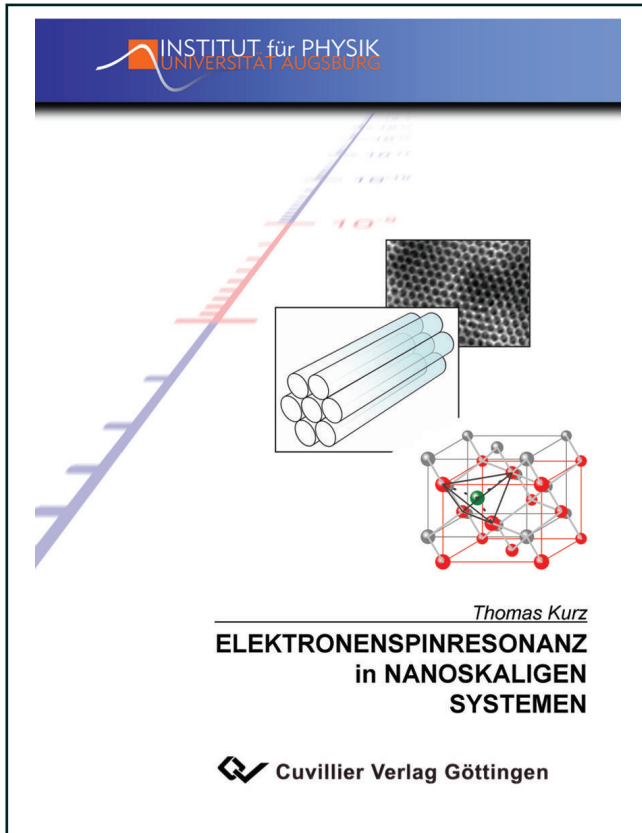




Thomas Kurz (Autor)

Elektronenspinresonanz in nanoskaligen Systemen



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/2241>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

1. Einleitung

Ziel der modernen Halbleiter-Elektronik ist es, Bauelemente immer kleiner und gleichzeitig effizienter zu gestalten, um kompakte und leichte Geräte zu produzieren. Die Schlagworte heißen Integration und Miniaturisierung. Dabei ergeben sich wichtige Fragestellungen bezüglich Quantenmechanik und Magnetismus, die eine große Herausforderung für die Grundlagenforschung bedeuten. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit stehen besonders die beiden folgenden Probleme im Vordergrund:

1. Heutzutage kommen elektronische Komponenten durch fortschreitende Miniaturisierung in Größenordnungen, in denen Quanteneffekte nicht länger vernachlässigbar bleiben. Was passiert, wenn Schaltungen noch höher integriert sind? Aktuelle Prozessoren werden in 0.13 μm Technologie hergestellt, d.h. deren kleinste Abmessung liegt in der Größenordnung um 100 nm. Was passiert bei weiterer Miniaturisierung?
2. Halbleiter-Technologie basiert heute darauf, dass die bewegte *Ladung* der Elektronen Informationen von einem Ort zum anderen transportiert. Der Spin – Träger des Magnetismus – spielt dabei keine Rolle, obwohl viele Speichermedien auf ferromagnetischer Basis arbeiten. Die Bandbreite des Informationstransports könnte vermutlich mehr als verdoppelt werden, wenn Spin *und* Ladung gleichzeitig zum Einsatz kämen. Diese als *Spintronik*¹ bekannt gewordene Idee ist bereits seit Jahren Gegenstand aktueller Forschung [38, 49, 50].

Einen Weg, elektronische und magnetische Eigenschaften zu verbinden, stellen semimagnetische Halbleiter dar: Halbleiter, die mit magnetischen Atomen dotiert wurden. Schwieriger ist es, den Einfluss reduzierter Dimension auf das elektronische und magnetische Verhalten eines solchen Halbleiters zu untersuchen, da die Herstellung nanoskaliger Materialien verständlicherweise nicht einfach ist. Lithografische Verfahren etwa stoßen bei Größenordnungen von einigen zehn Nanometern an ihre physikalischen Grenzen. Die interessante Frage ist aber gerade, wie sich Materialien verhalten, deren Ausdehnung auf nur einige Gitterabstände – und damit weniger als 10 nm – begrenzt ist.

