt stark zu, während sie für  $x < 0.05$ , dem für Spinaligener interessanten Bereich, sehr klein bleibt.

Um zu ermitteln, bis zu welcher Schichtdicke das Material MnSe kohärent auf einer ZnSe-Schicht wachsen kann, wurde mittels Messung der Streakabstände im RHEED-Bild die in-plane-Gitterkonstante in verschiedenen Azimuten in situ gemessen. Es zeigte sich, daß MnSe bis zu einer Schichtdicke von 8 Monolagen eine elastische, bei erneuter Bedeckung mit ZnSe reversible, Relaxation ausführt. Sobald 8 Monolagen überschritten wurden, war die Änderung der in-plane-Gitterkonstante nicht mehr vollständig reversibel. Demnach liegt die kritische Schichtdicke bei 8 Monolagen. Mit einer transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchung konnte dieses Ergebnis bestätigt werden: Es wurde in einer Probe eine Folge von MnSe-Filmen mit in der Folge anwachsender Filmdicke hergestellt. Die MnSe-Filme wurden durch dicke ZnSe-Schichten getrennt. Beobachtet wurde, daß ab einer Schichtdicke von 8 Monolagen im MnSe-Film erstmals kochsalzstrukturierte Inseln auftraten, die dann mit weiter wachsender Filmdicke häufiger wurden.

Als II-VI-Quantentrogmaterial wurde CdSe untersucht, das mittels einer CdS-Verbindungsquelle und einer Se-Quelle epitaktisch "gewachsen" wurde. Die Wachstumsrate wurde in Volumenschichten bestimmt, und auf dieser Grundlage wurden CdSe-Quantenfilme hergestellt und optisch und transmissionselektronenmikroskopisch untersucht. Übereinstimmend wurde eine kritische Schichtdicke von 5 integrierten Monolagen ermittelt. Ab dieser Filmdicke gingen vom Quantenfilm erste Versetzungen aus, die bei weiterer Erhöhung stark zunahmten. Gleichfalls wird oberhalb einer Filmdicke von 5 Monolagen ein deutlicher Einbruch in der Lumineszenzintensität beobachtet. Ein Vergleich der nominellen mit der integrierten Filmdicke ergab eine konsistente Übereinstimmung.

Weitere TEM-Untersuchungen ergaben eine gute Grenzflächenqualität zwischen GaAs und  $\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Se}$ , was eine wichtige Voraussetzung für den Einsatz von ZnMnSe als Spinaligener zur Injektion spinpolarisierter Elektronen oder Exzitonen

ist. Für die elektrische Spininjektion wird der  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ -Spinaligner dotiert. Die Dotierbarkeit von  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  wurde im Rahmen dieser Arbeit ausführlich in Hall-Effekt-Messungen in der van-der-Pauw-Geometrie studiert, mit dem Ergebnis, daß bei gleichbleibendem Angebot an Dotierungsatomen während des Wachstums die resultierende Ladungsträgerkonzentration stark mit dem Mangengehalt abnimmt. Die maximal erreichbare Ladungsträgerkonzentration fiel ebenfalls ab, was auf wachsende Kompensationsmechanismen durch Mangankomplexe zurückzuführen ist.

In optischen Messungen an  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  wurde das "Bowling" der Bandlückenenergie in  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  bestätigt. Im Photolumineszenzspektrum beginnt mit wachsendem Mangengehalt der interne Übergang in der vom Kristallfeld modifizierten d-Schale mehr und mehr zu dominieren. In PLE-Messungen mit Detektion in den internen Mangan-Übergängen konnte beobachtet werden, wie diese mit anderen Rekombinationskanälen konkurrieren.

Hauptpunkt des Interesses am Material  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  ist der Giant-Zeeman-Effekt, durch den Leitungs- und Valenzband im Magnetfeld unter Aufhebung der Spinartung aufspalten und so bei tiefen Temperaturen Ladungsträger durch ihre Relaxation in den energetisch tieferen Zustand in ihrem Spin ausrichten. Dieser Effekt wurde in unserer Arbeitsgruppe an den dazu hergestellten  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ -Probenserien intensiv erforscht.

Neben  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  wurden auch kurzperiodische  $\text{ZnSe}/\text{MnSe}$ -Übergitter und  $\text{ZnMnSe}/\text{CdSe}$ -Übergitter auf ihre spinausrichtenden Eigenschaften in starken Magnetfeldern und tiefen Temperaturen durch Messung des Polarisationsgrades des Photolumineszenzlichtes untersucht. Es ergab sich, daß bei einem  $\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Se}/\text{CdSe}$ -Übergitter mit einem Monolagenverhältnis von 7 : 0.5 ein deutlich höherer effektiver Landé-Faktor erzielt werden konnte als im entsprechenden  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ -Volumenmaterial.

Um im Band-Engineering Barrieren und Tunnelbarrieren für die Ladungsträger zur Verfügung zu haben, wurde ähnlich  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  das Wachstum von  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$  studiert. Ebenso wie für  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  wurde der Zusammenhang zwischen Flußverhältnissen und resultierender Komposition und die Wachstumsrate als Funktion der Magnesiumkonzentration  $x$  bestimmt, sowie die mit  $x$  absinkende Dotierbarkeit mit Cl-Atomen.

### 10.3 Ausblick

Weitere Untersuchungen der strukturellen, elektrischen und optischen Eigenschaften der betrachteten Halbleiter-Heterostrukturen sind geplant. Interessant ist die genaue Bestimmung der sehr geringen Defektdichte von  $\text{ZnSe}$ -Schichten und  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ -Schichten mit geringem Mangengehalt, gemessen durch das Zählen von Ätzgruben auf der Oberfläche. Ausgehend davon läßt sich das Wachstum von  $\text{ZnSe}$ -Schichten und  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ -Schichten mit geringem Mangengehalt möglicherweise weiter optimieren. Der Spininjektionsgrad von Spin-Leuchtdioden kann dann in Beziehung zur Defektdichte gesetzt werden.



Die beobachtete Sättigung der Wachstumsrate von  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  (siehe Abschnitt 6.7) ist ein interessantes Phänomen, das eine weitere Untersuchung verdient. Der Einfluß der geöffneten, sehr heißen Mn-Effusionszelle auf die Substrattemperatur wird untersucht werden. In diesem Zusammenhang ist es auch wünschenswert, denjenigen Mangangehalt  $x$  zu bestimmen, bei dem erstmals Se-Mangel im Wachstum auftritt – erkennbar an einer fehlenden Se-Rekonstruktion im  $[110]$ -Azimut. Neben weiteren Messungen des Streakabstandes während des Wachstums wäre auch die zeitliche Veränderung der Streakbreite und die Untersuchung des Zusammenhangs zwischen den ausgeprägten RHEED-Oszillationen von MnSe auf ZnSe mit der elastischen Relaxation von MnSe interessant.

