

**Spin-flip-Raman Untersuchungen  
an semimagnetischen  
II-VI Halbleiter-Quantentrögen  
und Volumenproben**

**Dissertation zur Erlangung des  
naturwissenschaftlichen Doktorgrades  
der Julius–Maximilians–Universität  
Würzburg**

**vorgelegt von  
Michael Lentze  
aus Würzburg**

**Würzburg, im Januar 2009**

Eingereicht am: 29. Januar 2009  
bei der Fakultät für Physik und Astronomie

1. Gutachter: Prof. Dr. J. Geurts  
2. Gutachter: Prof. Dr. E. Batke  
der Dissertation

1. Prüfer: Prof. Dr. J. Geurts  
2. Prüfer: Prof. Dr. E. Batke  
3. Prüfer: Prof. Dr. W. Kinzel  
im Promotionskolloquium

Tag des Promotionskolloquiums: 18. März 2009

Doktorurkunde ausgehändigt am: .....

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>5</b>
1.1	Motivation für die Dissertation . . . . .	5
1.2	Einführung in die Thematik der Dissertation . . . . .	6
<b>2</b>	<b>Experimenteller Aufbau</b>	<b>9</b>
<b>3</b>	<b>Grundlagen zu semimagnetischen Proben</b>	<b>13</b>
3.1	Eigenschaften von $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Se}$ . . . . .	13
3.1.1	Kristallstruktur des Materials . . . . .	14
3.1.2	Elektronische Bandstruktur . . . . .	15
3.2	Elektrische und magnetische Eigenschaften semimagnetischer Halbleitermaterialien . . . . .	18
3.3	Elektronische Zustände der 3d-Schale von Mangan . . . . .	19
3.4	Magnetisierung einzelner Mn-Ionen . . . . .	20
3.5	Antiferromagnetische Austauschwechselwirkung der d- Elektronen benachbarter Manganionen . . . . .	21
3.6	Austauschwechselwirkung zwischen Mn-Elektronen und Leitungs- sowie Valenzbandelektronen . . . . .	23
3.7	Energieaufspaltung und Zeeman-Effekt . . . . .	25
<b>4</b>	<b>Ramanspektroskopie</b>	<b>29</b>
4.1	Grundlagen der Raman-Streuung . . . . .	31
4.2	Theoretische Beschreibung der Raman-Streuung . . . . .	33
4.3	Besonderheiten der spin-flip-Raman Spektroskopie an semimagnetischen Halbleitern . . . . .	35
4.3.1	Darstellung eines spin-flip-Raman Prozesses . . . . .	36
4.4	Spin-flip-Raman Spektroskopie an semimagnetischen II-VI Halbleiter-Proben	39
4.4.1	Spin-flip im Leitungsband . . . . .	39
4.4.2	Spin-flip Signale des Valenzbandes . . . . .	41
4.4.3	Elektronische paramagnetische Resonanz (EPR) . . . . .	42
4.5	Bewertung der Methode . . . . .	43
<b>5</b>	<b>Untersuchungen an (Zn,Mn)Se-Quantentrögen</b>	<b>45</b>
5.1	Aufbau der Proben . . . . .	45

5.2	Spin-flip-Raman Spektrum einer n-dotierten $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Se}$ -Probe mit Quantentrog . . . . .	48
5.3	Die Linienbreite des spin-flip-Raman Signals für 2D- $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Se}$ -Proben	51
5.4	Inhomogene Verbreiterungen von spin-flip-Raman Signalen im Leitungsband	51
<b>6</b>	<b>Untersuchungen an volumenartigen (Zn,Mn)Se-Proben</b>	<b>59</b>
6.1	Aufbau der Proben . . . . .	59
6.2	Exzitonische Photolumineszenz n-dotierter (Zn,Mn)Se-Proben . . . . .	60
6.3	Einfluss der Resonanz auf das spin-flip-Raman Signal . . . . .	62
6.4	Analyse der Linienbreiten in Abhängigkeit der Dotierung . . . . .	65
6.5	Spin-Relaxationszeiten und -Diffusionskonstanten . . . . .	65
6.6	Einfluss der elektronischen Dotierung auf die Austauschwechselwirkung zwischen Leitungsbandelektronen und Mangan Atomen . . . . .	73
6.7	Micro-Probe Experimente zur Verifizierung des Mn-Gehalts der Proben . .	79
6.8	Dotierungsabhängigkeit der Larmor-Frequenz in Faraday-Rotations-Messungen . . . . .	80
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>85</b>
<b>8</b>	<b>Summary</b>	<b>89</b>
	<b>Publikationsverzeichnis</b>	<b>105</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

### 1.1 Motivation für die Dissertation

Subjekt der Doktorarbeit ist die Analyse verschiedener II-VI Halbleiter-Schichtsysteme mit Methoden der optischen Spektroskopie. Die Materialien lassen sich in zwei Gruppen unterteilen - sogenannte semimagnetische Halbleiterschichtsysteme [DMS (diluted magnetic/semimagnetic semiconductors)] und nichtmagnetische Materialien. Die semimagnetischen Materialien werden häufig durch Beimischung von Mn erzeugt, wie zum Beispiel  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Se}$ . Sie finden derzeit Interesse in der Forschung aufgrund ihres Potentials für die Informationsübertragung und Datenspeicherung durch die spin-Ausrichtung („Spintronic“). Mittels spektroskopischer Methoden soll die Wechselwirkung zwischen Elektronen und  $\text{Mn}^+$ -Ionen untersucht werden.

Die spin-flip-Raman Spektroskopie bietet hierfür eine besonders geeignete Möglichkeit. Die Energie-Aufspaltung der elektronischen Zustände mit unterschiedlicher spin-Ausrichtung im Magnetfeld ist sehr groß, was sich im *giant-Zeeman splitting* widerspiegelt.

Weiterhin liegen die elektronischen Eigenschaften nichtmagnetischer Materialien im Interesse der Forschung, da sie in Schichtsystemen mit den semimagnetischen Materialien kombiniert werden. Niederdimensionale Systeme wie sehr dünne Quantentröge oder nanostrukturierte Quantendots spielen dabei eine immer wichtigere Rolle. Aufgrund des klassischen Zeemaneffekts kommt es auch in diesem Fall im Magnetfeld zu einer Aufspaltung der Elektronenniveaus. Mit der Photolumineszenz und spin-flip-Raman Spektroskopie ist es nun möglich, die Energieniveaus sehr genau zu analysieren sowie Aussagen über die Besetzung der verschiedenen Zustände, elektronische Eigenschaften wie spin-Relaxationszeiten sowie spin-Diffusionskonstanten zu machen, um so grundlegende Materialeigenschaften besser verstehen zu können.

## 1.2 Einführung in die Thematik der Dissertation

Warum beschäftigt man sich in der Physik mit Halbleitern? Ein kurzer Blick in unsere Gesellschaft macht schnell deutlich, dass aus diesem physikalischen Gebiet eine Vielzahl an Produkten hervorgegangen ist, ohne die wir uns ein Leben heutzutage kaum mehr vorstellen können. Halbleiter bilden die Grundlage für die moderne Elektronik. Wir finden sie in Hifi-Anlagen, Handys, Computern und vielem mehr. Bei den aktuell im Handel befindlichen Schaltkreisen ist sicherlich Silicium der wichtigste Bestandteil. Aktuell arbeitet man an verschiedenen neueren Halbleiter-Materialien. Zukünftig werden Verbindungen von Elementen der Gruppen III und V sowie II und VI eine immer wichtigere Rolle spielen. Die Arbeit soll dazu beitragen, zu einem tieferen Verständnis der jeweiligen Verbindungen zu gelangen. Traditionell wird an Universität Würzburg mit verschiedenen Methoden an Verbindungshalbleitern geforscht. In diese Forschung ist die spin-flip-Raman Spektroskopie eingebettet und trägt einen wichtigen Teil für die Materialanalyse bei.

Neben Anwendungen wie z.B. Leuchtdioden oder Festkörperlasern aus Verbindungshalbleitern gibt es in der Forschung zudem vielversprechende Ansätze den spin der Elektronen in solchen Halbleiter-Schichtsystemen für die Datenübertragung und Speicherung zu nutzen. Der Ausrichtung verschiedener spin-Zustände im Magnetfeld kommt dabei besondere Bedeutung zu. Analog zu „Electronics“ spricht man in diesem Fall von „Spintronics“. Für die Spintronic sind insbesondere semimagnetische Stoffe die relevanten Materialien. Die Atome der Übergangsmetalle wie z.B. Mn, Fe, Co, welche einen Bruchteil der Kristallatome ersetzen und in das Kristallgitter eingebaut werden, bilden magnetische Momente aus. Bei einer geringen Konzentration richten sich diese einzeln im Magnetfeld aus. Ihre elektronischen Wellenfunktionen wechselwirken mit der Wellenfunktion weiterer Elektronen im Halbleiter und beeinflussen die Elektronenspins des gesamten Halbleiters, so dass diese ebenfalls ausgerichtet werden. Man spricht in diesem Fall von einer Austauschwechselwirkung zwischen den Elektronen des Leitungsbands des Halbleiters und den magnetischen Ionen. Auf die entsprechende Phänomenologie wird später noch genauer eingegangen. Die spin-Ausrichtung ist in solchen Materialien mit einer entsprechenden Austauschwechselwirkung bis zu über 50mal stärker als in gewöhnlichen, nichtmagnetischen Halbleitern. Durch die Analyse mittels spin-flip-Raman Spektroskopie können grundlegende Aspekte der Austauschwechselwirkung untersucht werden [Hei86].

Einen Elektronenstrom mit ausgerichteten spins nennt man „spinpolarisierten Strom“. Er kann die Grundlage für magnetoelektronische Bauelemente werden. Ein solcher stark spinpolarisierter Strom wurde mit Hilfe des Halbleiters  $\text{Be}_{0.07}\text{Mn}_{0.03}\text{Zn}_{0.9}\text{Se}$  vor einigen Jahren erstmals erfolgreich in den nichtmagnetischen Halbleiter GaAs injiziert [Fie99]. Dieser Erfolg hat international ein großes Interesse hervorgerufen. Als eine mögliche Anwendung auf längere Sicht wird das „Quanten-Computing“ diskutiert. Hierfür spielen semimagnetische Materialien aus den dargelegten Gründen eine wesentliche Rolle. Die in dieser Arbeit angestellten Untersuchungen sollen zu einem tieferen Verständnis der physikalischen Grundlagen beitragen, um somit eine solide Basis für mögliche spätere Konzepte einer entsprechenden Elektronik zur Verfügung zu haben.

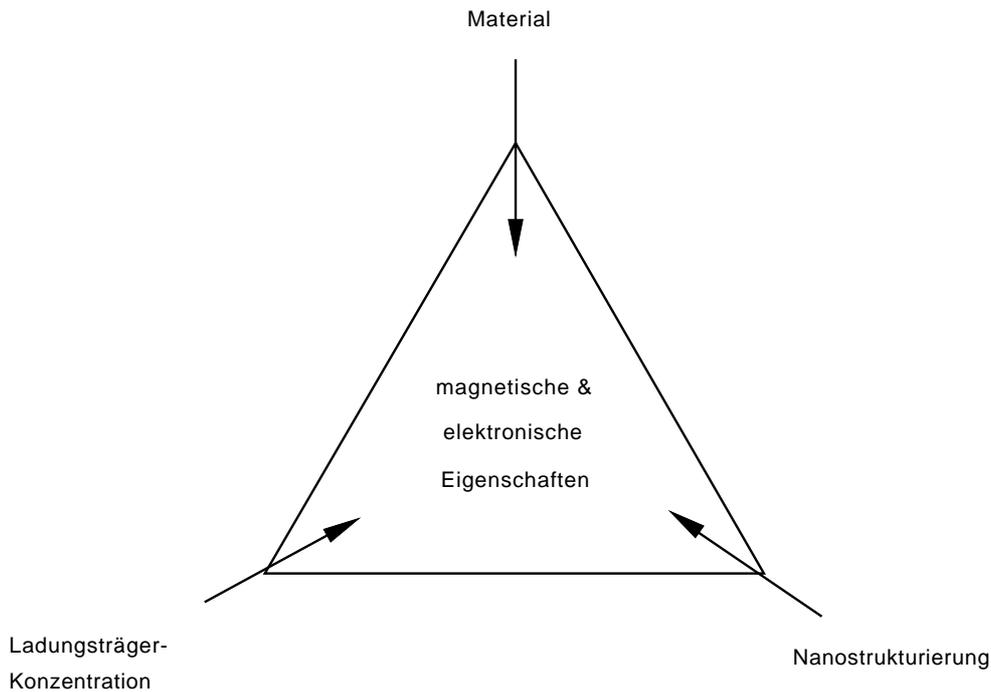
Die Erzeugung eines spinpolarisierten Stroms erfordert im allgemeinen Schichtsysteme magnetischer und nichtmagnetischer Materialien. Mit modernen physikalischen Methoden, speziell der Molekularstrahl-Epitaxie, ist es möglich, einzelne Schichten sehr dünn zu gestalten, bis hin zu einzelnen Atomlagen. Auf diese Weise lassen sich Quantentröge realisieren, die aufgrund von Dotierungen in Nähe zum Quantentrog (Modulationsdotierung) zu einer erhöhten Konzentration freier Ladungsträger in der eigentlichen Trogstruktur führen [Ast02]. Hierdurch können in den Proben extrem hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten realisiert werden.