Dieser Bereich, in dem gerade nicht mehr nur einzelne Atome oder Moleküle, sondern schon bereits kristalline Strukturen vorliegen, ist besonders interessant, weil er eine Antwort auf die Frage erlaubt, wievieler Gitterabstände es bedarf, um magnetische Ordnung hervorzurufen. Er war jedoch lange Zeit nicht zugänglich. Dies änderte sich

¹ Kunstwort aus Spin und Elektronik und damit Synonym für *Spin-Elektronik*.

1990, als mesoporöse Glas-Strukturen (SiO_2) aufkamen [39]. Sie bilden Bienenwabenartige Porensysteme oder auch geordnete "Nanoröhren". Die Durchmesser solcher Poren liegen genau in der gesuchten Größenordnung. Als es gelang, Halbleiter, darunter CdS [29], GaAs [59], Ge [41] und SiGe [61], in diese Poren einzulagern, wurde der Weg für Untersuchungen an dimensionsreduzierten Systemen frei. Da SiO_2 ein Isolator mit großer Bandlücke ist, besteht eine ausreichende elektronische Trennung zwischen in verschiedenen Poren befindlichem Halbleitermaterial. Die unmagnetischen SiO_2 Wände besitzen zudem eine ausreichende Dicke, um diese Entkopplung auch in magnetischer Hinsicht zu gewährleisten. Erstmals ist es daher möglich, Strukturen magnetischer Halbleiter zu bilden, die Ausdehnungen von nur wenigen Nanometern besitzen – und diese Ausdehnung lässt sich präzise steuern.

Theoretische Vorhersagen über das Verhalten idealer ein- und zweidimensionaler Heisenberg Magnete, d.h. solcher Systeme, die eine isotrope² Wechselwirkung zwischen den Spins besitzen, existieren bereits seit den 1950er und 1960er Jahren. Mermin und Wagner leiteten aus der Spinwellen-Theorie 1966 ab, dass ein solches System keinen Phasenübergang von der paramagnetischen Phase in eine geordnete Phase erfährt (*Mermin-Wagner-Theorem* [43]). In realen magnetischen Nanostrukturen ist aber eine endliche Ausdehnung in alle drei Raumrichtungen gegeben. Zudem würde jede Anisotropie – beispielsweise durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen verursacht – dieses Theorem brechen. Die experimentelle Untersuchung an Nanosystemen dürfte daher interessante Erkenntnisse liefern.

Für die Untersuchungen dieser Arbeit wurden die Systeme $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ und $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ ausgewählt. Sie zählen zu den semimagnetischen Halbleitern und dienen als Modellsysteme für kommende Spintronik-Anwendungen. Durch systematische Erniedrigung des Porendurchmessers soll herausgefunden werden, wie sich diese Systeme verhalten, wenn ihre Ausdehnung künstlich beschränkt wird, wenn also der Übergang vom dreidimensionalen zum quasi-ein- oder gar nulldimensionalen System erfolgt (sog. Nanodrähte bzw. Quantenpunkte). Die Studie der angesprochenen Mischsysteme wird wesentliche Grundlagen, Konzepte und Erkenntnisse über die Effekte liefern, die in nanoskaligen Systemen auftreten. Hierauf basierend wird dann eine Untersuchung des antiferromagnetisch ordnenden MnS erfolgen. Dabei wird erstmals Schritt für Schritt beobachtbar sein, wie sich sein magnetischer Übergang bei der Einlagerung in graduell kleinere Poren bis hinab zu Durchmessern von 3 nm verhält. Die Untersuchungen beschränken sich währenddessen aber nicht nur auf die magnetischen Eigenschaften; chemische und insbesondere optische Messungen werden wesentliche ergänzende Informationen liefern, und damit eine Brücke zwischen

² griech. *isos*: gleich; griech. *tropos*: Drehung, Richtung; in alle Richtungen gleich(artig)

langreichweitiger magnetischer Ordnung auf der einen und kurzreichweitiger Nahordnung auf der anderen Seite schlagen.