Zur direkteren Untersuchung der Änderung der Ionisationsenergie der Donatoren könnten optische Messungen (Lumineszenz in Donatorniveaus) und hochsensitive Hallmessungen, die die bei den in  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  vorliegenden Mobilitäten die Bestimmung von Ladungsträgerkonzentrationen im Bereich von  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  und darunter erlauben, vorgenommen werden. Für letzteres ist allerdings ein Umbau des Hall-Meßplatzes erforderlich.

Eine weitere Untersuchung wird den Einfluß der Dicke des Spinaligners und der Barrieren auf die Spininjektion zum Thema haben. Eine ausgeschriebene Diplomarbeit wird sich mit weiteren Eigenschaften von ZnMgSe befassen. Weitere wünschenswerte Themen von Diplomarbeiten wären die Untersuchung spinabhängiger ZnMnSe-(Tunnel-)Barrieren im Magnetfeld (Spinfilter) und weitere Versuche zur elektrischen Spininjektion in II-VI-Halbleitern mit Schottky-Kontakt.

Folgende apparativen und experimentellen Verbesserungen können bedacht werden:

- Ein Umzug der Bauteile und Effusionszellen der II-VI-MBE an die im Rahmen des CFN erworbene neue II-VI-Anlage von Riber könnte den Hintergrunddruck etwas verbessern und durch ständige Probenrotation während des Wachstums eine erheblich bessere Homogenität von Dicke und Komposition der Proben gewährleisten. Zudem würde durch die Probenrotation das Wachstum auf vorstrukturierten Proben praktikabel werden.
- Ein Pyrometer, plaziert im zentralen Fenster (umrahmt vom Kranz der Effusionszellen der MBE) könnte die Oberflächentemperatur der Probe während des Wachstums genauer messen.
- Eine wassergekühlte und gut steuerbare Cd-Effusionszelle würde das Wachstum schwefelfreier und hochreiner CdSe-Quantenfilme ermöglichen, die dadurch möglicherweise besser für die optische Spininjektion geeignet wären.



# Publikationen

Im Rahmen dieser Arbeit sind folgende Veröffentlichungen und Tagungsbeiträge entstanden:

## Reguläre Artikel

1. **Critical thickness of MnSe epilayers grown on ZnSe determined by RHEED investigations and transmission electron microscopy**  
B. Daniel, D. Litvinov, D. Gerthsen, C. Klingshirn, M. Hetterich,  
in Vorbereitung
2. **Defects and phase distribution in epitaxial ZnMnSe layers analyzed by transmission electron microscopy**  
D. Litvinov, D. Gerthsen, B. Daniel, C. Klingshirn, M. Hetterich,  
eingereicht beim Journal of Applied Physics.
3. **Electrical spin injection from ZnMnSe into InGaAs quantum wells and quantum dots**  
W. Löffler, D. Tröndle, J. Fallert, H. Kalt, D. Litvinov, D. Gerthsen, J. Lupaca-Schomber, T. Passow, B. Daniel, J. Kviatkova, M. Grün, C. Klingshirn, M. Hetterich,  
zur Veröffentlichung angenommen bei Appl. Phys. Lett.
4. **Conduction-band electron effective mass in  $\text{Zn}_{0.87}\text{Mn}_{0.13}\text{Se}$  measured by terahertz and far-infrared magneto-optic ellipsometry**  
T. Hofmann, U. Schade, K.C. Agarwal, B. Daniel, C. Klingshirn, M. Hetterich, C.M. Herzinger, M. Schubert,  
zur Veröffentlichung angenommen bei Appl. Phys. Lett.
5. **Phonon and free-charge-carrier properties of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  epilayers grown by molecular-beam epitaxy**  
K.C. Agarwal, B. Daniel, C. Klingshirn, M. Hetterich,  
im Druck bei Phys. Rev. B.
6. **Carrier concentration, mobility, and electron effective mass in chlorine-doped n-type  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  epilayers grown by molecular-beam epitaxy**

- B. Daniel, K.C. Agarwal, J. Lupaca-Schomber, C. Klingshirn, M. Hetterich, Appl. Phys. Lett. **87**, 212103 (2005).
7. **Carrier-density-dependent electron effective mass in  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  for  $0 \leq x \leq 0.13$**   
K.C. Agarwal, B. Daniel, M. Grün, P. Feinugle, C. Klingshirn, M. Hetterich, Appl. Phys. Lett. **86**, 181907 (2005).
  8. **Near-band-gap dielectric function of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  thin films determined by spectroscopic ellipsometry**  
J. Kvietkova, B. Daniel, M. Hetterich, M. Schubert, D. Spemann, D. Litvinov, D. Gerthsen, Phys. Rev. B **70**, 045316 (2004).
  9. **Optical properties of ZnSe and  $\text{Zn}_{0.87}\text{Mn}_{0.13}\text{Se}$  epilayers determined by spectroscopic ellipsometry**  
J. Kvietkova, B. Daniel, M. Hetterich, M. Schubert, D. Spemann  
Proc. 3rd International Conference on Spectroscopic Ellipsometry (ICSE-3), ed. by M. Fried, K. Hingerl, and J. Humlíček, Thin Solid Films, **455-456**, 228 (2004).
  10. **Sphalerite-rock salt phase transition in ZnMnSe heterostructures**  
D. Litvinov, D. Gerthsen, A. Rosenauer, B. Daniel, M. Hetterich, Appl. Phys. Lett. **85**, 751 (2004).

#### Beiträge zu Konferenzen mit Tagungsband

1. **Invited: Spin injection into GaIn(N)As-based quantum wells and dots**  
7th Int. Conf. on Excitonic Processes in Condensed Matter, Winston-Salem, NC, USA (EXCON 2006)  
M. Hetterich, W. Löffler, J. Fallert, D. Tröndle, H. Kalt, T. Passow, B. Daniel, J. Lupaca-Schomber, S. Li, J. Kvietkova, D. Litvinov, D. Gerthsen, in Vorbereitung.
2. **Electrical Spin Injection into InGaAs Quantum Dots**  
W. Löffler, D. Tröndle, J. Fallert, E. Tsitsishvili, D. Litvinov, D. Gerthsen, J. Lupaca-Schomber, T. Passow, B. Daniel, J. Kvietkova, M. Hetterich,  
8th Int. Workshop on Nonlinear Optics and Excitation Kinetics in Semiconductors (NOEKS 8), Münster, Germany (2006),  
Abstract eingereicht.
3. **Optical and acoustical ridge waveguides based on piezoelectric semiconductors for novel integrated acoustooptic components**  
J. Brückner, U. Geyer, G. Bastian, B. Daniel, M. Hetterich,  
Photonics Europe 2006,  
Abstract eingereicht.