Wie bereits dargestellt können die II-VI-Halbleiterproben durch magnetische Materialien isoelektronisch dotiert werden. Beispielsweise wird eine Substituierung von Zn-Atomen in ZnSe-Proben mit Mangan durch die halbgefüllte d-Schale der  $Mn^{2+}$ -Ionen zu einer magnetischen Dotierung führen. Davon unabhängig ist eine n- oder p-Dotierung einzelner Schichten möglich, um so an gewünschten Stellen die Konzentration freier Ladungsträger zu erhöhen. In dieser Unabhängigkeit der beiden Parameter, der elektronischen und der magnetischen Dotierung liegt ein großer Vorteil des Materialsystems im Gegensatz zu beispielsweise  $Ga_{1-x}Mn_xAs$ -Proben. Bei diesen wirkt die magnetische Dotierung mit Mn gleichzeitig als elektronische. Dieses Materialsystem zeichnet sich hingegen durch eine sehr hohe Curie-Temperatur  $T_c$  aus ( $T_c \approx 170$ ) K [Tan05], für bestimmte Heterostrukturen wurden sogar Werte bis zu  $T_c \approx 310$  K erzielt [Win04]. Für (II,Mn)VI-Verbindungen wurde zwar durch hohe Dotierung Ferromagnetismus erreicht, allerdings nur bei Temperaturen von 4 K und tiefer [Fer01], [Bou02].

Die zu untersuchenden Heterostrukturen werden mit Hilfe einer Molekularstrahl-Epitaxie-Anlage (MBE) hergestellt. Es steht hiermit eine Technik zur Verfügung, mit der sich Atomlagen aus unterschiedlichen Elementen in genau festgelegter Reihenfolge schichtweise aufeinander ablagern lassen. Durch lithographische Verfahren und Ätztechniken ist eine genaue Herstellung niederdimensionaler Strukturen möglich. Es können durch den schichtweisen Aufbau der Proben Quantentröge mit sehr schmalen und nur wenige nm umfassenden Trogbreiten realisiert werden. Durch eine, den optischen Anforderungen für die vorgesehenen Experimente angepasste Herstellung geeigneter Proben und ein gezieltes Einflussnehmen auf Wachstumsfaktoren sollen im Rahmen dieser Arbeit gezielt optoelektronische Eigenschaften untersucht werden.

Im besonderen Interesse der Spintronic stehen Proben, die neben der magnetischen Dotierung eine hohe elektronische Dotierung aufweisen. Mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration zeigt sich, dass sich wesentliche Eigenschaften des Materials verändern, die im Zusammenhang mit der Anzahl freier Leitungsbandelektronen stehen. Für die Forschungen wurden daher spezielle Probenserien mit ansteigender n-Dotierung verwendet. Interessante Effekte werden dabei sowohl bei niederdimensionalen Quantentrögen wie auch bei volumenartigen Halbleiterproben gezeigt.

Die Abbildung 1.1 stellt dar, welche Einflüsse auf die Proben untersucht wurden um elektronische und magnetische Eigenschaften des Materials besser zu verstehen und für zukünftige Anwendungen geeignet auswählen zu können..



**Abbildung 1.1:** Ziel der Forschung ist die Analyse der Abhängigkeit elektronischer und magnetischer Eigenschaften diverser Heterostrukturen von verschiedenen Parametern wie zum Beispiel des verwendeten Materials, der elektronischen Dotierung und der Strukturierung und Dimensionierung der Proben.

Die Raman Spektroskopie stellt die für die Arbeiten primär verwendete Methode dar. Sie wurde nach ihrem Erfinder Chandrasekhara Venkata Raman (1888-1970) benannt. Es handelt sich hier um inelastische Streuung von Photonen im Festkörper. Sie findet in mehreren Bereichen ihre Anwendung und soll einen Schwerpunkt der Dissertation bilden. Auf die Besonderheiten der spin-flip-Raman Streuung wird im folgenden näher eingegangen.

Die Gliederung der Arbeit ist wie folgt: Nach einer kurzen Darstellung des verwendeten experimentellen Aufbaus (Kapitel 2) werden in Kapitel 3 die zu untersuchenden Probensysteme diskutiert. Einen Schwerpunkt stellen hierbei die magnetischen Wechselwirkungsmechanismen dar. In Kapitel 4 wird die Raman Spektroskopie näher erläutert. Insbesondere die spezifischen Aspekte der spin-flip-Raman Streuung stehen hierbei im Mittelpunkt. Kapitel 5 ist den Ergebnissen der Untersuchungen an (Zn,Mn)Se-Quantentrögen gewidmet. Hierbei spielen die Auswirkungen von Mn-Konzentrationsfluktuationen eine wesentliche Rolle. Kapitel 6 beschäftigt sich mit volumenartigen (Zn,Mn)Se-Schichten mit unterschiedlichen n-Dotierungskonzentrationen. Ein Hauptziel dieser Untersuchungen ist die Dotierungsabhängigkeit der Austauschkonstanten.

# Kapitel 2

## Experimenteller Aufbau

Die überwiegende Anzahl an Messungen wurde am Lehrstuhl für Experimentelle Physik III durchgeführt. Die Messanordnung für die spin-flip-Raman Messungen soll hier kurz vorgestellt werden. Als Anregungsquelle diente größtenteils ein optisch angeregter Farbstofflaser (Coherent CR-599). Dieser bietet den Vorteil, dass hier die Wellenlänge des emittierten Lichts in bestimmten Grenzen frei eingestellt werden kann. Insbesondere um resonante Überhöhungen der Wechselwirkungseffizienz zwischen dem Licht und den zu analysierenden Anregungen der Probe auszunutzen ist eine möglichst geeignet gewählte Laserenergie notwendig. In Kapitel 4 wird erläutert, warum diese Resonanz gerade für spin-flip-Raman Spektroskopie sehr ausgeprägt ist. Die Halbwertsbreite der Resonanzkurve beträgt typischerweise 1 bis 5 meV. Erst die Einstellung der Laserlinie innerhalb dieses spektralen Intervalls ermöglicht die Anwendung der spin-flip-Raman Spektroskopie Methode.

Als optische Anregungsquelle für den Farbstofflaser diente ein Argon-Ionen-Laser (Coherent Innova-100). Dieser kann z.B. für kurzwellige Farbstoffe im UV-Bereich betrieben werden (UV-Argon Laserlinien bei: 358nm und 368nm). Für langwelligere Farbstoffe standen die diskreten Argon-Laserlinien bei 456nm, 488nm, 496nm, 501nm und 514nm zur Verfügung. Für die Messungen an  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Se}$ -Proben wurde mit Stilbene3 ein Farbstoff gewählt, der mit UV-Linien angeregt wird und eine Laserwellenlänge zwischen 420nm und 460nm ermöglicht. Dies entspricht Photonenenergien zwischen 2.95 eV und 2.70 eV

Der vom Farbstofflaser ausgehende Laserstrahl ist nahezu ideal linear polarisiert. Die Symmetrie-Auswahlregeln für die spin-flip-Raman Spektroskopie erfordern eine Anregung mit einer bestimmten Polarisation des Lichts. Zudem ist die Sensitivität des Dreifachmonochromators wellenlängenspezifisch polarisationsabhängig. Zur Änderung der Polarisationsrichtung des anregenden Lichts wurden daher bei Bedarf  $\lambda/2$ -Plättchen verwendet. Gegebenenfalls wurde mit einem Polarisationsfilter geringe noch vorhandene Restanteile von Licht der nicht gewünschten Polarisation ausgefiltert.

Die Proben wurden meist in Rückstreu-Geometrie analysiert. Eine sehr kompakte Spiegelanordnung im Kryostaten wie sie in Abbildung 2.1 oben rechts dargestellt ist führt dazu, dass der direkte Reflex des Laserlichts von der Probe in entgegengesetzte Richtung vom Streulicht abgelenkt wird. Durch diese Streulichtunterdrückung wird eine Aufnahme von Spektren selbst mit Energien nahe der des Lasers möglich. Bei einigen Experimenten an speziell hierfür präparierten Proben mit abgeätztem Substrat wurden Untersuchungen in Transmission durchgeführt, bei denen der Laserstrahl durch die zu untersuchenden Schichten geführt, und das spin-flip-Raman Signal ohne weitere Reflexion aufgenommen wurde.

Die spin-flip-Raman Spektroskopie stellt als Methode besondere Anforderungen an das verwendete Spektrometer. Zum einen ist eine extrem hohe spektrale Auflösung zur Aufnahme der Spektren notwendig, da beispielsweise eine Zeeman-Aufspaltung für nichtmagnetische Materialien oftmals nur ca. 0.1 meV beträgt. Zum anderen ist eine sehr gute Streulichtunterdrückung notwendig, um auch sehr schwache Signale im Bereich der Laserlinie detektieren zu können. Diesen Anforderungen genügt das verwendete Dilor-XY-Spektrometer. Der darin zur Anwendung kommende Dreifachmonochromator wird dabei zunächst in Form eines Doppelmonochromators zur Unterdrückung des Streulichts angewandt. Der letzte Monochromator dient der Dispersion. Die eingesetzten Gitter enthalten 1800 Linien pro mm, wodurch bereits Raman-spektroskopische Untersuchungen ab  $5\text{ cm}^{-1}$  möglich sind.

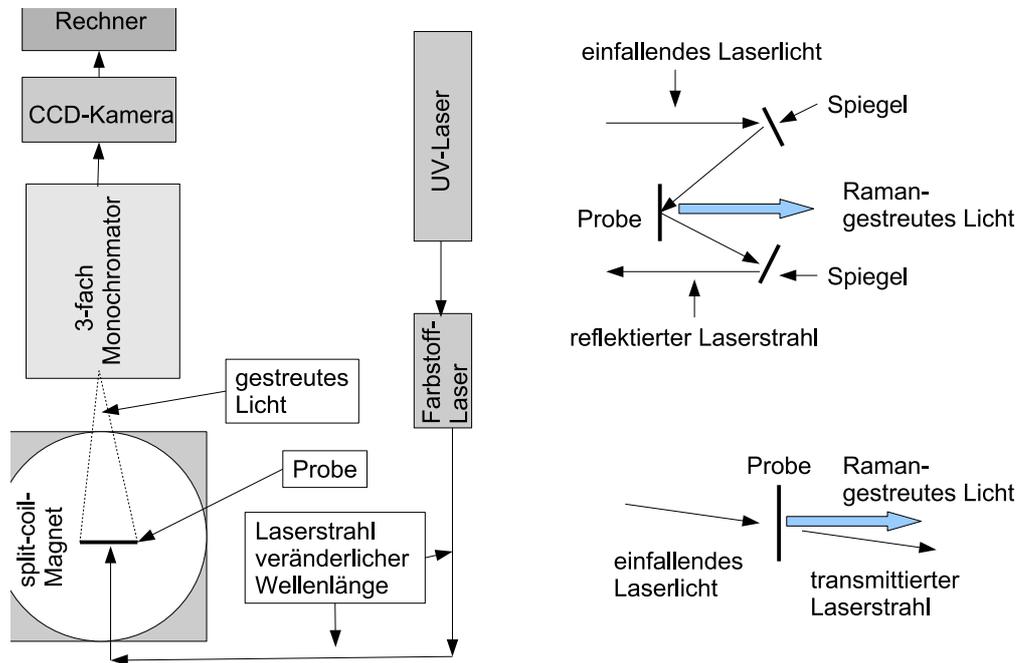
Um eine hohe Effizienz in der Detektion zu ermöglichen kommt eine CCD-Kamera zum Einsatz, die zur Unterdrückung eines Untergrundrauschens auf 77K gekühlt ist. Damit ist für den Bereich des blauen sichtbaren Lichts eine Aufnahme eines spektralen Intervalls  $800\text{ cm}^{-1}$  möglich, wobei sich eine Auflösung von etwa  $0.8\text{ cm}^{-1}$  pro Pixel ergibt.

In Proben, die sich durch ein sehr geringes Auftreten von Streulicht auszeichnen ist zudem die Anwendung der drei Monochromatoren additiv möglich, wodurch eine noch bessere Auflösung realisiert werden kann.

Das für die Spin-Aufspaltung erforderliche Magnetfeld wurde mit einem supraleitenden split-coil-Magneten von Oxford-Instruments erzeugt. Die Probe befindet sich bei den Messungen in einer Probenkammer im Zentrum des Feldes. Der Probenraum kann mit flüssigem Helium gefüllt werden. Dies ermöglicht Messungen bei Temperaturen bis zu 4.2 K. Die niedrige Temperatur ist insbesondere deshalb notwendig, da die Energieskala der magnetischen Wechselwirkung sehr niedrig ist und durch die tiefe Temperatur die thermische Unordnung reduziert werden kann. Im gewählten Temperaturbereich ist damit bei den verwendeten Proben und den entsprechenden realisierbaren Magnetfeldern eine ausgeprägte, oftmals sogar vollständige Ausrichtung der Mn-Spins möglich.

Durch Abpumpen des verdampfenden Heliums kann die Temperatur nochmals reduziert werden, so dass das Helium in den supraflüssigen Zustand übergeht. Eine hierbei stark reduzierte Blasenbildung ist für optische Messungen vorteilhaft. Die Proben temperatur ließ sich so bis zu 1.6K absenken.