Die vorliegende Arbeit ist so aufgebaut, dass im direkten Anschluss an diese Einführung zunächst die Eigenschaften der korrespondierenden Volumenkristall-Systeme zusammengefasst vorgestellt werden. Danach beschreibt das 3. Kapitel die Synthese, sowie die chemische und optische Charakterisierung der nanoskaligen Systeme. An dieser Stelle werden notwendige Grundlagen über die vorliegenden Proben gesammelt werden, da eine genaue Kenntnis über sie für weitergehende Messungen unabdingbar ist. Da es sich um Nanopartikel handelt, ist es insbesondere notwendig, die Existenz des magnetischen Halbleiters innerhalb des Porensystems nachzuweisen. Im Anschluss daran erfolgt zunächst eine Beschreibung der Elektronenspinresonanz, die die zentrale Messmethode dieser Arbeit darstellt, bevor im 5. Kapitel auf die magnetischen Untersuchungen eingegangen wird. Die Mischsysteme $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ und $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$, sowie der reine Halbleiter MnS werden hierbei in jeweils eigenen Abschnitten ausführlich analysiert. Die Vorstellung weiterer Nanosysteme, sowie eine Zusammenfassung bilden den Abschluss dieser Arbeit.

2. Magnetische Halbleiter

2.1. Halbleiter und magnetische Halbleiter

Ein Halbleiter ist ein Spezialfall des Isolators. Wie dieser, besitzt ein Halbleiter ein voll aufgefülltes Valenzband und ein leeres Leitungsband. Allerdings ist die Energielücke E_g zwischen dem Valenzband und dem Leitungsband (beispielsweise 0.7 eV in Germanium, 1.2 eV in Silizium oder 1.5 eV in GaAs) deutlich niedriger als im Isolator und ermöglicht dadurch eine einfache thermische oder optische Anregung von Elektronen über die Bandlücke, wodurch eine geringe Leitfähigkeit zu Stande kommt. Ihre Temperaturabhängigkeit folgt in der Regel einem Arrheniusverhalten³. Sie ist stark Temperatur abhängig und kann durch gezieltes Einbringen von Fremdatomen (*Dotieren*) über mehrere Größenordnungen variiert werden.

Halbleiter lassen sich in zwei Gruppen einteilen: Elementhalbleiter und Verbindungshalbleiter. Für letztere charakteristisch sind die II-VI Halbleiter und die III-V Halbleiter, die aus Elementen der zweiten und sechsten bzw. dritten und fünften Hauptgruppe (Gruppen 2 und 16 bzw. Gruppen 13 und 15 nach IUPAC Konvention) bestehen. ZnS und CdS zählen zu den II-VI Halbleitern, da sich die ebenfalls positiv zweiwertigen Elemente der Gruppe 12 (Übergangsmetalle) wie die entsprechenden Elemente der Gruppe 2 verhalten.

Ersetzt man eine Atomsorte eines Halbleiters statistisch durch isovalente Atome anderer Sorte, so bildet man einen Halbleiter-Mischkristall in Form eines Substitutions-Mischkristalls. Voraussetzung hierfür ist, dass die ersetzende Atomsorte annähernd gleiche Atomgröße aufweist wie die ersetzte Atomsorte. Im Gegensatz zum *Dotieren* des Halbleiters, wo gezielt Elektronen oder Löcher in den Halbleiter eingebaut werden, indem Ersetzungen mit solchen Atomen vorgenommen werden, die entweder ein Außenelektron mehr oder weniger als das ersetzte Atom besitzen, ist der Mischkristall dadurch charakterisiert, dass substituiertes und substituierendes Atom dieselbe Valenzelektronen-Konfiguration aufweisen (*isoelektronische* Ersetzung). Die Kristallstruktur eines Mischkristalls entspricht im Idealfall in weiten Konzentrationsbereichen der des ursprünglichen Halbleiters.

³ $\sigma \sim \exp(-E_g/k_B T)$; benannt nach dem schwedischen Physiker und Chemiker Svante August Arrhenius (1859–1927).

*Semimagnetische Halbleiter*⁴ sind ein Spezialfall eines Halbleiter-Mischkristalls. Sie entstehen, wenn eine magnetische Atomsorte als Ersetzungsorte gewählt wird. Die Valenzelektronen-Konfiguration bleibt dabei ebenfalls gleich, weil der Magnetismus der ersetzenden Atome von *inneren Elektronenschalen* herrührt – es kommen also Übergangsmetalle oder seltene Erden in Betracht. So eignet sich etwa Mn mit der Elektronenkonfiguration [Ar]3d⁵4s² als Ersatz für Zn ([Ar]3d¹⁰4s²).