4. **Electrical spin injection from ZnMnSe into InGaAs-based quantum structures**  
W. Löffler, D. Tröndle, H. Kalt, D. Litvinov, D. Gerthsen, J. Lupaca-Schomber, T. Passow, B. Daniel, J. Kvietskova, M. Hetterich,  
Proc. 12th Int. Conf. on Modulated Semiconductor Structures (MSS-12), Albuquerque, 2005,  
Paper eingereicht.
5. **Phonon properties and doping of Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Se epilayers grown by molecular-beam epitaxy**  
K.C. Agarwal, B. Daniel, T. Hofmann, M. Schubert, C. Klingshirn, M. Hetterich,  
12th Int. Conf. on II-VI Compounds, Warsaw, Poland (2005),  
Paper eingereicht.
6. **Structural properties of epitaxial ZnMnSe layers**  
D. Litvinov, D. Gerthsen, B. Daniel, M. Hetterich,  
Proc. Microscopy Conference 2005, Davos, Switzerland, 328.pdf (2005).
7. **Optical spin injection from a ZnMnSe spin aligner into GaAs / Al-GaAs quantum wells**  
D. Tröndle, W. Löffler, Th. Passow, B. Daniel, M. Grün, M. Hetterich, C. Klingshirn, H. Kalt,  
in: Proc. Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO) / Quantum Electronics and Laser Science (QELS) and Photonic Applications, Systems and Technologies 2005,  
paper JTuC96, Optical Society of America, Washington DC (2005).
8. **Electrical and infrared-optical investigations of n-doped (Zn,Mn)Se epilayers**  
B. Daniel, K.C. Agarwal, C. Klingshirn, M. Hetterich,  
Physics of Semiconductors, Proc. 27th Int. Conf. Phys. Semicond. (ICPS-27), Flagstaff, Arizona (2004), Eds. José Menéndez, Chris G. Van de Walle,  
AIP Conference Proceedings **772**, Part A, pp. 171-172, Melville, New York (2005).
9. **Optical spin injection from (Zn,Mn)Se into a GaAs / (Al,Ga)As quantum well**  
D. Tröndle, W. Löffler, Th. Passow, M. Grün, B. Daniel, M. Hetterich, C. Klingshirn, H. Kalt,  
Nanofair 2004, Karlsruhe,  
VDI-Berichte **1839**, 129 (2004).
10. **Determination of the electron effective mass in ZnMnSe and ZnSe from infrared reflectivity measurements**  
K.C. Agarwal, B. Daniel, P. Feinäugle, C. Klingshirn, M. Hetterich,

Proc. Photonics 2004, Cochin, India,  
paper OMDP9 (2004).

11. **Investigation of the growth and composition of ZnMnSe heterostructures by transmission electron microscopy**  
D. Litvinov, D. Gerthsen, A. Rosenauer, B. Daniel, M. Hetterich,  
Proc. 13th European Microscopy Congress (EMC 2004), Antwerp, Belgium,  
contribution MS8.P10 (2004).
12. **Lattice parameter and elastic constants of cubic  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  epilayers grown by molecular-beam epitaxy**  
M. Hetterich, B. Daniel, C. Klingshirn, P. Pfundstein, D. Litvinov, D. Gerthsen,  
K. Eichhorn, D. Spemann,  
11th International Conference on II-VI compounds, Niagara Falls, New York  
(2003),  
Phys. Stat. Sol. (c) **1**, 649 (2004).

#### Beiträge zur Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft

1. **Electrical spin injection from ZnMnSe into InGaAs/GaAs quantum dots**  
W. Löffler, D. Tröndle, J. Fallert, H. Kalt, D. Litvinov, D. Gerthsen, J. Lupaca-Schomber, T. Passow, B. Daniel, J. Kvietkova, M. Hetterich,  
wird präsentiert auf der DPG-Frühjahrstagung 2006.
2. **Phonon properties in  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  bulk epilayers and thickness effect on the shape of the reststrahlen band**  
K.C. Agarwal, B. Daniel, C. Klingshirn, M. Hetterich,  
wird präsentiert auf der DPG-Frühjahrstagung 2006.
3. **Steps towards the realization of ZnMnSe-InGaAs/GaAs SQW electrical spin injection LEDs**  
M. Hetterich, J. Kvietkova, T. Passow, J. Lupaca-Schomber, B. Daniel, C. Klingshirn, W. Löffler, D. Tröndle, H. Kalt, D. Litvinov, D. Gerthsen,  
Verhandl. DPG (VI) **40**, HL 16.8 (2005).
4. **Transport of spin-polarized excitons in  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ -based II-VI heterostructures**  
B. Daniel, W. Löffler, D. Tröndle, C. Klingshirn, H. Kalt, M. Hetterich,  
Verhandl. DPG (VI) **40**, HL 17.11 (2005).
5. **Transport properties of n-doped  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  semimagnetic heterostructures**  
B. Daniel, K.C. Agarwal, J. Lupaca-Schomber, J. Kvietkova, C. Klingshirn,  
M. Hetterich,  
Verhandl. DPG (VI) **40**, HL 17.12 (2005).

6. **FIR-MIR Fourier transform spectroscopy of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  epilayers grown by molecular-beam epitaxy**  
K.C. Agarwal, B. Daniel, C. Klingshirn, M. Hetterich,  
Verhandl. DPG (VI) **40**, HL 17.7 (2005).
7. **Electron effective mass and transport properties of n-doped  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  epilayers studied by infrared reflection spectroscopy**  
K.C. Agarwal, B. Daniel, C. Klingshirn, M. Hetterich,  
Verhandl. DPG (VI) **40**, HL 23.3 (2005).
8. **II-VI/III-V semiconductor optical cavities fabricated by chemical etching, selective growth or FIB**  
J. Lupaca-Schomber, B. Daniel, M. Hetterich, D. Tröndle, H. Kalt, F. Pérez-Willard, J. Hawecker, D. Gerthsen,  
Verhandl. DPG (VI) **40**, HL 58.24 (2005).
9. **Optical spin injection from  $(\text{Zn,Mn})\text{Se}$  into  $\text{GaAs}/(\text{Al,Ga})\text{As}$  quantum wells**  
W. Löffler, D. Tröndle, T. Passow, B. Daniel, M. Kantner, M. Hetterich, M. Grün, C. Klingshirn, H. Kalt,  
Verhandl. DPG (VI) **40**, HL 16.4 (2005).
10. **Phonon and free-charge-carrier properties in  $\text{ZnMnSe}$  studied by far infrared ellipsometry**  
T. Hofmann, B. Daniel, K.C. Agarwal, M. Hetterich, M. Schubert,  
Verhandl. DPG (VI) **40**, HL 17.17 (2005).
11. **Composition-dependent structural and optical material parameters of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  epilayers grown by molecular-beam epitaxy**  
M. Hetterich, B. Daniel, P. Baumann, C. Klingshirn, P. Pfundstein, D. Litvinov, D. Gerthsen, K. Eichhorn, D. Spemann,  
Verhandl. DPG (VI) **39**, HL 12.76 (2004).
12. **Optical properties of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  studied by spectroscopic ellipsometry**  
J. Kvietkova, B. Daniel, M. Hetterich, M. Schubert, D. Spemann, D. Litvinov, D. Gerthsen,  
Verhandl. DPG (VI) **39**, HL 12.10 (2004).
13. **Selective area growth of self-organized  $\text{ZnSe}$  structures on patterned  $\text{GaAs}$  with  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  or carbonaceous masks by molecular-beam epitaxy**  
J. Lupaca-Schomber, B. Daniel, M. Hetterich, P. Pfundstein, D. Gerthsen,  
Verhandl. DPG (VI) **39**, HL 12.72 (2004).
14. **Growth studies and n-type doping of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  semimagnetic heterostructures**

B. Daniel, P. Baumann, K.C. Agarwal, C. Klingshirn, M. Hetterich, D. Litvinov, P. Pfundstein, D. Gerthsen,  
Verhandl. DPG (VI) **39**, HL 12.74 (2004).