Die Höhe des magnetischen Feldes wurde für die verschiedenen Messungen zwischen 0 Tesla und 7.5 Tesla variiert.



**Abbildung 2.1:** Links: Messaufbau für spin-flip-Raman Messungen. Anregungsquelle: durchstimmbarer Farbstofflaser; Magnetfeld: supraleitender split-coil-magnet; Detektion: Dilor xy-Spektrometer. Rechts oben: Strahlengang im inneren des Kryostaten für Reflexions-Messungen. Rechts unten: Strahlengang im inneren des Kryostaten für Messungen in Transmission



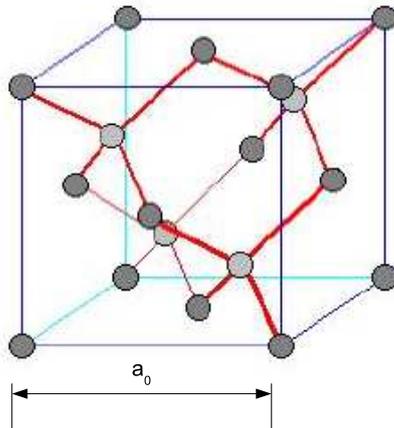
# Kapitel 3

## Grundlagen zu semimagnetischen Proben

In dieser Arbeit wurden vor allem Volumenproben und Quantentrogstrukturen von  $\text{Zn}_{(1-y)}\text{Be}_y\text{Se} / \text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Se}$ -Materialien untersucht. Für die weiteren Untersuchungen an Proben ist ein grundlegendes Verständnis der Materialien notwendig. Es soll daher in diesem Kapitel ein kurzer Überblick über die Kristallstruktur, die Bandstruktur und die semimagnetischen Eigenschaften der Proben gegeben werden. Als Material für die magnetische Dotierung diente bei den Proben  $\text{Mn}^{2+}$ . Besonders analysiert wurde die Wechselwirkung der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen mit den Ladungsträgern des Leitungs- sowie des Valenzbandes. Darüber hinaus wurde in einigen Messungen auch die Wechselwirkung der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen untereinander beobachtet und spielt dabei je nach Probenparametern eine mehr oder weniger ausgeprägte Rolle. Die Mn-Mn-Austauschwechselwirkung soll daher in einem Abschnitt kurz dargestellt werden. Abschließend beinhaltet das Kapitel eine Einführung in die zu erwartenden spin-flip Übergänge.

### 3.1 Eigenschaften von $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Se}$

In diesem Abschnitt sollen die fundamentalen Eigenschaften des verwendeten Materialsystems wie z.B. die Kristallstruktur des Materials sowie die elektronische Bandstruktur von  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Se}$  beschrieben werden.



**Abbildung 3.1:** Einheitszelle eines Zinkblende-Gitters mit der Gitterkonstante  $a_0$ . Die hellen und dunklen Kreise sollen die Atome des jeweiligen Untergitters symbolisieren.

### 3.1.1 Kristallstruktur des Materials

Grundlage der  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Se}$ -Proben bildet der II-VI-Halbleiter ZnSe, der hier in der kubischen Zinkblendestruktur vorliegt. Kristallographisch wird das Zinkblende-Gitter durch  $F\bar{4}3m$  beschrieben, die Symmetrie durch die Doppelgruppe  $T_d$ . Die Abbildung 3.1 zeigt eine kubische Einheitszelle. Sowohl Zn als auch Se bilden kubisch flächenzentrierte Untergitter, die um ein Viertel der Raumdiagonale gegeneinander verschoben sind. ZnSe hat nach [McI80] eine Gitterkonstante  $a_0$  von  $5.667 \text{ \AA}$  bei 300K.

Bei ternären Materialien wie  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Se}$  oder  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Be}_x\text{Se}$  wird ein geringer Anteil  $x$  der Zn-Atome durch Mn- bzw. Be Atome ersetzt. Durch die Beimischung von Beryllium wird die Energielücke zwischen Valenzband und Leitungsband erhöht. In Kombination mit reinen ZnSe-Schichten entsteht ein Offset im Leitungsband, so dass sich das Material als Barriere sehr gut eignet. Zusätzlich vorteilhaft ist, dass insbesondere für die Verwendung von GaAs-Substraten mit  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Be}_x\text{Se}$  eine Anpassung der Gitterkonstanten möglich ist, so dass im Anschluss ohne zu viele Störstellen ZnSe gewachsen werden kann. Die Beimischung von Be oder Mn ist deshalb so gut möglich, da es sich hierbei ebenfalls um Gruppe II-Elemente handelt. Die Kristallstruktur von BeSe ist ebenfalls die Zinkblendestruktur, so dass sich in diesem Fall an der Struktur des Gitters keine Veränderungen ergeben. MnSe hingegen kristallisiert in einem NaCl-Gitter. Ist der Anteil der Mn-Atome im Gitter klein, so bleibt die Zinkblendestruktur von ZnSe erhalten. Ab einer Konzentration von etwa 30 % jedoch erfolgt die Kristallisation von  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Se}$  in Wurtzitstruktur. Die Gitterkonstante von ternären Materialien lässt sich nach dem Gesetz von VEGARD durch eine lineare Interpolation der Werte der jeweiligen binären Halbleiter bestimmen. Für  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Se}$  erhält man bei geringen Mn-Beimischungen nach Landolt-Börnstein [Mad87] in  $\text{Å}$ :

$$a_0 = 5.6676 + 0.262 \cdot x \quad (3.1)$$

Bei einer Mangankonzentration von etwa 5 Prozent, wie sie für die untersuchten Volumenproben verwendet wurde ergibt sich somit ein Wert für die Gitterkonstante von etwa 5.68 Å. Die Gitterkonstante für GaAs hat nach [Sch84] einen Wert von 5.65 Å. Um beim Aufwachsen von ZnSe-Schichten auf ein GaAs-Substrat große Verspannungen zu vermeiden wird als Zwischenschicht oftmals ein ternäres Material unter Beimischung von Beryllium verwendet. Für die Gitterkonstante  $a$  ergibt sich in diesem Fall:

$$a_0 = 5.6676 - 0.516 \cdot x \quad (3.2)$$

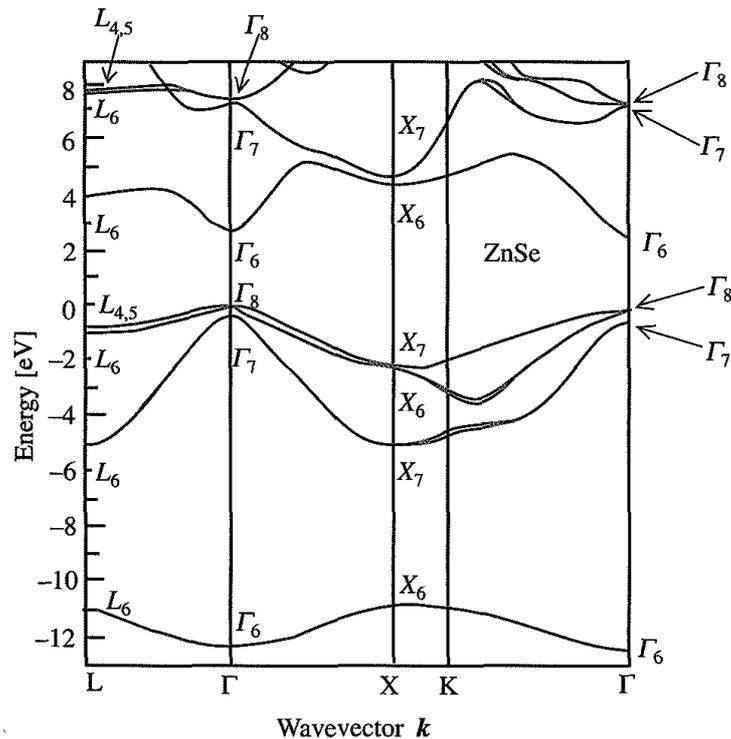
Für einen Berylliumgehalt von 0.028 ergibt sich somit eine optimale Gitteranpassung von  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Be}_x\text{Se}$  an GaAs.

Wird ZnSe auf GaAs aufgewachsen, so passt sich das Gitter des neuen Materials zunächst lateral an das Kristallgitter des Substrats an. Die gewachsenen Schichten sind demnach elastisch verzerrt. Man spricht hier von einem pseudomorphen Wachstum. Mit zunehmender Dicke der aufgewachsenen Schicht kommt es dann zu Fehlanpassungsversetzungen. Als kritische Schichtdicke  $h_c$  wird für ZnSe auf GaAs angenommen [Yao87]:  $h_c \sim 150 \text{ nm}$ . Ab einer Schichtdicke  $d \gtrsim 1 \mu\text{m}$  wird eine vollständige Relaxation der ZnSe-Schicht beobachtet [Gut90].

### 3.1.2 Elektronische Bandstruktur

Beim Grundmaterial ZnSe handelt es sich um einen direkten Halbleiter, dessen fundamentale Bandlücke in der Mitte der Brillouin-Zone bei  $\vec{k} = 0$  am  $\Gamma$ -Punkt liegt. Die Abbildung 3.2 zeigt eine Darstellung der ZnSe-Bandstruktur, die mit Hilfe eines Pseudopotentials berechnet wurde. Die in dieser Arbeit verwendeten spektroskopischen Methoden beruhen stets auf optischen Übergängen in der Mitte der Brillouin-Zone. Die Bandlücke bildet sich zwischen dem  $\Gamma_6$ -Leitungsband und dem  $\Gamma_8$ -Valenzband aus. Es ist daher naheliegend, die Bänder bei  $\vec{k} = 0$  genauer zu betrachten. Das Leitungsband wird vor allem durch die 4s-artigen Orbitale des Zn dominiert. Im  $\Gamma_6$ -Leitungsband findet man demnach s-artige, auf Grund des spins zweifach entartete elektronische Zustände mit einem Gesamtdrehimpuls von  $\frac{1}{2}$ .

Das Valenzband wird vor allem durch die 4p-Orbitale des Se bestimmt. Bei  $\vec{k} = 0$  spaltet es sich aufgrund der spin-Bahn-Wechselwirkung in ein  $\Gamma_8$ -Quartett sowie ein  $\Gamma_7$ -Duplett auf. Die Entartung ergibt sich jeweils aus den Gesamtdrehimpulsen  $J = \frac{3}{2}$  und  $J = \frac{1}{2}$ . Abgesehen von der Mitte der Brillouin-Zone spaltet sich das  $\Gamma_8$ -Band in zwei Bänder mit unterschiedlicher Krümmung auf. Die Krümmung der Bänder im Diagramm



**Abbildung 3.2:** Elektronische Bandstruktur von ZnSe, gerechnet mit einer pseudopotential Methode [Car01]. Die fundamentale Bandlücke  $E_0$  befindet sich zwischen dem  $\Gamma_6$ -Leitungsband und dem  $\Gamma_8$ -Valenzband. Bei 1.6K kann für  $E_0$  ein Wert von 2.82 eV gemessen werden.[Mad82]

$E(k)$  führt zu den effektiven Ladungsträgermassen  $m^*$ :

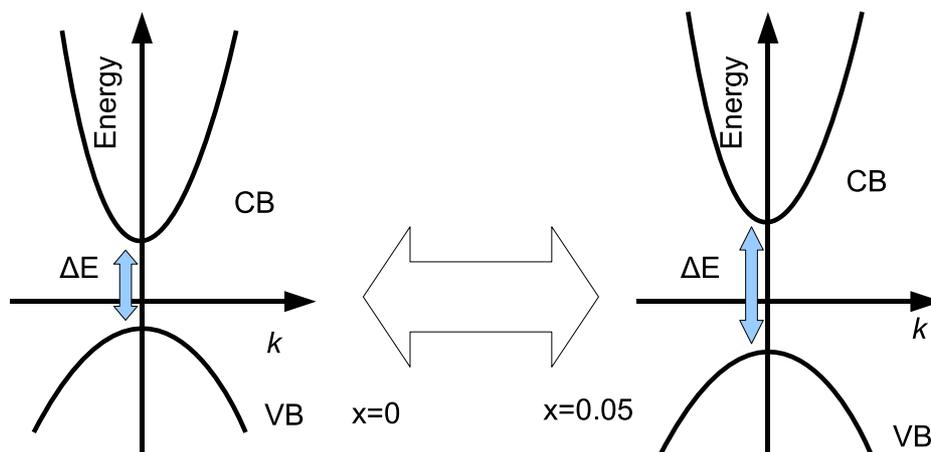
$$E(k) = E_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (3.3)$$

Die z-Komponente des Gesamtdrehimpulses  $J$  ist für das eine Band  $m_J = \pm\frac{1}{2}$ , das als Leichtlochband bezeichnet wird und für das zweite, sogenannte Schwerlochband  $m_J = \pm\frac{3}{2}$ . Energetisch etwas tiefer liegend befindet sich das  $\Gamma_7$ -Band, das man Split-off Band nennt. Die Energiedifferenz zur  $\Gamma_8$ -Valenzbandkante beträgt bei  $\vec{k} = 0$  etwa 430 meV [Wö97]. Für die optischen Untersuchungen im Bereich der Bandlücke spielt es daher keine Rolle. Mit etwa 2.8 eV ist die Bandlücke zwischen Valenzband und Leitungsband für  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Se}$  relativ groß, so dass es nur eine sehr schwache Kopplung zwischen Valenzband und Leitungsband gibt. Durch die Beimengung von Mn-Atomen zum ZnSe-Material kommt es zu einer energetischen Veränderung der Bandstruktur im Vergleich zum reinen ZnSe-Material, je nach Anteil der substituierten Zn-Atome. Der qualitative Verlauf bleibt aber wie in Abb. 3.2 erhalten. Für  $\vec{k} = 0$  und eine Temperatur  $K=4.2\text{K}$  lässt sich nach [Twa84] die Bandlücke von  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Se}$  wie folgt kalkulieren:

$$E_0(x) = 2.82 - 0.145 \cdot x + 4.073 \cdot x^2. \quad (3.4)$$

Die Gleichung macht deutlich, dass schon kleine Beimengungen von Mangan einen Unterschied in der Energielücke des Halbleiters verursachen können. Die spin-flip-Raman Spektroskopie reagiert sehr sensitiv auf derartige Differenzen. Bereits kleine Schwankungen des Mangangehalts können detektiert werden, da einerseits die Aufspaltung der verschiedenen spin-Subbänder im Magnetfeld sehr stark vom jeweiligen Mangangehalt abhängt. Auf der anderen Seite sind für die Methode die Resonanzbedingungen sehr stark ausgeprägt. Änderungen im Mangangehalt führen daher zu veränderten optimalen Wellenlängen für das einfallende Licht und somit zu einer veränderten Abhängigkeit der Intensität des detektierten Signals von der Laserwellenlänge.