Abb. 2.1 [38] zeigt exemplarisch, wie sich der Einbau magnetischer Ionen auf den Halbleiter auswirkt. Die lokalisierten magnetischen Ionen führen zu einer Austausch-Wechselwirkung zwischen den Elektronen des s artigen Leitungsbandes am Γ Punkt⁵ (J_{s-d}) und des p artigen Valenzbandes mit den 3d Elektronen des Mn⁺⁺ (J_{p-d}), woraus sich eine sehr hohe Zeeman Aufspaltung der elektronischen Zustände ergibt [19, 38].

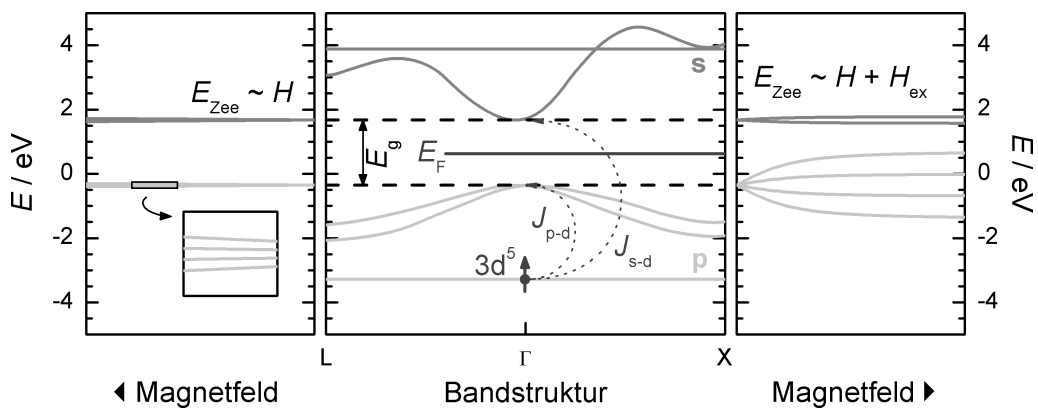


Abb. 2.1: Giant-Spin-Splitting in semimagnetischen Halbleitern. Aus: [38]. Mitte: Typische Bandstruktur des Halbleiters. Die lokalisierten magnetischen Ionen bewirken eine Austausch-Wechselwirkung zwischen Elektronen des s artigen Leitungsbandes und des p artigen Valenzbandes am Γ Punkt. Im Gegensatz zu einem nicht-magnetischen Halbleiter (links), bei dem die Zeeman-Aufspaltung proportional zum extern anliegenden Magnetfeld H verläuft, ergibt sich an einem magnetischen Platz (rechts) eine verstärkte Zeeman-Aufspaltung. Effektiv kommt sie dadurch zu Stande, dass die Valenzband-Elektronen und Leitungsband-Löcher durch die nicht aufgefüllte 3d⁵ Schale des magnetischen Ions ein zusätzliches Austauschfeld H_{ex} spüren.

Eine Konsequenz der verstärkten Zeeman-Aufspaltung äußert sich beispielsweise im *Faraday Effekt*⁶: Linear polarisiertes Licht, das eine Energie in der Größenordnung

⁴ auch: *verdünnte magnetische Halbleiter* (*diluted magnetic semiconductor* (DMS))

⁵ Der Γ Punkt bezeichnet den Mittelpunkt (Symmetriepunkt) des reziproken Gitters.

⁶ Linear polarisiertes Licht verändert die Polarisationsebene beim Durchtritt durch ein transparentes Medium, wenn längs der Ausbreitungsrichtung ein starkes Magnetfeld anliegt. Der Winkel, um den die Polarisationsebene gedreht wird, hängt von der Länge des Lichtwegs, der Magnetfeldstärke und der Verdet Constante, in die Wellenlänge und Brechungsindex eingehen, ab [68].

der Energielücke des Halbleiters besitzt, kann eine positive oder negative Drehung der Polarisation erfahren, je nachdem, ob seine Energie kleiner oder größer als E_g ist⁷. Dabei ist – anders als bei nicht magnetischen Halbleitern – bereits bei schwachen Magnetfeldern eine deutliche Faraday Rotation beobachtbar. Semimagnetische Halbleiter sind somit für magneto-optische Anwendungen von großem Interesse [38].