15. **Bestimmung des effektiven Mn-Gehalts und der Landé-Faktoren von semimagnetischen  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  Schichten**

D. Tröndle, H. Burger, W. Löffler, B. Daniel, M. Hetterich, E. Tsitsishvili, H. Kalt,  
Verhandl. DPG (VI) **39**, HL 12.75 (2004).

16. **Molekularstrahlepitaxie, Charakterisierung und Kompositionseichung von  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ -Schichten**

B. Daniel, J. Kvietkova, M. Hetterich, H. Priller, J. Lupaca-Schomber, C. Klingshirn, D. Spemann, M. Schubert, N. Ashkenov, P. Pfundstein, D. Gerthsen, K. Eichhorn,  
Verhandl. DPG (VI) **38**, HL 14.26 (2003).



# Literaturverzeichnis

- [1] W. Braun. *Applied RHEED. Reflection High-Energy Electron Diffraction During Crystal Growth*. Springer, Heidelberg, 1999.
- [2] J.K. Furdyna. Diluted magnetic semiconductors. *J. Appl. Phys.*, 64(4):R29, 1988.
- [3] Th. Surrey. Molekularstrahlepitaxie von ZnSe:S/ZnS-Quantenstrukturen, gewachsen mit der S-Se-Austauschreaktion. Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), 2000.
- [4] A. Y. Cho. *J. Appl. Phys.*, 41:2780, 1970.
- [5] A. Y. Cho, M. B. Panish, and I. Hayashi. *Proc. Third Int. Sympo. on GaAs and related compounds*. Inst. of Phys., London, 1971.
- [6] M. B. Panish, I. Hayashi, and S. Sumski. *IEEE J.*, QE-5:210, 1969.
- [7] Jaime Lupaca-Schomber. Doktorarbeit, Universität Karlsruhe (TH). voraussichtlich Frühjahr 2006.
- [8] S. Dushman. *Scientific Foundation of Vacuum Technique*. Wiley, New York, 1962.
- [9] M. A. Herman and H. Sitter. *Molecular Beam Epitaxy*. Springer, Heidelberg, 1989.
- [10] M. Hetterich. *Molekularstrahlepitaxie, strukturelle und optische Eigenschaften ultradünner CdS/ZnS-Quantentrogstrukturen*. Doktorarbeit, Universität Karlsruhe (TH), 1998.
- [11] M. Dremel. *Molekularstrahlepitaxie und elektrische Charakterisierung von CdS/ZnSe Heterostrukturen*. Doktorarbeit, Universität Karlsruhe (TH), 2002.
- [12] K. Ploog. Molecular beam epitaxy of III-V compounds. In H. C. Freyhardt, editor, *Crystals-Growth, Properties and Applications*. Springer, Heidelberg, 1980.

- [13] L. D. Schmidt. Condensation kinetics and mechanisms. In R. I. Jaffee E. Drauglis, editor, *The Physical Basis for Heterogeneous Catalysis*. Plenum, New York, 1975.
- [14] J. A. Venables, G. D. T. Spiller, and M. Hanbuecken. *Rep. Prog. Phys.*, 47:399, 1984.
- [15] R. Kern and D. Aquilano. Fundamental aspects of epitaxy. In A. Baldereschi and C. Paorici, editors, *Epitaxial electronic materials (Proc. Winter School Technol., Charact. and Prop. Epitax. Electron. Mater.* World Scientific Singapore, 1988.
- [16] G. J. Davies and D. Williams. III-V MBE growth systems. In E. H. C. Parker, editor, *The technology and physics of molecular beam epitaxy*. Plenum Press, New York, 1985.
- [17] E. Bauer. *Z. Kristallogr.*, 110:372, 1958.
- [18] A. Y. Cho. *J. Appl. Phys.*, 42:2074, 1971.
- [19] T. Behr. RHEED-Untersuchungen an CdTe-Oberflächen. Diplomarbeit, Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 1992.
- [20] P. J. Estrup and E. G. McRae. *Surf. Sci.*, 25:1, 1971.
- [21] A. Y. Cho. *Thin Solid Films*, 100:291, 1983.
- [22] A. Y. Cho and J. R. Arthur. *Prog. Solid State Chem.*, 10:157, 1975.
- [23] T. Yaho. MBE of II-VI compounds. *J. Crystal Growth*, 159(1-4), 1996.
- [24] A. Garcia and J.E. Northrup. Discussion of (001)-ZnSe reconstructed surfaces. *Appl. Phys. Lett.*, 65:708, 1994.
- [25] J. J. Harris, B. A. Joyce, and P. J. Dobson. *Surf. Sci.*, 103:L90, 1981.
- [26] C. E. C. Wood. *Surf. Sci.*, 108:L441, 1981.
- [27] J. M. van Hove, C. S. Lent, P. R. Pukite, and P. I. Cohen. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1:741, 1983.
- [28] D. Lee, S. J. Barnett, A. D. Pitt, M. R. Houlton, and G. W. Smith. *Appl. Surf. Sci.*, 50:428, 1991.
- [29] J. Sudijono, M. D. Johnson, M. B. Elowitz, C. W. Snyder, and B. G. Orr. *Surf. Sci.*, 280:247, 1993.
- [30] J. Sudijono, M. D. Johnson, C. W. Snyder, M. B. Elowitz, and B. G. Orr. *Phys. Rev. Lett.*, 69:2811, 1992.