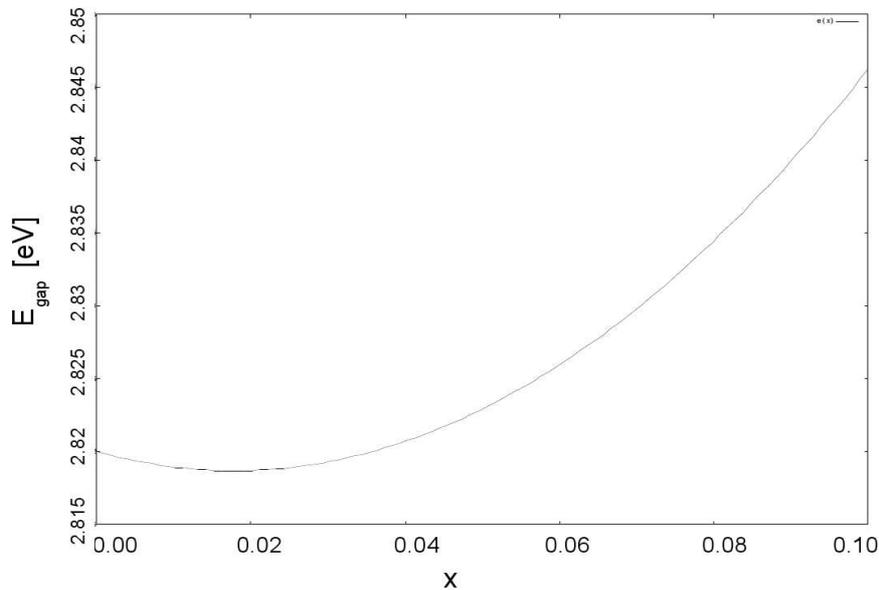
Die Abbildung 3.3 zeigt für zwei verschiedene Mangankonzentrationen qualitativ den Verlauf von Leitungs- und Valenzband.



**Abbildung 3.3:** Links: Schematische Darstellung von Valenzband und Leitungsband für  $\text{ZnSe}$ . Rechts: Schematischer Bandverlauf von Valenzband und Leitungsband für  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Se}$  mit einem geringen Mn-Gehalt

In der Abbildung 3.4 wird im Bereich kleiner Mangankonzentrationen der Verlauf der Energielücke für  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Se}$  dargestellt. Es wird deutlich, dass die Lücke zwischen Valenz- und Leitungsband zunächst abnimmt, mit zunehmendem Mangangehalt aber deutlich über der von reinem  $\text{ZnSe}$  liegt.

Im Fall von Quantenträgern kommt es aufgrund eines vorliegenden Confinements ebenfalls zu Veränderungen in der Bandlücke der untersuchten Probe. Die geringe Ausdehnung der elektronischen Wellenfunktion in der Wachstumsrichtung des Quantentrogs impliziert einen endlichen Wellenvektor ( $k_z \neq 0$ ) und somit eine Zunahme der Bandlückenenergie



**Abbildung 3.4:** Ausgehend von  $\text{ZnSe}$  nimmt für  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Se}$  mit zunehmendem Mangananteil die Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband zunächst ab, steigt dann aber deutlich gegenüber dem Wert für reines  $\text{ZnSe}$  an.

[Leo97]. Es ist einleuchtend, dass die gewählte Methodik auch in diesem Fall ein geeignetes Instrument darstellt, um derartige Abhängigkeiten genau zu analysieren.

## 3.2 Elektrische und magnetische Eigenschaften semimagnetischer Halbleitermaterialien

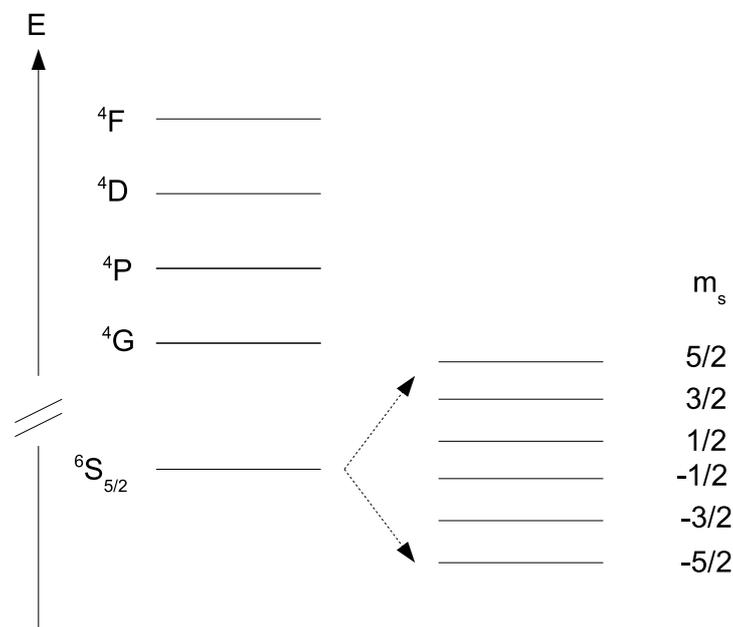
Durch den Austausch einzelner Kationen des Wirtsgitters  $\text{ZnSe}$  durch magnetische Ionen des  $\text{Mn}$  entsteht der semimagnetische Halbleiter  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Se}$ . Der Einbau von Mangan führt zu starken Einflüssen auf die elektronischen und magnetischen Eigenschaften der Proben, wie zum Beispiel zu einer riesigen ZEEMAN-Aufspaltung der Elektronenniveaus. Die eingebauten  $\text{Mn}$ -Ionen verfügen über eine halb gefüllte innere d-Schale. In das Wirtsgitter werden somit sowohl lokalisierte spins, wie auch magnetische Momente eingebaut, worauf im folgenden näher eingegangen werden soll.

### 3.3 Elektronische Zustände der 3d-Schale von Mangan

Ein Manganatom besitzt in seiner 3d-Schale fünf Elektronen. Die elektronische Konfiguration ist somit  $4s^23d^5$ . Den HUND'schen Regeln folgend koppeln die Elektronen dieser halb gefüllten Schale zu einem sechsfach spinentarteten  ${}^6S_{5/2}$ -Zustand. Für den Gesamtspin des Ions ergibt sich:  $S = 5/2$ , für den Bahndrehimpuls:  $L = 0$  und für den Gesamtdrehimpuls:  $J = 5/2$ . Klappt der spin einzelner Elektronen um, erhält man die angeregten Zustände des Mangans  ${}^4G$ ,  ${}^4P$ ,  ${}^4D$  sowie  ${}^4F$ . Befindet sich das Mn-Ion in einem äußeren magnetischen  $B$ -Feld in z-Richtung, so spaltet sich sein Grundzustand ( ${}^6S_{5/2}$ ) der z-Komponente des Gesamtspins  $m_s$  folgend in sechs Niveaus auf:

$$E = g_{Mn}\mu_B m_s B \quad (3.5)$$

mit  $m_s \in \{-\frac{5}{2}, -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}\}$ . Der Grundzustand der Mn-Ionen besitzt wie erwähnt keinen Bahndrehimpuls. Für den g-Faktor  $g_{Mn}$  ergibt sich somit (reiner spin-Magnetismus) ein Wert von 2.  $\mu_B$  ist das BOHR'sche Magneton. Die Abbildung 3.5 zeigt schematisch die energetische Situation der 3d-Schale eines Mn-Ions.



**Abbildung 3.5:** Schematische Darstellung der Zustände der Mn-3d-Schale. Im linken Teil der Darstellung ist ein freies Mn-Ion dargestellt. Rechts ist die Aufspaltung des Grundniveaus in einem äußeren magnetischen Feld gezeigt [Fur88].

### 3.4 Magnetisierung einzelner Mn-Ionen

Ein äußeres magnetisches Feld führt bei einem semimagnetischen Halbleiter zur Ausrichtung der magnetischen Ionen. Ist die Mn-Konzentration im Material sehr klein (<1 %), so beeinflussen sich die Mn-Ionen untereinander nicht und man kann diese einzeln betrachten. Durch ein Magnetfeld entsteht also ein ordnender Effekt, der beschrieben werden kann durch:

$$U_{\text{Magnetisierung}}(B) = -g\mu_B J B \quad (3.6)$$

Hierbei ist  $g$  der g-Faktor der Mn-3d-Elektronen. Besitzen die Ionen eine thermische Energie, so steht der Ordnung durch das Magnetfeld eine entsprechende Unordnung aufgrund der Temperatur gegenüber:

$$U_{\text{thermisch}} = k_B T \quad (3.7)$$

Die Konstante  $k_B$  ist dabei die Boltzmann-Konstante und  $T$  die Mangantemperatur. Die Ausrichtung der Ionen und der sich einstellende Gesamtspin wird daher abhängen vom Quotienten dieser beiden Effekte:

$$y(B) = \frac{-U_{\text{Magnetisierung}}}{U_{\text{thermisch}}} = \frac{g\mu_B J}{k_B T} * B \quad (3.8)$$

Der thermische Erwartungswert  $\langle S_z \rangle$  der z-Komponente des Gesamtspins in einem äußeren magnetischen Feld  $B$  kann angegeben werden mit:

$$\langle S_z \rangle (y) = -J B_J [y] \quad (3.9)$$

Hierbei ist  $B_J [y]$  die Brillouin-Funktion. Sie ist definiert durch die Gleichung:

$$B_J [y] := \frac{2J+1}{J} \coth\left[\frac{2J+1}{2J} y\right] - \frac{1}{2J} \coth\left[\frac{1}{2J} y\right] \quad (3.10)$$

Für  $\langle S_z \rangle (B)$  ergibt sich nun mit 3.8 unter Verwendung der Brillouin-Funktion:

$$\langle S_z \rangle (B) = \frac{2J+1}{2} \coth\left[\frac{(2J+1) \frac{JgMn\mu_B B}{kT}}{2J}\right] - \frac{1}{2} \coth\left[\frac{\frac{JgMn\mu_B B}{kT}}{2J}\right] \quad (3.11)$$

Für  $Mn^{2+}$  gilt:  $J = \frac{5}{2}$ . Somit erhält man für 3.11:

$$\langle S_z \rangle (B) = 3 \coth\left[\frac{3\mu_B g_{Mn} B}{kT}\right] - \frac{1}{2} \coth\left[\frac{1}{2} * \frac{\mu_B g_{Mn} B}{kT}\right] \quad (3.12)$$

Stellt  $B_{\frac{5}{2}}$  die beschriebene Brillouin-Funktion dar, so lässt sich  $\langle S_z \rangle$  darstellen als:

$$\langle S_z \rangle(B) = -\frac{5}{2} B_{\frac{5}{2}} \left( \frac{5 g \mu_B B}{2 k_B T} \right) \quad (3.13)$$

Ist die Dichte der Kationen pro Volumen in einer Probe  $N_0$  und ein Teil  $x$  der Kationen durch das Magnetische Mn ersetzt, so kann mit Hilfe der Brillouin-Funktion die Magnetisierung angegeben werden zu

$$M = x N_0 g \mu_B \frac{5}{2} B_{\frac{5}{2}} \left( \frac{5 g \mu_B B}{2 k_B T} \right) \quad (3.14)$$

### **3.5 Antiferromagnetische Austauschwechselwirkung der d- Elektronen benachbarter Manganionen**

Indirekte Austauschprozesse haben eine große Bedeutung im Hinblick auf die Realisierung eines langreichweitig geordneten magnetischen Grundzustandes. Bei einem derartigen Prozess "hüpfen" Elektronen und die damit verbundenen spins mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit virtuell oder real von einem Gitterplatz zum nächsten. Die Gesamtenergie wird damit erniedrigt. Besonders wichtig ist in diesem Zusammenhang der sogenannte Superaustausch, der im folgenden näher betrachtet werden soll. Er stellt einen Effekt 2. Ordnung in der Störungstheorie dar. Hier soll vor allem eine qualitative Beschreibung erfolgen, während eine exakte Darstellung sehr umfangreich sein kann [Ber92].