2.2. Die Bulk Mischsysteme $Zn_{1-x}Mn_xS$ und $Cd_{1-x}Mn_xS$

Verbindungshalbleiter lassen sich nicht beliebig mit magnetischen Ionen mischen. Meist existiert eine Mischungslücke, die von der Wachstumstemperatur abhängt, innerhalb der sich kein semimagnetischer Halbleiter bildet. Tabelle 2.1 gibt einen Überblick über die Grenzen bei den beiden betrachteten Systemen.

System	Kristallstruktur	Mischbar	Kation-Kation-Abstand d_{nn}/nm
$Zn_{1-x}Mn_xS$	Zinkblende	$0 \leq x \leq 0.1$	$0.383 + 0.01391 \cdot x$
	Wurtzit	$0.1 \leq x \leq 0.45$	
$Cd_{1-x}Mn_xS$	Wurtzit	$0 \leq x \leq 0.45$	$0.4123 - 0.0151 \cdot x$

Tab. 2.1: Grenzen der Mischbarkeit und Abhängigkeit des Nächst-Nachbar-Abstands von der Mn Konzentration semimagnetischer Halbleiter. Der maximale Mn Gehalt beträgt sowohl in $Zn_{1-x}Mn_xS$ als auch in $Cd_{1-x}Mn_xS$ 45%. Die Abhängigkeit des Nächst-Nachbar-Abstands (und damit auch der Gitterkonstanten a_0) ist gering und kann i.d.R. vernachlässigt werden. Alle Angaben nach [19].

Die Mischreihen beider Systeme existieren bis etwa $x \approx 45\%$. Dabei ändert $Zn_{1-x}Mn_xS$ seine Kristallstruktur bei einer Mn Konzentration von etwa 10% von der Zinkblende zur Wurtzit Struktur⁸, während $Cd_{1-x}Mn_xS$ durchgehend in der Wurtzit Struktur vorliegt. Der Abstand nächster Nachbarn hängt nur schwach von der Konzentration ab und ist für Zinkblende und Wurtzit auf Grund der gleichen tetraedrischen Nahordnung vergleichbar⁹. Die in späteren Kapiteln gemachte Näherung, die Gitterkonstanten von ZnS und CdS zu verwenden, ist daher gerechtfertigt.

Das Phasendiagramm beider Mischreihen (Abb. 2.2) ist vergleichsweise einfach:

⁷ Oberhalb der Bandlücke ist jedoch meist die Absorption des Halbleiters zu hoch für Transmissions-Experimente.

⁸ Die Kristallstrukturen werden in Abschnitt 2.3. noch ausführlich vorgestellt.

⁹ Um Umrechnungsprobleme zwischen den Gitterkonstanten der beiden Kristallstrukturen zu vermeiden, wird für das HCP Gitter i.d.R. der Abstand $a_0 \sqrt{2}$ angegeben, der sich bei einem entsprechenden FCC Gitter ergeben würde (Kation-Kation-Abstand).

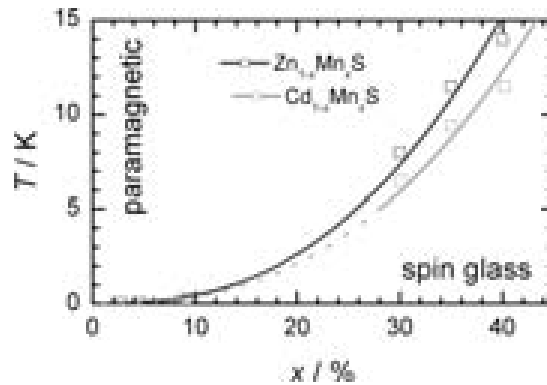


Abb. 2.2: Magnetisches Phasendiagramm von $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ und $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$. Literaturdaten nach [60, 71]. Die durchgezogenen Linien trennen die paramagnetische von der Spinglas-Phase. Ihr Verlauf folgt einem Verhalten proportional zu $x^{7.6/3}$. Im gepunkteten Bereich von $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ liegen keine gesicherten Daten vor.