- [31] J. Zhang, J. Neave, P. J. Dobson, and B. A. Joyce. *Appl. Phys. A*, 42:317, 1987.
- [32] J. Resh, K. D. Jamison, J. Strozier, A. Bensaoula, and A. Ignatiev. *Phys. Rev. B*, 40:11799, 1989.
- [33] P. I. Cohen, G. S. Petrich, P. R. Pukite, G. J. Whaley, and A. S. Arrott. *Surf. Sci.*, 216:222, 1989.
- [34] P. R. Pukite, P. I. Cohen, and S. Batra. *NATO ASI Ser. B*, 188:427, 1988.
- [35] P. I. Cohen, P. R. Pukite, J. M. van Hove, and C. S. Lent. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 4:1251, 1986.
- [36] S. L. Dudarev, D. D. Vvedensky, and M. J. Whelan. *Phys. Rev. B*, 50:14525, 1994.
- [37] S. L. Dudarev, D. D. Vvedensky, and M. J. Whelan. *Surf. Sci.*, 324:L355, 1995.
- [38] D. M. Holmes, J. L. Sudijono, C. F. McConville, T. S. Jones, and B. A. Joyce. *Surf. Sci.*, 370:L173, 1997.
- [39] M. Aven and J. S. Prener, editors. *Physics and Chemistry of II-VI compounds*. North-Holland Publishing Company, Amsterdam, New York, Oxford, 1967.
- [40] A. L. Fahrenbruch. *J. Crystal Growth*, 39:73, 1977.
- [41] R. J. Robinson and Z. K. Kun. *Appl. Phys. Lett.*, 27:74, 1975.
- [42] D. S. Oliver and W. R. Buchau. *IEEE Trans. Electron. Devices*, ED-18:769, 1971.
- [43] Ch. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley & Sons, New York, 1953.
- [44] Ch. Weißmantel and C. Hamann. *Grundlagen der Festkörperphysik*. Johann Ambrosius Barth Verlag, Heidelberg, Leipzig, 4. edition, 1995.
- [45] O. Madelung. *Introduction to Solid State Theory*. Springer, Heidelberg, 1978.
- [46] R. F. C. Farrow. MBE growth of II-VI and IV-VI compounds and alloys. In L. L. Cheng and K. Ploog, editors, *MBE and heterostructures. Proceedings*. Dordrecht, 1985.
- [47] P. Ruppert, D. Hommel, T. Behr, H. Heinke, A. Waag, and G. Landwehr. Molecular beam epitaxial growth mechanism of ZnSe epilayers on (100) GaAs as determined by reflection high-energy electron diffraction, transmission electron microscopy and X-ray diffraction. *J. Crystal Growth*, 138:48, 1994.

- [48] E. Kurtz. Doktorarbeit, Universität Würzburg, 1996.
- [49] D. Bimberg, N. N. Ledentsov, M. Grundmann, N. Kristaedter, O. G. Schmidt, M. H. Mao, V. M. Ustinov, A. Yu Egorov, A. E. Zhukov, P. S. Kopev, Zh. I. Alferov, S. S. Ruvimov, U. Gösele, and J. Heydenreich. *phys. stat. sol. (b)*, 194:159, 1996. und dortige Verweise.
- [50] A. Rosenauer. Doktorarbeit, Universität Regensburg, 1996.
- [51] Landolt-Börnstein. *Numerical data and functional relationships in science and technology*, volume III/11. Springer, Heidelberg, 1982.
- [52] J. W. Matthews. *Epitaxial Growth, Pts. A and B*. Academic, New York, 1975.
- [53] J. W. Matthews and J.L. Crawford. *Thin Solid Films*, 5, 1970.
- [54] C.-Y. Yeh, Z.W. Lu, S. Froyen, and A. Zunger. *Phys. Rev. B*, 46:10086, 1992.
- [55] Landolt-Börnstein. *Numerical data and functional relationships in science and technology*, volume III/17. Springer, Heidelberg, 1982.
- [56] N. Kh. Abrikosov, V. F. Bankina, L. V. Poretskaya, L. E. Shelimova, and E. U. Shudnova. *Semiconducting II-VI, IV-VI and V-VI compounds*. Plenum Press, New York, 1969.
- [57] K. C. Mills. *Thermodynamic data for inorganic sulphides, selenides and tellurides*. Butterworths-Co. Ltd., London, 1974.
- [58] E. Kaldis. *Current Topics in Material Science*, volume 9. North-Holland Publ. Company, Amsterdam, 1982.
- [59] A. Continenza, S. Massida, and A. J. Freemann. *Phys. Rev. B*, 38:12996, 1988.
- [60] P. J. Dean and J. L. Merz. Pair spectra and edge emission in Zink Selenide. *Phys. Rev.*, 178(3):1310, 1969.
- [61] J. Brillion, J. Daunay, P. Bugnet, Jac. Daunay, C. Anzary, and P. Poindessault. *J. Chem. Solids*, 41:295, 1980.
- [62] F. Bogani, L. Carraresi, A. Filorama, and S. Savasta. *Phys. Rev. B*, 46:9461, 1992.
- [63] H. Okuyama, E. Kato, S. Itoh, N. Nakayama, T. Ohata, and A. Ishibashi. Operation and dynamics of ZnSe/ZnMgSSe double heterostructure blue laser diodes at room temperature. *Appl. Phys. Lett.*, 66(6):656, 1995.
- [64] J. Kvietkova, B. Daniel, M. Hetterich, M. Schubert, D. Spemann, D. Litvinov, and D. Gerthsen. Near-band-gap dielectric function of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  thin films determined by spectroscopic ellipsometry. *Phys. Rev. B*, 70:045316, 2004.

- [65] W. Grieshaber, A. Haury, J. Cibert, Y. Merle d'Aubign, and A. Wasieła. *Phys. Rev. B*, 53:4891, 1996.
- [66] O. Goede and W. Heimbrodt. Optical properties of (Zn, Mn) and (Cd, Mn) chalcogenide mixed crystals and superlattices. *phys. stat. sol. (b)*, 146:11, 1988.
- [67] I. A. Buyanova, G. You. Rudko and W.M. Chen, A. A. Toropov, S. V. Sorokin, S. V. Ivanov, and P. S. Kop'ev. Control of spin functionality in ZnMnSe-based structures: Spin switching versus spin alignment. *Appl. Phys. Lett.*, 82(11):1700, 2003.
- [68] J. A. Gaj, R. Planel, and G. Fishman. Relation of magneto-optical properties of free excitons to spin alignment of  $Mn^{2+}$  ions in  $Cd_{1-x}Mn_xTe$ . *Solid State Commun.*, 29:435, 1979.
- [69] J. Spalek, A. Lewicki, Z. Tarnawski, J. K. Furdyna, R. R. Galazka, and Z. Obuszko. Magnetic susceptibility of semimagnetic semiconductors: The high-temperature regime and the role of superexchange. *Phys. Rev. B*, 33(5):3407, 1986.
- [70] J. K. Furdyna. Diluted magnetic semiconductors: An interface of semiconductor physics and magnetism (invited). *J. Appl. Phys.*, 53(11):7637, 1982.
- [71] A. Twardowski, M. von Ortenberg, M. Demianiuk, and R. Pauthenet. Magnetization and exchange constants in  $Zn_{1-x}Mn_xSe$ . *Solid State Commun.*, 51(11):849, 1984.
- [72] P. J. Klar, D. Wolverson, J. J. Davies, W. Heimbrodt, and M. Happ. Determination of the chemical valence-band offset for  $Zn_{1-x}Mn_xSe / ZnSe$  multiple-quantum-well structures of high  $x$ . *Phys. Rev. B*, 57(12):7103, 1998.
- [73] A. Twardowski, T. Dietl, and M. Demianiuk. The study of the s-d-type exchange interaction in  $Zn_{1-x}Mn_xSe$  mixed crystals. *Solid State Commun.*, 48(10):845, 1983.
- [74] D. Heiman, Y. Shapira, and S. Foner. Exchange energy for conduction electrons in (ZnMn)Se derived from spin-flip raman scattering and magnetization. *Solid State Commun.*, 51(8):603, 1984.
- [75] Scienceworld (wolfram.com).  
<http://scienceworld.wolfram.com/physics/BrillouinFunction.html>.
- [76] Nicholas Research Group at Oxford University. Magnetism notes.  
<http://www-rjn.physics.ox.ac.uk/cmplects/magnetismnotes.pdf>.
- [77] M. I. Darby. Tables of the Brillouin function and of the related function for the spontaneous magnetization. *Brit. J. Appl. Phys.*, 18:1415, 1967.