Ist die Konzentration der Mn-Ionen nicht mehr vernachlässigbar klein, kommt es zur Kopplung zwischen einzelnen Manganionen, die nun nicht mehr komplett isoliert betrachtet werden dürfen. Hierbei ist vor allem die Austauschwechselwirkung zwischen den Mn-Elektronen untereinander zu betrachten, während die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung vernachlässigt werden kann. Diese Kopplung wird als Superaustausch bezeichnet. Vermittelt durch Se-Ionen wechselwirken benachbarte Mn-Ionen miteinander. Es handelt sich hierbei um eine d-d Wechselwirkung, die durch die p-d Hybridisierung noch begünstigt wird [Lar88]. Da die Wechselwirkung antiferromagnetisch ist, ist die Magnetisierung durch die Ausrichtung der spins in einem deartigen System in einem Magnetfeld geringer, gegenüber der Betrachtung einzelner isolierter Ionen. Betrachtet man die spins zweier Mn-Ionen 1 und 2 an den Orten  $R_1$  und  $R_2$  mit den spin-Komponenten  $S_{1,\alpha}$  und  $S_{2,\beta}$ , so ergibt sich für den Hamilton-Operator der d-d Austauschwechselwirkung nach [Lar89]:

$$H_{d-d} = - \sum_{\alpha,\beta} \mathbf{S}_{1,\alpha} J_{\alpha,\beta}(\mathbf{R}_{12}) \mathbf{S}_{2,\beta} = H_{iso} + H_{DM} \quad (3.15)$$

Hierbei ist  $J_{\alpha,\beta}$  der Austausch tensor und  $\mathbf{R}_{12}$  der Abstandsvektor  $\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2$  der beiden

Ionen. Der Hamiltonoperator enthält einen isotropen und einen anisotropen Anteil. Durch einen HEISENBERG-Hamilton-Operator lässt sich der isotrope Anteil mit der Austauschkonstanten  $J(\mathbf{R}_{12})$  folgendermaßen darstellen:

$$H_{iso} = -J(\mathbf{R}_{12})\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2 \quad (3.16)$$

Für die Austauschkonstante der antiferromagnetischen d-d-Wechselwirkung Mn-Ionen auf nächsten Nachbarplätzen im Zn-Untergitter von ZnSe gilt:  $J_{NN}/kB = -12,6$  K [Sha87]. Die d-d-Wechselwirkung übernächster Nachbarn ist ebenfalls antiferromagnetisch mit  $J_{NN}/kB = -2,4$  K [Fur88].

Die Kristallgitterdynamik von (Zn,Mn)Se zeigt ein Zweimodenverhalten, wobei die Mn-Se-Schwingungen (LO, TO) für kleine Mn-Konzentrationen gegen  $232 \text{ cm}^{-1}$  streben [Aro88]. Allerdings ergeben die in dieser Arbeit relevanten sehr geringen Mn-Konzentrationen ein im Wesentlichen unverändertes ZnSe-Phononspektrum.

Der anisotrope Anteil der Wechselwirkung resultiert aus der spin-Bahn-Kopplung, die zu einem angeregten Zustand bei einem von zwei benachbarten magnetischen Ionen führt. Dieser angeregte Zustand des einen Ions kann nun mit dem Grundzustand des anderen Ions austauschwechselwirken. Diese anisotrope Wechselwirkung wird "Dzyaloshinski-Moriya-Wechselwirkung" genannt. Sie kann mit folgendem Hamilton-Operator dargestellt werden:

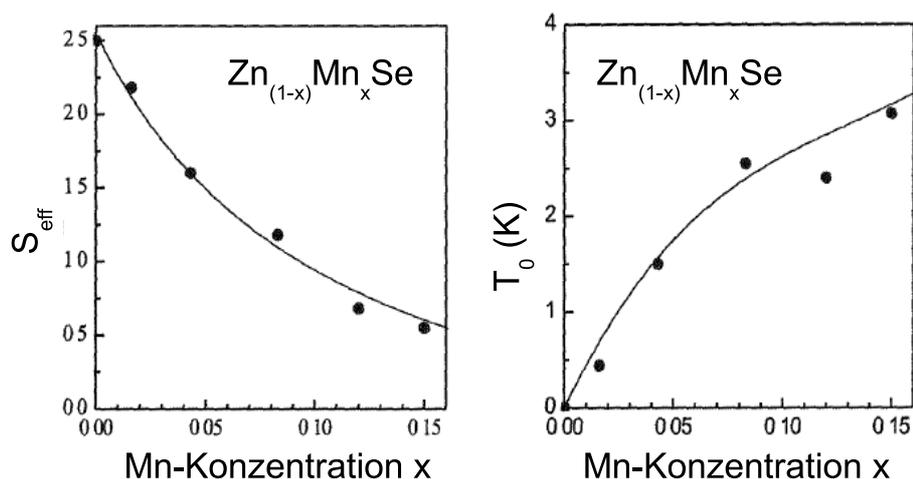
$$H_{DM} = -\mathbf{D}(\mathbf{R}_{12}) \cdot (\mathbf{S}_1 \times \mathbf{S}_2) \quad (3.17)$$

Weist das Kristallfeld der Probe Inversionssymmetrie im Hinblick auf das Zentrum zwischen beiden magnetischen Ionen auf, so verschwindet der Vektor  $\mathbf{D}$ . Ansonsten kann  $\mathbf{D}$  je nach Symmetrie senkrecht oder parallel zur Verbindungslinie der beiden Ionen stehen. Die Austauschwechselwirkung wirkt darauf hin, die beiden spins rechtwinklig zueinander anzuordnen. Beide spins liegen dabei in einer Ebene, die senkrecht zu  $\mathbf{D}$  steht. Die meist in Antiferromagneten auftretende Wechselwirkung bewirkt ein Verkanten der spins, d.h. eine Reduzierung der antiferromagnetischen Ordnung. Senkrecht zur spin-Achse des Antiferromagneten entsteht also ein schwaches ferromagnetisches Moment. Gegenüber dem anisotropen Anteil der Wechselwirkung überwiegt der isotrope Anteil deutlich. Betrachtet man spin-Gitter-Relaxationsprozesse, so kann die DZYALOSHINSKY-MORIYA-Wechselwirkung aber nicht vernachlässigt werden.

Der antiferromagnetische Einfluss clusternder Mn-Ionen, die miteinander koppeln lässt sich nach [Gaj78] einfach beim thermischen Erwartungswert der z-Komponente des spins berücksichtigen. Dies wird gemacht, indem eine erhöhte Mangan-Temperatur sowie ein reduzierter effektiver spin in Gl. (3.13) aufgenommen wird. Damit ergibt sich:

$$\langle S_z \rangle(B) = -S_{eff} B_{\frac{5}{2}} \left( \frac{5}{2} \frac{g\mu_B B}{k_B(T_{Mn} + T_0)} \right) \quad (3.18)$$

wobei mit zunehmender Mangankonzentration  $S_{eff}$  von  $\frac{5}{2}$  ausgehend deutlich abfällt. Die zusätzlich zur Proben temperatur addierte Temperatur  $T_0$  steigt hingegen mit zunehmender Konzentration an. Die Abbildung 3.6 zeigt eine experimentelle Bestimmung einzelner Werte sowie eine Interpolation der Datenpunkte. Auf diese Weise lassen sich die effektiven Parameter für gewählte Mangankonzentrationen bestimmen.



**Abbildung 3.6:** Die Graphik zeigt die experimentell bestimmten Werte  $S_{eff}$  sowie  $T_0$ . Die Daten stammen aus: [Zeh98].

Neben der dargestellten Magnetisierung wird häufig auch statt mit einem reduziertem Gesamtspin ( $S_{eff}$ ) wie in der Graphik 3.6 dargestellt mit einer effektiven Mangankonzentration  $x_{eff} \leq x$  gearbeitet. Demnach ergibt sich für die Magnetisierung (nach 3.14 und 3.18):

$$M = x_{eff} N_0 g \mu_B \frac{5}{2} B^{\frac{5}{2}} \left( \frac{5g\mu_B B}{2k_B(T_{Mn} + T_0)} \right) \quad (3.19)$$

### 3.6 Austauschwechselwirkung zwischen Mn-Elektronen und Leitungs- sowie Valenzbandelektronen

Für die Untersuchung semimagnetischer Halbleitermaterialien ist insbesondere die Wechselwirkung der magnetischen Dotieratome mit den Elektronen im Valenz- und Leitungsband interessant. Bei  $Zn_{(1-x)}Mn_xSe$  relevant ist die Austauschwechselwirkung zwischen s-artigen Zuständen im Leitungsband, p-artigen Zuständen im Valenzband und den lokalisierten Elektronen in der 3d Schale des Mangan. Diese  $s/p - d$ -Wechselwirkung lässt sich

durch einen Hamiltonoperator  $H_{s/p-d}$  beschreiben [Bas78]:

$$H_{s/p-d} = - \sum_j J_{s/p-d}(r - R_j) S_j \sigma \quad (3.20)$$

Hierbei ist  $J_{s/p-d}$  die Austauschkonstante der  $s/p - d$ -Wechselwirkung der magnetischen Ionen mit den Bandkantenelektronen.  $S_j$  stellt den Gesamtspin und  $R_j$  den Ortsvektor des  $j$ -ten magnetischen Ions dar. Der Ortsvektor des Bandelektrons sei  $r$  und dessen spin  $\sigma$ . Die Summe wird über alle Gitterplätze  $j$  gebildet, die mit einem magnetischen Ion besetzt sind.

Eine Näherung des Hamilton-Operators kann nun erfolgen, wenn man bedenkt, dass die Wellenfunktionen der Bandelektronen delokalisiert sind. Die Elektronen wechselwirken daher mit einer großen Anzahl von magnetischen Ionen. Zunächst führt man eine *Molekularfeldnäherung* durch. Man berücksichtigt dabei nun nicht mehr die einzelnen spin-Operatoren  $S_j$  der magnetischen Ionen sondern ersetzt diese durch ihren thermischen Erwartungswert  $\langle S \rangle$ . Beim Anlegen eines äußeren Magnetfeldes richten sich die paramagnetischen Ionen in  $z$ -Richtung aus, so dass sich ein thermischer Mittelwert  $\langle S_z \rangle$  ergibt, der durch die dargestellte Brillouin-Funktion beschrieben werden kann.

In einer zweiten Näherung, der sogenannten "virtual crystal approximation" summiert man nun nicht mehr über alle Gitterplätze  $j$ , die mit magnetischen Ionen besetzt sind, sondern über alle Kationengitterplätze  $i$ . Im Gegenzug wird eine Wichtung mit der Volumenkonzentration  $x$  des magnetischen Materials in der Probe vorgenommen, so dass sich nunmehr ergibt:

$$H_{s/p-d} = -x \langle S_z \rangle \sigma_z \sum_i J_{s/p-d}(r - R_i) \quad (3.21)$$

Die LUTTINGER-THEORIE [Lut55] ermöglicht nun eine Basis zu finden, die eine Diagonalisierung des Operators  $H_{s/p-d}$  sowohl für das Leitungsband wie für das Valenzband zulässt. Man erhält damit für die  $s/p - d$ -Austauschwechselwirkung der magnetischen Ionen mit einem Leitungsbandelektron ( $\Gamma^6$ ):

$$\langle \Psi^6 | H_{s/p-d} | \Psi^6 \rangle = \begin{vmatrix} 3A & 0 \\ 0 & 3A \end{vmatrix} \quad (3.22)$$

Für das Split-Off-Band ( $\Gamma^7$ ) ergibt sich folgende Matrix:

$$\langle \Psi^7 | H_{s/p-d} | \Psi^7 \rangle = \begin{vmatrix} -B & 0 \\ 0 & -B \end{vmatrix} \quad (3.23)$$

Schließlich erhält man für das Valenzband-Elektron ( $\Gamma^8$ ):

$$\langle \Psi^8 | H_{s/p-d} | \Psi^8 \rangle = \begin{vmatrix} 3B & 0 & 0 & 0 \\ 0 & B & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -B & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3B \end{vmatrix} \quad (3.24)$$

Die Konstanten A und B sind dabei definiert durch:

$$A = -\frac{1}{6} N_0 \alpha x \langle S_z \rangle \quad (3.25)$$

$$B = -\frac{1}{6} N_0 \beta x \langle S_z \rangle \quad (3.26)$$

Experimentell wurden für  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Se}$  folgende Konstanten für die Austauschintegrale  $N_0\alpha$  und  $N_0\beta$  bestimmt [Twa84]:

$$N_0\alpha = 260 \text{ meV} \quad (3.27)$$

$$N_0\beta = -1310 \text{ meV} \quad (3.28)$$

Besonders hingewiesen werden soll hier auf das unterschiedliche Vorzeichen von  $\alpha$  und  $\beta$ . Betrachtet man die direkte Coulomb-Wechselwirkung zwischen den s- bzw. p-Ladungsträgern und den d-Elektronen des Mangan, so erhält man eine ferromagnetische Wechselwirkung und damit eine Ausrichtung der Ladungsträgerspins in Richtung der Mn-spins. Die Austauschkonstante  $\alpha$  ist damit positiv.