Es tritt nur ein Phasenübergang auf, und zwar von der paramagnetischen Phase in eine Spinglas-Phase¹⁰. Dieser Übergang liegt für alle Proben, deren Mn Konzentration 30% nicht überschreitet, stets unterhalb von 8 K [60, 71]. Er spielt für die vorliegenden Untersuchungen an den Nano-Systemen daher nur eine untergeordnete Rolle. Tatsächlich konnte er nie beobachtet werden.

Aus Messungen der magnetischen Suszeptibilität (Abb. 2.3 und 2.4, jeweils oben links) wurden bereits in vergangenen Jahrzehnten weitere Erkenntnisse über die Systeme gewonnen.

Alle Suszeptibilitäten folgen im Hochtemperatur-Bereich einem Curie-Weiss-Gesetz

$$\chi = \frac{C(x)}{T - \theta(x)} \quad [\chi] = 1 \quad (1)$$

(Suszeptibilität pro Volumen). Dabei stellt $C(x)$ die (Volumen bezogene) Curie-Constante dar, die durch

$$C(x) = \frac{\mu_0 N s (s+1) (g \mu_B)^2}{3 k_B} \cdot x \equiv C_0 \cdot x \quad [C(x)] = \text{K} \quad (2)$$

¹⁰ Ein Spinglas ist ein ungeordnetes Material mit hoher magnetischer Frustration. Die Spinglas-Phase ist dadurch charakterisiert, dass zwar lokal eine spontane Magnetisierung auftritt, diese aber global verschwindet. Die Spins der magnetischen Ionen sind in Clustern "eingefroren", deren Orientierungen statistisch verteilt sind.

Eigenschaft		$Zn_{1-x}Mn_xS$	$Cd_{1-x}Mn_xS$
Curie-Weiss-Temperatur	θ/x	-1210 K	-772 K
Austausch-Wechselwirkung ($x = 0$)			
	J_{nn}/k_B	-16.1 K	-10.6 K
	J_{nnn}/k_B	-0.6 K	-4.7 K
Spinglas-Übergang ($x \leq 0.3$)	T_{SG}	< 8 K	< 8 K
Gitterkonstante ($x = 0$; FCC Annahme)	a_0	0.55 nm	0.58 nm
Molare Masse			
	M		
$x = 0$		97.5 g/mol	144.5 g/mol
$x = 1$		87 g/mol	
Bandlücke			
	E_g		
$x = 0$		3.78 eV	2.49 eV
$x = 1$		3.70 eV	

Tab. 2.2: Zusammenstellung wichtiger magnetischer und struktureller Parameter von $Zn_{1-x}Mn_xS$ und $Cd_{1-x}Mn_xS$. Literaturangaben nach [12, 22, 46, 54, 57, 58, 60, 62].

definiert ist¹¹. Hierin sind μ_0 die magnetische Feldkonstante, $s = 5/2$ der Gesamtspin¹² des Mn^{++} Ions, N die Anzahl magnetischer Ionen pro Einheitszellen-Volumen, sowie k_B die Boltzmann-Constante.

Die Curie-Weiss-Temperatur $\theta(x)$ ist ein Maß für die Stärke der magnetischen Wechselwirkung. Sie ist bei ferromagnetischer Wechselwirkung positiv, und negativ für antiferromagnetische Wechselwirkung. Ihr Wert lässt sich aus Molekularfeld-Rechnungen näherungsweise zu

$$\theta(x) = \left[\frac{2s(s+1)}{3k_B} \cdot \sum_p J_p z_p \right] \cdot x \equiv \theta_0 \cdot x \quad [\theta(x)] = K \quad (3)$$

bestimmen. Dabei wird über die Austausch-Integrale J_p der p -nächsten (nächsten, übernächsten, etc.) Nachbarn summiert, jeweils gewichtet mit der Anzahl an Nachbarn in diesem Abstand. Die J_p stellen eine Kopplungskonstante dar, durch die die Wechselwirkung

$$E = -J_{ij} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j \quad (4)$$

¹¹ Die Massen bezogene Suszeptibilität erhält man durch Division durch die Dichte; die molare Suszeptibilität errechnet sich durch zusätzliche Multiplikation mit der molaren Masse.

¹² Per Konvention werden in dieser Arbeit alle Quantenzahlen mit Kleinbuchstaben benannt.