- [78] R. Pässler. Temperature dependence of exciton peak energies in multiple quantum wells. *J. Appl. Phys.*, 83(6):3356, 1998.
- [79] J. Diouri, J.P. Lascaray, and M. El Amrani. Effect of the magnetic order on the optical-absorption edge in  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ . *Phys. Rev. B*, 31(12):7995, 1985.
- [80] J.K. Furdyna, Y. Sasaki X. Liu, S.J. Potashnik, and P. Schiffer. Ferromagnetic III-Mn-V semiconductor multilayers: Manipulation of magnetic properties by proximity effects and interface design (invited). *J. Appl. Phys.*, 91(10):7490, 2002.
- [81] Cheng-Tzung Tsai, Der-San Chuu, Jiun-Yueh Leou, and Wu-Ching Chou. Fabrication and physical properties of radio frequency sputtered  $\text{ZnMnSe}$  thin films. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36:4427, 1997.
- [82] R. B. Bylisma, W. M. Becker, J. Kossut, U. Debska, and D. Yoder-Short. Dependence of energy gap on  $x$  and  $t$  in  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ : The role of exchange interaction. *Phys. Rev. B.*, 33(12):8207, 1986.
- [83] W. Lu, P. L. Liu, G. L. Shi, S. C. Shen, and W. Girit. Long-wavelength optical phonons in  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ . *Phys. Rev. B.*, 39(2):1207, 1989.
- [84] Qing Peng, Yajie Dong, Zhaoxiang Deng, Huizhong Kou, Song Gao, and Yadong Li. Selective synthesis and magnetic properties of  $\alpha$ - $\text{MnSe}$  and  $\text{MnSe}_2$  uniform microcrystals. *J. Phys. Chem. B*, 106:9261, 2002.
- [85] P. Klosowski, T.M. Giebultowicz, J.J. Rhyne, N. Samarth, H. Luo, and J.K. Furdyna. Antiferromagnetic ordering in  $\text{MnSe}/\text{ZnSe}$  multilayers. *J. Appl. Phys.*, 69(8):6109, 1991.
- [86] C. Klingshirn. *Semiconductor Optics*. Springer, Heidelberg, second edition edition, 2004.
- [87] H. Luo and J. K. Furdyna. *Semicond. Sci. Technol.*, 10:1041, 1995.
- [88] W. Faschinger, S. Ferreira, and H. Sitter. *J. Crystal Growth*, 151:267, 1995.
- [89] I. Suemune, K. Uesugi, H. Suzuki, H. Nashiki, and M. Arita. *phys. stat. sol. (b)*, 202:845, 1997.
- [90] E. O. Göbel and B. Henderson. *Prog. Quant. Electr.*, 14:289, 1990.
- [91] John H. Davies. *The Physics of Low-Dimensional Semiconductors*. Cambridge, 1997.
- [92] E. O. Kane. In T. S. Moss and W. Paul, editors, *Handbook of Semiconductors*. North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1982.
- [93] P. Y. Yu and M. Cardona. *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Material Properties*. Springer, Heidelberg, 1996.

- [94] J. M. Luttinger and W. Kohn. *Phys. Rev.*, 97:869, 1955.
- [95] J.O. Williams, A. C. Wright, and H. M. Yates. High resolution and conventional transmission electron microscopy in the characterization of thin films and interfaces involving II-VI-materials. *J. Crystal Growth*, 117(6):441, 1992.
- [96] L.H. Kuo, K. Kimura, A. Ohtake, S. Miwa, T. Yasuda, and T. Yao. *J. Vac. Sci. Technol.*, B15:1241, 1997.
- [97] Y. Ohno, N. Adachi, and S. Takeda. *Appl. Phys. Lett.*, 83:54, 2003.
- [98] A. Colli, E. Carlino, E. Pelucci, V. Grillo, and A. Franciosi. *J. Appl. Phys.*, 96:2592, 2004.
- [99] Dr. Thorsten Passow, persönliche Mitteilung.
- [100] E. Kurtz, M. Schmidt, B. Dal Don, S. Wachter, D. Litvinov, D. Gerthsen, H. Kalt, and C. Klingshirn. MBE grown high quality CdSe based islands and quantum wells using CdS Compound and Se. *J. Crystal Growth*, 227-228:630, 2001.
- [101] E. Kurtz, M. Schmidt, M. Baldauf, D. Litvinov, D. Gerthsen, H. Kalt, and C. Klingshirn. Advantages of using CdS as Cd-source for growth of CdSe quantum islands and wells. *phys. stat. sol. (b)*, 224:185, 2001.
- [102] E. Kurtz, M. Schmidt, M. Baldauf, S. Wachter, M. Grün, D. Litvinov, S. K. Hong, J. X. Shen, T. Yaho, D. Gerthsen, H. Kalt, and C. Klingshirn. Properties and self-organization of CdSe:S quantum islands grown with a cadmium sulfide compound source. *J. Crystal Growth*, 214/215:712, 2000.
- [103] V.S. Speriosu and T. Vreeland Jr. *J. Appl. Phys.*, 56:1591, 1984.
- [104] D. M. Vardanyan, H. M. Manoukyan, and H. M. Petrosyan. *Acta Cryst. A*, 41:218, 1995.
- [105] M. Hetterich, B. Daniel, C. Klingshirn, P. Pfundstein, D. Litvinov, D. Gerthsen, K. Eichhorn, and D. Spemann. Lattice parameter and elastic constants of cubic  $Zn_{1-x}Mn_xSe$  epilayers grown by molecular-beam epitaxy. *phys. stat. sol. (c)*, 1:649, 2004.
- [106] R.A. Mayanovic, R.J. Sladek, and U. Debska. *Phys. Rev. B*, 38:1311, 1988.
- [107] R.M. Martin. *Phys. Rev. B*, 6:4546, 1972.
- [108] T.A. Fjeldly and R.C. Hanson. *Phys. Rev. B*, 10:3569, 1974.
- [109] D. R. Yoder-Short, U. Debska, and J.K. Furdyna. Lattice parameters of  $Zn_{1-x}Mn_xSe$  and tetrahedral bond lengths in  $A_{1-x}^{II}Mn_xB^{VI}$  alloys. *J. Appl. Phys.*, 58(11):4056, 1985.