Ein weiterer Beitrag zur Coulomb-Wechselwirkung ergibt sich durch die Hybridisierung der Mangan-3d-Zustände mit den s- bzw. p-artigen Bandelektronen. Aus Symmetriegründen ist die s-d-Hybridisierung verboten [Fur88]. Die p-d Hybridisierung ist im Gegensatz dazu erlaubt und wirkt antiferromagnetisch. Sie ist deutlich stärker als der Beitrag durch den Coulomb-Austausch, so dass  $\beta$  insgesamt deutlich negativ wird [Bha83].

Die Austauschkonstanten sind reine Materialkonstanten, die nicht vom magnetischen Gehalt einer Probe abhängen.

### 3.7 Energieaufspaltung und Zeeman-Effekt

Befinden sich Elektronen und Löcher eines Halbleiters in einem äußeren Magnetfeld, so kommt es zu einer Aufspaltung der Energiebänder nach dem spin (Zeeman-Effekt) [Wo199].

Ein Elektron mit dem spin  $s = \frac{1}{2}$  kann nun in zwei Richtungen ausgerichtet sein und folglich zwei Zustände annehmen:  $|\uparrow\rangle$  und  $|\downarrow\rangle$ .

Mit der Quantenzahl  $m_J$  lassen sich die jeweiligen Zustände klassifizieren. Für  $m_J$  gilt dabei:  $m_J \in \{J, J-1, \dots, -J+1, -J\}$ .

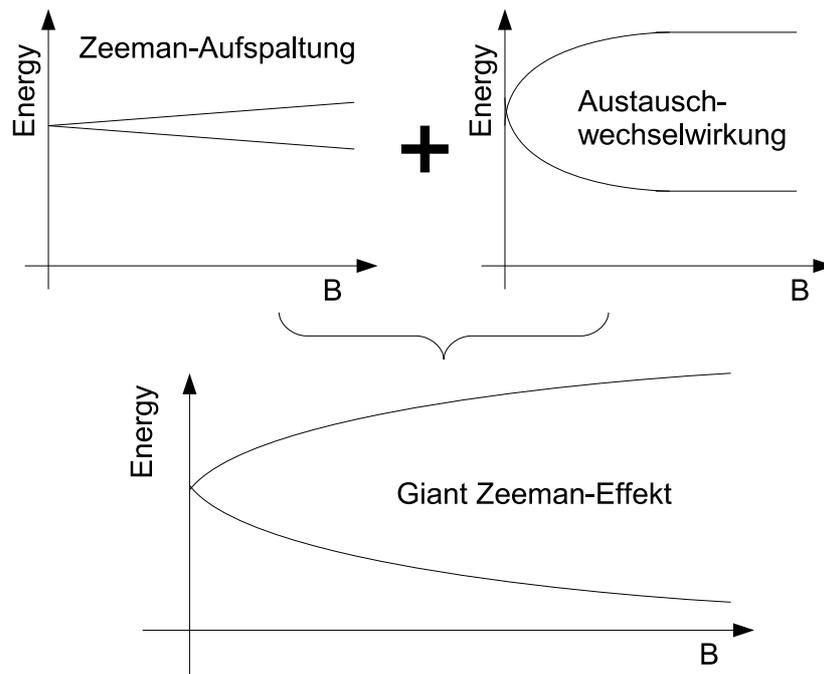
Für ein freies Elektron, das sich im Leitungsband befindet, lässt sich die Energie aufgrund des spins angeben [CT98]:

$$E_{m_J} = m_J g \mu_B B \quad (3.29)$$

Das Band spaltet sich also in zwei Komponenten auf, da für  $m_J$  gilt:  $m_J \in \{-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\}$

Dieser klassische Zeemaneffekt, der für Elektronen und Löcher in einem äußeren magnetischen Feld beobachtet werden kann, führt zu einer linearen Aufspaltung der beiden spin-Subbänder, wie in der Abbildung 3.7 dargestellt ist.

Bei kleinen Magnetfeldern liegt der Zeeman-Effekt für die in dieser Arbeit untersuchten Proben in einer Größenordnung, die gegenüber den Effekten durch die Ausrichtung der Mangan-Ionen vernachlässigbar klein ist. In der Auswertung der Spektren ist daher wie zu erwarten in diesen Fällen die Brillouin-Funktion wiedererkennbar. Für größere Magnetfelder darf der lineare Effekt aufgrund der Zeemanaufspaltung jedoch nicht vernachlässigt werden. Die Aufspaltung der Subbänder im Leitungsband und im Valenzband wird für die Methodik der spin-flip-Raman Spektroskopie durch entsprechende Anregungen und Übergänge genutzt und bietet die Möglichkeit einer gezielten Analyse der entsprechenden Bandstrukturen, wie im Abschnitt zur Ramanspektroskopie näher dargelegt wird.



**Abbildung 3.7:** Links: Energieaufspaltung der Subbänder im Leitungsband mit  $s=1/2$  und  $s=-1/2$  aufgrund des klassischen Zeemaneffekts. Rechts: Aufspaltung der Subbänder im Leitungsband eines semimagnetischen Halbleiters aufgrund der Austauschwechselwirkung bei innerer Magnetisierung. Unten: Giant-Zeeman Splitting. Unter realen Bedingungen kommt es zu einer Überlagerung der Aufspaltung aufgrund der Magnetisierung und des klassischen Zeeman-Effekts. Während bei kleineren und mittleren Magnetfeldern (für die vorliegenden Proben bis etwa 5T) der Zeeman-Effekt vernachlässigbar klein ist, spielt er bei großen Magnetfeldern aufgrund der Sättigung in der Ausrichtung der magnetischen Ionen eine wichtige Rolle.



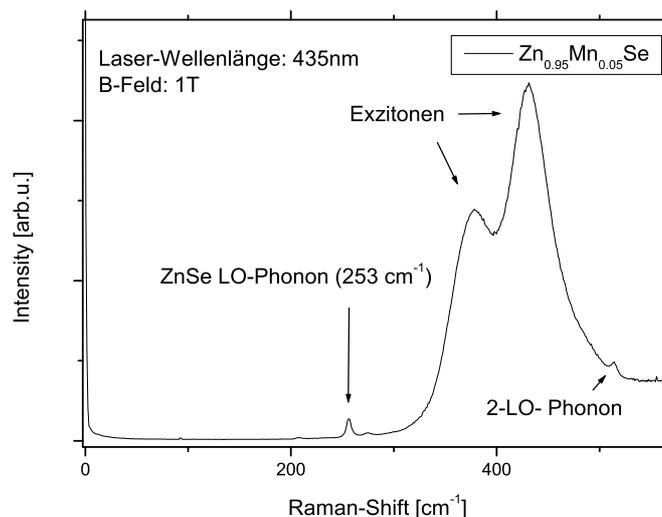
# Kapitel 4

## Ramanspektroskopie

In diesem Kapitel sollen die Grundzüge der Ramanspektroskopie dargestellt werden. Die Ramanspektroskopie hat sich in den letzten Jahrzehnten als wichtiges Hilfsmittel zur Untersuchung elementarer Anregungen von Festkörpern etabliert. Diese werden bei der Methode mit Hilfe eines inelastischen Licht-Streuprozesses untersucht. Die Ramanspektroskopie genießt auch deshalb eine besondere Attraktivität, da es sich hier um eine zerstörungsfreie Messmethode handelt, die durch die Auswahl der Lichtwellenlänge eine Variation der Informationstiefe ermöglicht.

Sehr häufig wird die Raman-Spektroskopie zur Molekül-Strukturuntersuchung von Gasen und Flüssigkeiten eingesetzt. Die einfallenden Photonen erzeugen dabei Molekülschwingungen, deren Energie quantisiert ist. Durch die Analyse der Raman-Spektren können daher wichtige Aussagen über die vorhandenen Bindungen gemacht werden. Hierdurch ist z.B. der Nachweis bestimmter Stoffe in den Gasen möglich.

Bei der klassischen Ramanspektroskopie an Halbleiterproben wird durch eine optische Anregung eine Gitterschwingung erzeugt. Auch hier können Informationen über Atom-Bindungen im Material gewonnen werden [Muc04]. Im Gegensatz zu anderen Untersuchungen ist die Ramanspektroskopie in der Regel an das Vorhandensein von Resonanzen gekoppelt. Dies führt dazu, dass das anregende Licht bestimmten Bedingungen hinsichtlich seiner Energie erfüllen muss. Die Abbildung 4 zeigt ein typisches Spektrum einer volumenartigen  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Se}$ -Probe. Für die Anregung wurde ein Laserstrahl mit einer Wellenlänge von etwa 435 nm verwendet. Das Spektrum enthält sowohl Raman- als auch Photolumineszenzsignale. Die deutlichsten Signale des Spektrums stellen die Photolumineszenzpeaks der Exzitonen der Probe dar. Die Ramansignale sind zwar klein gegen diese Photolumineszenz, aber trotzdem sehr deutlich vorhanden. Da eine Anregung in Resonanz zur Photolumineszenz erfolgt, kann auch mit kleinen Integrationszeiten von wenigen Sekunden der Ramanpeak für ein LO-Phonon der ZnSe-Schicht bei etwa  $253\text{ cm}^{-1}$  und das doppelte LO-Phonon bei etwa  $507\text{ cm}^{-1}$  detektiert werden. Die Kristallgitterdynamik von (Zn,Mn)Se zeigt ein Zweimodenverhalten, wobei die Mn-Se-Schwingungen (LO, TO) für



**Abbildung 4.1:** Raman-Spektrum einer  $Zn_{(1-x)}Mn_xSe$ -Probe. Als Anregung dient ein Laserstrahl mit einer Wellenlänge von etwa 435 nm. Im Spektrum zeigt sich bei  $253\text{ cm}^{-1}$  ein ZnSe-LO-Phonon und bei  $507\text{ cm}^{-1}$  das doppelte LO-Phonon. Deutlich ist die Exzitoni-sche Struktur im Spektrum erkennbar. Da eine Anregung in Resonanz zu dessen Energie verwendet wurde, sind die Phononen bereits mit Integrationszeiten von wenigen Sekunden im Spektrum detektierbar.

kleine Mn-Konzentrationen gegen  $232\text{ cm}^{-1}$  streben [Aro88]. Allerdings ergeben die in dieser Arbeit relevanten sehr geringen Mn-Konzentrationen ein im Wesentlichen unverändertes ZnSe-Phononspektrum.

Was einerseits als Einschränkung wirkt entpuppt sich bei näherer Betrachtung auch als große Chance. Da für unterschiedliche Materialien oftmals unterschiedliche Resonanzbedingungen gelten, ist es möglich bei Proben sehr selektiv einzelne Schichten zu untersuchen. Liegt eine optimale Resonanz vor, ist die Ramanspektroskopie sehr sensitiv, das heißt, es können oftmals überhöhte Signale beobachtet werden. Es liegt auf der Hand, dass die Methode sich daher gut zur Untersuchung dünner eingebetteter Schichten und bestimmter Grenzflächen in Proben eignet [Geu07].

Die spin-flip-Raman Spektroskopie kann man sich wiederum so vorstellen, dass durch den Streuprozess der spin eines Elektrons umgeklappt wird. Auf den genauen Mechanismus soll im weiteren eingegangen werden. Bei der spin-flip-Raman Spektroskopie ist eine gute Erfüllung der Resonanzbedingungen noch vorteilhafter als bei der klassischen Raman-Spektroskopie, da die Erhöhung der Signale im optimalen Fall noch größer ist. Durch die Wahl einer geeigneten Anregungsenergie ist es also möglich, Resonanzeffekte auszunutzen und sehr sensitiv Schwankungen in der Materialzusammensetzung einzelner dünner Schichten zu untersuchen. Als mögliche und oftmals genutzte Resonanz wird bei der

spin-flip Ramanspektroskopie eine Energie genutzt, die der Lücke zwischen Leitungs- und Valenzband entspricht. Durch andere Anregungsenergien können also Schichten anderer Materialien mit anderen Energielücken zwischen Valenzband und Leitungsband analysiert werden. Es lassen sich so sehr spezifische Aussagen über das spin-Verhalten einzelner Materialien machen.