- [110] L.A. Kolodziejski, R.L. Gunshor, R. Venkatasubramanian, T.C. Bonsett, R. Frohne, S. Datta, N. Otsuka, R. B. Bylsma, and W. M. Becker. Summary abstract: (100)-oriented wide gap II-VI superlattices. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 4(2):583, 1986.
- [111] H. J. Queisser and U. Heim. *Annual Review of Materials Science*, 4:125, 1974.
- [112] P. J. Dean, A. G. Cullis, and A. M. White. *Handbook on Semiconductors*, volume 3. North-Holland Publishing Company, Amsterdam, New York, Oxford, 1980.
- [113] M. Voos, R. F. Leheny, and Jagdeep Shah. *Handbook on Semiconductors*, volume 2. North-Holland Publishing Company, Amsterdam, New York, Oxford, 1980.
- [114] P. Baumann. Charakterisierung von  $Zn_{1-x}Mn_xSe$ -Schichten mittels optischer Spektroskopie. Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), 2004.
- [115] Johannes Fallert. Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), 2006.
- [116] D. Litvinov, D. Gerthsen, B. Daniel, C. Klingshirn, and M. Hetterich. Defects and phase distribution in epitaxial ZnMnSe layers analyzed by transmission electron microscopy. *submitted to Journal of Applied Physics*.
- [117] W. Girit and J.K. Furdyna. In J.K. Furdyna and J. Kossut, editors, *Diluted Magnetic Semiconductors. Semiconductors and Semimetals*, volume 25. Academic Press, New York, 1988.
- [118] S. Takeuchi and K. Suzuki. *phys. stat. sol. (a)*, 171:99, 1999.
- [119] H. Gottschalk, G. Patzer, and H. Alexander. *phys. stat. sol. (a)*, 45:207, 1978.
- [120] W. Heimbrodt, O. Goede, I. Tschentscher, V. Weinhold, A. Klimakow, U. Pohl, K. Jacobs, and N. Hoffmann. *Physica*, B185:357, 1993.
- [121] L.A. Kolodziejski, R.L. Gunshor, T.C. Bonsett, R. Venkatasubramanian, S. Datta, R.B. Bysma, W.M. Becker, and N. Otsuka. *Appl. Phys. Lett.*, 47:169, 1985.
- [122] Y.-M. Yu, D.J. Kim, K.-J. Lee, Y.D. Choi, Byungsung O, K.-S. Lee, I.-H. Choi, and M.-Y. Yoon. *J. Vac. Sci. Technol.*, A22:1908, 2004.
- [123] I. Ishibe, Y. Nabetani, T. Kato, and T. Matsumoto. *J. Crystal Growth*, 214-215:172, 2000.
- [124] D.-J. Kim, Y.-M. Yu, S.-H. Eom, T.-H. Kim, C.-S. Go, and Y.D. Choi. *Materials Chemistry and Physics*, 92:271, 2005.
- [125] I. Hwang, H. Kim, J.-E. Kim, and H.Y. Park. *Phys. Rev. B*, 50:8849, 1994.



- [126] Mark Lundstrom. *Fundamentals of carrier transport*. Cambridge, 2000.
- [127] H. Ibach and H. Lüth. *Einführung in die Festkörperphysik*. Springer, Heidelberg, 5. edition, 1999.
- [128] L.J. van der Pauw. A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Research Review*, 20:220–224, 1958.
- [129] Electronics and Electrical Engineering Laboratory of the National Institute of Standards and Technology. Semiconductor Electronics Division. <http://www.eeel.nist.gov/812/effe.htm>.
- [130] L.J. van der Pauw. A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Research Reports*, 13(1):1..9, 1958.
- [131] Dr. Shun Feng Li, persönliche Mitteilung.
- [132] J.F. Fijol and P.H. Holloway. Ohmic contacts to ZnSe-based materials. *CRC Solid State and Material Science*, 21(2):77..128, 1996.
- [133] W. Chen and A. Kahn. ZnSe(100) surface: Atomic configurations, composition and surface dipoles. *Phys. Rev. B*, 49(15):10790, 1994.
- [134] F. Xu, M. Vos, H. Weaver, and H. Cheng. Interface dipoles, surface work functions, and Schottky-barrier formation at Au/ZnSe(100) interfaces. *Phys. Rev. B*, 38(18):13419, 1988.
- [135] J. Kvietkova, B. Daniel, M. Hetterich, M. Schubert, and D. Spemann. In M. Fried, K. Hingerl, and J. Humlicek, editors, *Proc. 3rd International Conference on Spectroscopic Ellipsometry (ICSE-3)*, volume 455-456, page 228. Thin Solid Films, 2004.
- [136] B. Daniel, K.C. Agarwal, J. Lupaca-Schomber, C. Klingshirn, and M. Hetterich. Carrier concentration, mobility, and electron effective mass in chlorine-doped n-type  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  epilayers grown by molecular-beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.*, 87:212103, 2005.
- [137] T. Yaho and Z. Zhu. *phys. stat. sol. (b)*, 187:386, 1995.
- [138] K. C. Agarwal. *Infrared Spectroscopic Investigations on II-VI Semi-Magnetic Semiconductors*. Doktorarbeit, Universität Karlsruhe (TH), 2006.
- [139] T. Hofmann, U. Schade, K.C. Agarwal, B. Daniel, C. Klingshirn, M. Hetterich, C.M. Herzinger, and M. Schubert. Conduction-band electron effective mass in  $\text{Zn}_{0.87}\text{Mn}_{0.13}\text{Se}$  measured by terahertz and far-infrared magneto-optic ellipsometry. *Appl. Phys. Lett.*, 2006. zur Veröffentlichung angenommen.
- [140] Z.-F. Li, W. Lua, H.-J. Ye, Z.-H. Chen, X.-Z. Yuan, H.-F. Dou, and S.-C. Shen. *J. Appl. Phys.*, 86:2691, 1999.

- [141] K.C. Agarwal, B. Daniel, C. Klingshirn, and M. Hetterich. Phonon and free-charge-carrier properties of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  epilayers grown by molecular-beam epitaxy. *Phys. Rev. B*. im Druck.
- [142] P. J. Dean, D. C. Herbert, C. J. Werkhoven, B. J. Fitzpatrick, and R. N. Bhargava. *Phys. Rev. B*, 23, 1981.
- [143] M. Isshiki, T. Kyotani, K. Masumoto, W. Uchida, and S. Suto. *Phys. Rev. B*, 36, 1987.
- [144] P. Blanconnier, J. F. Hogrel, A.M. Jeans-Louis, and B. Sermage. *J. Appl. Phys.*, 52, 1981.
- [145] H. Abad, B. T. Jonker, W. Y. Yu, S. Stoltz, and A. Petrou. n-type doping of the diluted magnetic semiconductor  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ . *Appl. Phys. Lett.*, 66(18):2412–2414, 1995.
- [146] D. Tröndle. Doktorarbeit, Universität Karlsruhe (TH), 2006.
- [147] H. Burger. Magneto-optische Messungen am semimagnetischen Halbleitermaterial  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ . Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), 2003.
- [148] W. Löffler. Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), 2004.
- [149] W. Heimbrodt, L. Gridneva, M. Happ, F. Neugebauer, D. Suiskey, N. Hoffmann, and J. Griesche. Dimensional dependence of magneto-optical properties of  $\text{ZnMnSe}$  MBE layers. *J. Crystal Growth*, 159:1005, 1996.
- [150] K. P. O'Donnell and X. Chen. Temperature dependence of semiconductor band gaps. *Appl. Phys. Lett.*, 58(25):2924, 1991.
- [151] S. Lee, M. Dobrowolska, J. K. Furdyna, H. Luo, and L. R. Ram-Mohan. Magneto-optical study of interwell coupling in double quantum wells using diluted magnetic semiconductors. *Phys. Rev. B*, 54(23):16939, 1996.
- [152] J. M. Fatah, T. Piorek, P. Harrison, T. Stirner, and W. E. Hagston. Numerical simulation of anti-ferromagnetic spin-pairing effects in diluted magnetic semiconductors and enhanced paramagnetism at interfaces. *Phys. Rev. B*, 49, 1994.
- [153] D. Tröndle, W. Löffler, Th. Passow, B. Daniel, M. Grün, M. Hetterich, C. Klingshirn, and H. Kalt. Optical spin injection from a  $\text{ZnMnSe}$  spin aligner into  $\text{GaAs}/\text{AlGaAs}$  quantum wells, paper JTuC96. In *Proc. Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO) / Quantum Electronics and Laser Science (QELS) and Photonic Applications, Systems and Technologies*. Optical Society of America, Washington DC, 2005.

- [154] R. Fiederling, M. Keim, G. Reuscher, W. Ossau, G. Schmidt, A. Waag, and L. W. Molenkamp. Injection and detection of a spin-polarized current in a light-emitting diode. *Nature*, 402:787–790, 1999.
- [155] B. T. Jonker, Y. D. Park, B. R. Bennett, H. D. Cheong, G. Kioseoglou, and A. Petrou. Robust electrical spin injection into a semiconductor heterostructure. *Phys. Rev. B*, 62:8180–8183, 2000.
- [156] Bronstein, Semendjajew, Musiol, and Mühlig. *Taschenbuch der Mathematik*. Verlag Harri Deutsch, 3. edition, 1997.
- [157] The NIST Reference on Constants, Units, and Uncertainty. <http://physics.nist.gov/cuu/Constants>.
- [158] Nichia Corporation. <http://www.nichia.co.jp>.
- [159] T. Yokogawa, T. Ishikawa, J. L. Merz, and T. Taguchi. *J. Appl. Phys.*, 75:2189, 1994.
- [160] M. P. Kulakow, V. D. Kulakowskii, I. B. Savchenko, and A. V. Fadeev. *Fiz. Tverdogo Tela*, 18:909, 1976.
- [161] M. J. Snelling, G. P. Flinn, A. S. Plaut, R. T. Harley, A. C. Tropper, R. Eccleston, and C. C. Philips. Magnetic g factor of electrons in GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As quantum wells. *Phys. Rev. B*, 44:11345–11352, 1991.
- [162] A. Y. Cho. *J. Vac. Sci. Technol.*, 8:S31, 1970.



# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all den Freunden und Kollegen herzlich danken, die mit Rat und Tat zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Prof. Dr. Claus Klingshirn, sowie Dr. M. Hetterich und Prof. Dr. Heinz Kalt möchte ich dafür danken, daß sie mir die Promotion ermöglicht haben. Die hervorragende Ausstattung der Arbeitsgruppe sowie die Bereitstellung finanzieller Mittel für Laborerweiterungen, Reparaturen und Tagungsbesuche waren Voraussetzung für diese Arbeit.

Ganz herzlich möchte ich mich bei Prof. Dr. Claus Klingshirn und Dr. Michael Hetterich für die tatkräftige Unterstützung und Betreuung meiner Arbeit bedanken. Sie haben alle mit ihrem Elan angesteckt und für ein gutes Arbeitsklima gesorgt.

Herrn Prof. Dr. Heinz Kalt danke ich für die Übernahme des Korreferats und die Mitbetreuung der Dissertation.

Meinen Zimmergenossen Dr. Michael Hetterich, Dr. Jurana Hetterich und Jaime Lupaca-Schomber danke ich für die netten Unterhaltungen und Diskussionen.

Jaime Lupaca-Schomber danke ich für die lithographische Prozessierung meiner Kleblattproben und der Spin-Leuchtdioden und für die sehr freundliche Zusammenarbeit in den Labors.

Ich möchte Kapil Chandra Agarwal für die sehr freundliche Zusammenarbeit am Hall-Meßplatz und die Infrarotmessungen an meinen dotierten Proben danken.

Dank gebührt dem Spektroskopieteam, den Herren Wolfgang Löffler, Dr. Daniel Tröndle, Johannes Fallert, Hendrik Burger, Peter Feinäugle und Pierre Baumann für die Photolumineszenz- und Magnetophotolumineszenzmessungen.

Heinrich Reimer und Alexander Hepting möchte ich für ihren Ideenreichtum bei der Lösung praktischer Probleme danken.

Für die EDX-Messungen und TEM-Untersuchungen danke ich Herrn Dr. Dimitri Litvinov und Herrn Peter Pfundstein in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Gerthsen. Frau Ingrid Walther (Kristall und Materiallabor) danke ich für die Messungen am Röntgendiffraktometer. Prof. H. v. Löhneysen (Physikalisches Institut) gilt mein Dank für den Zugang zum Röntgendiffraktometer.

Den Damen vom Sekretariat und den Mitarbeitern in der Metall- und der Elektronikwerkstatt möchte ich für ihren Einsatz und ihre Hilfsbereitschaft danken.

Finanzielle Unterstützung dieser Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) im Zentrum für funktionale Nanostrukturen (CFN) an der Universität Karlsruhe gewährt.

Den gesamten Arbeitsgruppen Klingshirn, Hetterich und Kalt danke ich für die angenehme Atmosphäre.