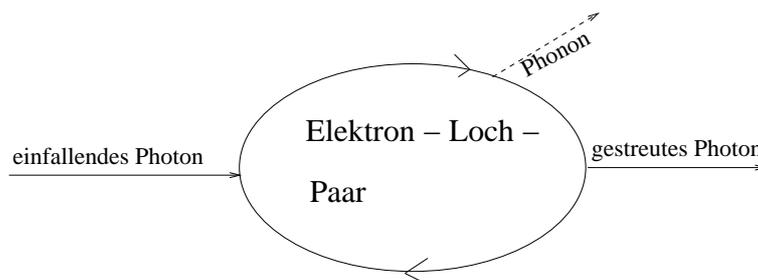
## 4.1 Grundlagen der Raman-Streuung

Strahlt man Licht auf einen Kristall ein, so kann dieses unter bestimmten Bedingungen inelastisch gestreut werden. Die Wellenlänge des gestreuten ist also gegenüber der des einfallenden Lichts verschoben. Diesen Effekt nennt man „Raman-Effekt“. Es handelt sich also hier um einen Prozess, an dem zwei Photonen beteiligt sind, ein einfallendes und ein ausfallendes. Bei der Streuung wird im Kristall eine Anregung, z.B. ein Phonon (Gitterschwingung) oder ein Magnon (spin-Welle) erzeugt oder vernichtet oder das Umklappen individueller spins im Magnetfeldern bewirkt. Die Energie des emittierten Photons kann also kleiner (Stokes-Prozess) oder größer (Antistokes-Prozess) sein als die des einfallenden Photons. Aufgrund der Energie- und Impulserhaltung erhält man für die Ramanstreuung die Gleichungen:

$$\hbar\omega_i = \hbar\omega_s \pm \Delta E \quad (4.1)$$

$$\vec{k}_i = \vec{k}_s \pm \vec{q} \quad (4.2)$$

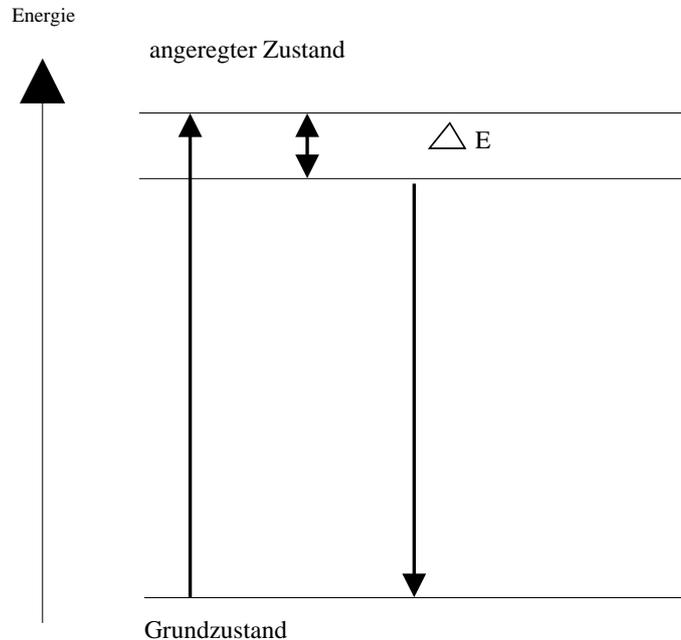
Hierbei seien  $\omega_i$  und  $\vec{k}_i$  Frequenz und Wellenvektor des einfallenden Photons,  $\omega_s$  und  $\vec{k}_s$  die des gestreuten Photons und  $\Delta E$  und  $\vec{q}$  seien Energie und Wellenvektor der erzeugten oder vernichteten Anregung.



**Abbildung 4.2:** Feynmann-Diagramm eines Raman-Prozesses

Den Streuprozess kann man beschreiben, indem man annimmt, dass das Photon ein Elektron-Loch-Paar erzeugt. Dieses Paar kann nun beispielsweise in Wechselwirkung mit dem Kristallgitter treten und eine Gitterschwingung erzeugen. Bei der Rekombination des Elektron-Loch-Paares wird das gestreute Photon abgestrahlt. Der Vorgang lässt sich mit einem Feynmandiagramm [Abbildung 4.2] veranschaulichen.

Die Abbildung 4.3 zeigt die Streuung in einem Energie-Diagramm. Durch die Absorption eines Photons wird ein Elektron in einen angeregten Zustand gehoben. Durch die Erzeugung von Phononen verliert es die Energie  $\Delta E$ , ehe es wieder mit dem Loch rekombiniert. Die Energiedifferenz zwischen eingestrahlem und gestreutem Photon kann experimentell bestimmt werden und lässt auf die jeweilige Anregung schließen.



**Abbildung 4.3:** Energie-Diagramm eines Ramanprozesses. Durch die Absorption eines Photons wird ein angeregter Zustand erzeugt. Wird nun beispielsweise ein Phonon erzeugt, wird bei der Rekombination von Elektron und Loch ein Photon mit niedrigerer Energie emittiert.

Der Ramanprozess lässt sich auch sehr elegant im Modell der Suszeptibilität  $\chi$  beschreiben [Sch93]. Im sichtbaren Spektralbereich ist die Suszeptibilität durch die Polarisierbarkeit der Valenzelektronen eines Festkörpers bestimmt. Durch einfallendes Licht ist folgende Polarisation  $\mathbf{P}$  gegeben:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi E \quad (4.3)$$

Man kann die Streustrahlung näherungsweise als Dipol-Strahlung betrachten, die durch die oszillierende Polarisation  $\mathbf{P}$  entsteht. Die abgestrahlte Energiestromdichte in einem Abstand  $r$  in der Richtung  $\vec{e}$  kann mit Hilfe des Poynting-Vektors  $\mathbf{S}$  angegeben werden:

$$\mathbf{S}(t) = \frac{\omega^4 P^4 \sin^2 \vartheta}{16\pi^2 \epsilon_0 r^2 c^3} \vec{e} \quad (4.4)$$

wobei  $\vartheta$  den Winkel zwischen der Richtung  $\vec{e}$  und der Schwingungsrichtung der Polarisation  $\mathbf{P}$  darstellt. Die Suszeptibilität  $\chi$  ist eine Funktion der Kollektivanregungen  $X[\omega(\mathbf{q}), \mathbf{q}]$

mit der Frequenz  $\omega$  und dem Wellenvektor  $\mathbf{q}$ . Die Suszeptibilität  $\chi$  kann genähert werden durch:  $\chi = \chi_0 + (\delta\chi/\delta X)X$ . Da im Zentrum der Brillouin-Zone der Wellenvektor sehr klein ist, kann die Auslenkung  $X$  genähert werden durch:  $X = X_0 \cos[\omega(\mathbf{q})t]$ . Ersetzt man das elektrische Feld  $E$  des Lichts durch  $E_0 \cos(\omega_0 t)$ , so ergibt sich nach [Iba01] für die Polarisation mit 4.3:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi_0 E_0 \cos(\omega_0 t) + \frac{1}{2} \epsilon_0 \frac{\delta\chi}{\delta X} X_0 E_0 \times (\cos[\omega_0 + \omega(\mathbf{q})]t + \cos[\omega_0 - \omega(\mathbf{q})]t) \quad (4.5)$$

Das gestreute Licht enthält einen elastischen Anteil mit der Frequenz  $\omega_0$  sowie zwei Ramansignale mit den beiden Frequenzen  $\omega_0 \pm \omega(\mathbf{q})$ .

Beim spin-flip-Raman Prozess kommt es zu einem effektiven Übergang eines Elektrons im Leitungsband von einem spin-Niveau auf das andere. Die energetische Aufspaltung der beiden spin-Niveaus kann beispielsweise aus dem Anlegen eines äußeren Magnetfelds resultieren.

Da der Impuls des eingestrahlt Lichts sehr klein ist im Vergleich zur Größe der Brillouinzone, kann man den Impulsübertrag des absorbierten Photons auf das Elektron-Loch-Paar in einer ersten Näherung vernachlässigen und somit davon ausgehen, dass der Prozess bei  $\Delta k \approx 0$  stattfindet. Durch die Absorption des Photons wird das Elektron daher zunächst vom Valenzband auf eines der spin-Niveaus angehoben. Quasi gleichzeitig kann es zur Relaxation eines Elektrons des anderen spin-Niveaus mit dem entstandenen Loch im Valenzband kommen. Der Energieunterschied zwischen einfallendem und ausfallendem Photon entspricht somit dem Splitting der beiden spin-levels. Ist das gestreute Licht energieärmer als das einfallende, spricht man von einem Stokes-Prozess. Lässt es die Besetzung der spin-Niveaus zu, kann auch Energie an das gestreute Licht abgegeben werden, was einem Anti-Stokes Prozess entspricht.

Mit der spin-flip-Raman Spektroskopie lassen sich vor allem magnetische Eigenschaften von Halbleiterproben analysieren, z.B. durch die Bestimmung von g-Faktoren. Konkrete Darstellungen dieser Möglichkeiten finden sich zum Beispiel in einigen Übersichtsartikeln [Dav00], [AR91].

## 4.2 Theoretische Beschreibung der Raman-Streuung

Quantenmechanisch kann die Wechselwirkung eines Elektrons mit einem elektromagnetischen Feld beschrieben durch das Vektorpotential  $\vec{A}(\vec{r})$  und das statische Potential  $e\phi(r)$ , durch einen Hamilton-Operator  $H$  angegeben werden [Gas96]:

$$H_{eR} = \frac{1}{2m_0} \left[ \vec{p} + \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}) \right]^2 + e\phi(r) \quad (4.6)$$

Dabei ist  $m_0$  die Masse eines Elektrons und  $\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$  der Impulsoperator. Wählt man das Vektorpotential gemäß der Coulomb-Eichung derart, dass  $\vec{\nabla} \cdot \vec{A}(\vec{r}) = 0$  gilt, vereinfacht sich Gleichung 4.6. Darüber hinaus kann für den Fall resonanter Ramanstreuung an magnetischen Anregungen der quadratische Term  $\vec{A}^2(\vec{r})$  vernachlässigt werden [Stu95]. Damit ergibt sich ein vereinfachter Hamilton-Operator:

$$H_{eR} = \frac{e}{m} \vec{A}(\vec{r}) \cdot \vec{p} \quad (4.7)$$

Will man einen gesamten Raman-Streuquerschnitt betrachten, geht man vom Hamiltonoperator des streuenden Körpers im elektromagnetischen Feld aus:

$$H_{ges} = H_0 + H_i + H_R + H_{eR}. \quad (4.8)$$

Dabei soll  $H_0$  alle Anteile des Kristalls beschreiben, die nicht durch Wechselwirkung miteinander beeinflusst sind, wie z.B. die Elektronen an sich oder das Ionengitter sowie deren Anregungen. Der Anteil  $H_i$  soll die Wechselwirkungen der Anregungen untereinander beinhalten, wie z.B. die Elektron-Phonon-Wechselwirkung oder die Austauschwechselwirkung zwischen Ladungsträgern und den spins der magnetischen Ionen ( $\text{Mn}^{2+}$ ).

Mit diesem Hamilton-Operator kann man nun die Amplituden der Ramanstreuung berechnen. Für die Übergangswahrscheinlichkeit  $W_{fi}$  des elektronischen Ausgangszustands  $|i\rangle$  in einen Endzustand  $|f\rangle$  gilt nach [Lou00] mithilfe zeitabhängiger Störungstheorie zweiter Ordnung:

$$W_{fi} = \sum_a \frac{\langle f | H_{eR} | a \rangle \langle a | H_{eR} | i \rangle}{E_a - E_i} \quad (4.9)$$

Man sieht, dass es sich hier um einen indirekten Übergang von  $|i\rangle$  nach  $|f\rangle$  über den Zwischenzustand  $|a\rangle$  handelt. Die Gleichungen, die die Ramanstreuung beschreiben, machen deutlich, dass der Prozess bei geeigneter Wahl des einfallenden Lichts unter resonanten Bedingungen ablaufen kann.

Der Hamiltonoperator  $H_{eR}$  lässt sich aufteilen in zwei Teile, die die Vernichtung und die Erzeugung eines Photons beschreiben:  $H_{eR} = H_{eR}^+ + H_{eR}^-$ .

Mit  $E_a = \hbar\omega_a$  und  $E_i = \hbar\omega_i$ ,  $E_a = \hbar\omega_a + \hbar\omega_L + \hbar\omega_S$  sowie  $\hbar\omega_{ai} = \hbar\omega_a - \hbar\omega_i$  ergibt sich nun für die Übergangsamplitude  $W_{fi}$ :

$$W_{fi} = \sum_a \left( \frac{\langle f|H_{eR}^+|a\rangle\langle a|H_{eR}^-|i\rangle}{\hbar\omega_{ai} - \hbar\omega_L - i\Gamma_a/2} + \frac{\langle f|H_{eR}^-|a\rangle\langle a|H_{eR}^+|i\rangle}{\hbar\omega_{ai} + \hbar\omega_S - i\Gamma_a/2} \right) \quad (4.10)$$

Aufgrund einer endlichen Lebensdauer  $\tau_a$  des Zwischenzustands  $|a\rangle$  ergibt sich eine homogene Linienverbreiterung, die mit  $\Gamma_a = \frac{\hbar}{\tau_a}$  beschrieben wird.

Die Gleichung 4.10 lässt erkennen, dass der erste Term ein Resonanzverhalten zeigen kann, wenn die Anregungsenergie des Prozesses, also die Energie des einfallenden Laserstrahls einem reellen Dipolübergang von  $|i\rangle$  nach  $|a\rangle$  gleich ist.

### 4.3 Besonderheiten der spin-flip-Raman Spektroskopie an semimagnetischen Halbleitern

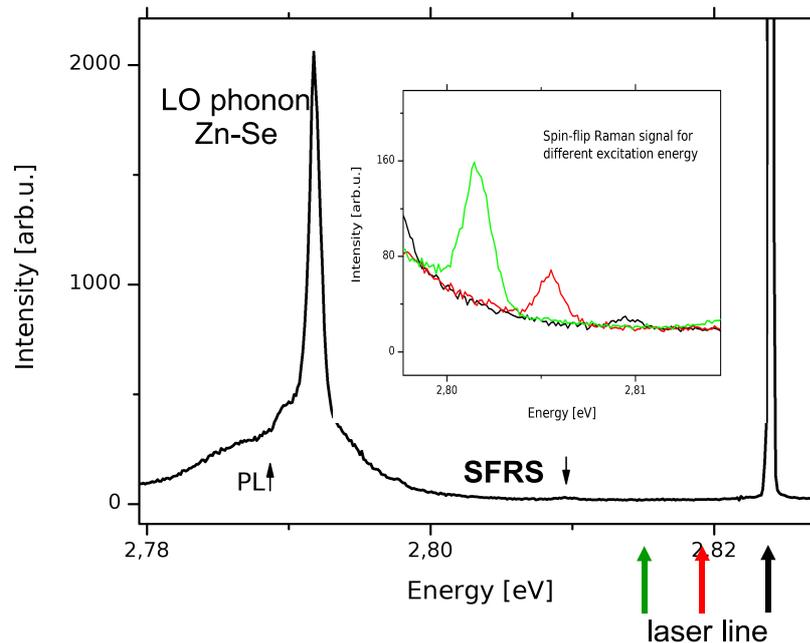
Bei der spin-flip-Raman Spektroskopie nutzt man die spin-Aufspaltung der Energieniveaus von Elektronen und Löchern in einem Magnetfeld. Wählt man die richtige Anregungsenergie für den Elektronenübergang, so kann es zum oben beschriebenen effektiven „Umklapp-Prozess“ des spins der Elektronen oder der Löcher kommen.

Bei semimagnetischen Halbleiterproben, also beispielsweise mit Mangan dotierten Materialien kann auch eine Lichtstreuung an den spins dieser Ionen, hier der  $Mn^{2+}$ -Ionen, erfolgen. Die Elektronen der Bandkanten wechselwirken dabei mit den  $Mn^{2+}$ -Ionen, was sich durch einen Wechselwirkungsoperator beschreiben lässt. Die beiden Bandkantenzustände bilden bei diesem Prozess die Zwischenzustände. Für die Übergangsamplitude ergibt sich nach [Stu95] damit näherungsweise:

$$W_{fi} = \sum_{a,b} \left( \frac{\langle f|H_{eR}^+|b\rangle\langle b|H_{aww}|a\rangle\langle a|H_{eR}^-|i\rangle}{(\hbar\omega_{\beta l} - \hbar\omega_S - i\Gamma_b/2)(\hbar\omega_{\alpha l} - \hbar\omega_L - i\Gamma_a/2)} \right) \quad (4.11)$$

Weitere nichtresonante Terme werden dabei außer Acht gelassen. Da die Raman-Streuung in diesem Fall nicht unter Verwendung eines virtuellen Zustands  $|a\rangle$  sondern mit zwei realen Energieniveaus stattfinden kann, spricht man in diesem Fall von einer Doppelresonanz. Von einer einlaufenden Resonanz spricht man im Fall, dass für die Quantenenergie des einfallenden Laserphotons gilt:  $\hbar\omega_L = \hbar\omega_{\alpha l}$ , von einer auslaufenden, falls für das gestreute Photon gilt:  $\hbar\omega_S = \hbar\omega_{\beta l}$ .

Die jeweiligen Übergänge sind in diesem Fall mit deutlich erhöhter Wahrscheinlichkeit möglich, was zu einer starken Ausprägung des entsprechenden Signals führt. Es lassen sich daher oftmals auch Signale nahe der Laserlinie noch gut beobachten.



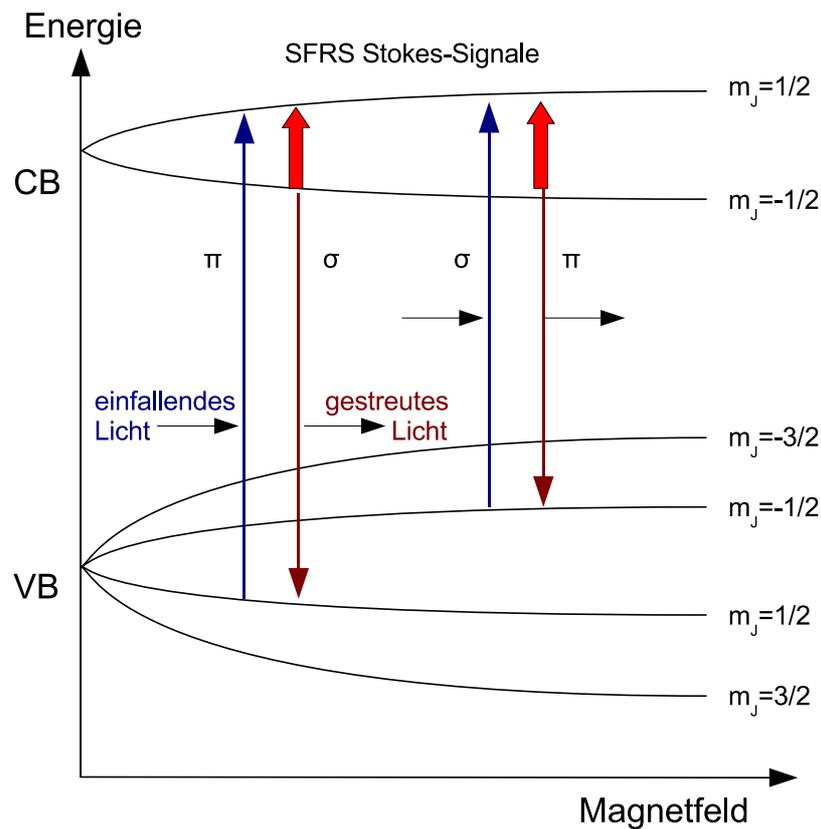
**Abbildung 4.4:** Das Spektrum zeigt neben exzitonischen Signalen einer  $Zn_{(1-x)}Mn_xSe$  - Probe die für das Material charakteristischen Phononen. Darüber hinaus ist ein schwaches spin-flip-Raman Signal erkennbar, das unter resonanter Anregung deutlicher detektierbar wird (inneres Bild). Die farbigen Pfeile zeigen die Energie der jeweils verwendeten Laserlinie.

In der Abbildung 4.4 wird das Spektrum einer  $Zn_{(1-x)}Mn_xSe$  -Probe gezeigt. Es wird deutlich, dass bei der Energie des verwendeten Laserlichts zunächst nur ein schwaches spin-flip-Raman Signal detektierbar ist und im Spektrum die exzitonischen Anteile sowie die materialspezifischen Phononen überwiegen. Mit zunehmender Resonanz kommt es jedoch zu der beschriebenen deutlich erhöhten Wahrscheinlichkeit für einen spin-flip und damit zu einer wesentlich stärkeren Ausprägung des Signals (inneres Bild). Die Energie der jeweiligen Laser-Anregung ist mit den entsprechenden Pfeilen gekennzeichnet. Man beachte, dass die Energie der anregenden Photonen hierbei nur um 9 meV variiert wurde.

### 4.3.1 Darstellung eines spin-flip-Raman Prozesses

Die Abbildung 4.5 zeigt wie ein spin-flip-Raman Prozess erklärt werden kann. Eine Halbleiterprobe befindet sich in einem äußeren Magnetfeld, welches senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der anregenden Laserstrahlung steht (Voigt-Geometrie). Da es sich im Raman-Experiment um Rückstreuung an der Probenoberfläche handelt, liegt das Magnetfeld also

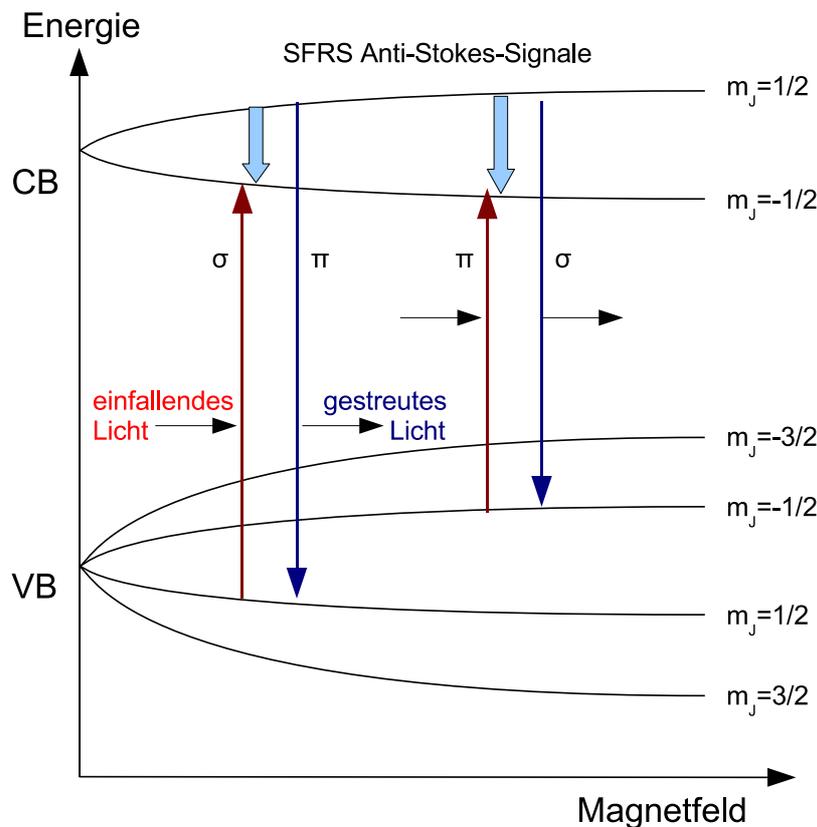
in der Probenebene, das heißt senkrecht zur Wachstumsrichtung. Die Polarisationsrichtung des Lichts kann nun entweder parallel oder senkrecht zum B-Feld zeigen. Diese beiden Fälle werden als  $\pi$ -Polarisation und  $\sigma$ -Polarisation bezeichnet. Im B-Feld sind sowohl das Leitungs- als auch die Valenzbänder in Subbändern mit entgegengesetzten spins aufgespalten.



**Abbildung 4.5:** Visualisierung eines Stokes - spin-flip-Raman Prozesses an einer Halbleiterprobe im Magnetfeld

Im Folgenden soll der Prozess genauer beschrieben werden. Zunächst befindet sich ein Elektron im Leitungsband mit der Quantenzahl  $m_J^C = -\frac{1}{2}$ . Durch eine optische Anregung wird nun ein Elektron unter Absorption eines Laserphotons der Energie  $\hbar\omega_L$  aus dem Valenzband mit der Quantenzahl  $m_J^V = \frac{1}{2}$  in das obere spin-Niveau des Leitungsbands angeregt ( $m_J^C = \frac{1}{2}$ ). Das verwendete Laserlicht ist hierbei linear  $\pi$ -polarisiert, das heißt sein E-Feld ist parallel zur B-Feldrichtung. Gleichzeitig relaxiert ein Elektron des unteren spin-Bandes ( $m_J^C = -\frac{1}{2}$ ) mit dem Loch im Valenzband unter Emission eines Photons mit der Energie  $\hbar\omega_s$ . Das gestreute Licht ist wieder linear polarisiert aber um 90 Grad gedreht ( $\sigma$ -Polarisation), das heißt das E-Feld steht senkrecht zur B-Feldrichtung. Da sich Anfangs- und Endzustand durch den Übergang eines Elektrons von einem spin-Band in das andere unterscheiden, spricht man von spin-flip-Raman Streuung. Ist die Energie des gestreuten

Lichts wie in diesen Fällen kleiner als die des einfallenden Photons, handelt es sich um Stokes-Prozesse. Ist im Leitungsband das obere spin-Band ebenfalls besetzt, ist auch ein Übergang eines Elektrons vom oberen in das untere spin-Band des Leitungsbands möglich. In diesem Fall handelt es sich um Anti-Stokes Prozesse. In Abbildung 4.6 wird dieser Fall dargestellt. Das ausfallende Licht ist daher gegenüber dem einfallenden Laserlicht blauverschoben. Bei zunehmendem äußeren Magnetfeld kommt es zu einer zunehmenden Aufspaltung der spin-Bänder. Bei kleinen Temperaturen wird daher die Besetzung des oberen Bandes abnehmen, so dass die Möglichkeiten für Antistokes-Prozesse weniger werden. Die Signale verlieren daher bei Experimenten mit steigendem Magnetfeld an Intensität.



**Abbildung 4.6:** Visualisierung eines Anti-Stokes-spin-flip-Raman Prozesses an einer Halbleiterprobe im Magnetfeld; Im Gegensatz zu Abbildung 4.5 wird hier ein Elektron vom oberen Subband in das untere übertragen. Das ausfallende Licht ist gegenüber dem einfallenden blauverschoben

Wie in den Darstellungen 4.5 und 4.6 zu erkennen ist, ermöglichen die Sub-Bänder des Valenzbandes jeweils zwei verschiedene Prozesse mit unterschiedlichen Polarisationsbedingungen an den einfallenden Laserstrahl. Beide Übergänge sind beobachtbar und unterscheiden sich je nach Magnetfeld um einige Wellenzahlen hinsichtlich der optimalen Resonanzbedingung. Details zum Resonanzverhalten und zur Streukonfiguration der spin-

flip-Raman spektroskopie an semimagnetischen II-VI-Halbleitern werden zum Beispiel beschrieben in Referenz [Hir93].

### 4.4 Spin-flip-Raman Spektroskopie an semimagnetischen II-VI Halbleiter-Proben

Semimagnetische II-VI Heterostrukturen werden in der Regel durch den Einbau von  $Mn^{2+}$ -Ionen realisiert. Die Ursache für das semimagnetische Verhalten des Materials findet man in der nur zur Hälfte gefüllten äußeren d-Schale von  $Mn^{2+}$ . Die Besetzung dieser d-Schale wurde bereits anhand der Hund'schen Regeln dargelegt.

Die resultierenden „Spins“, die sich durch diese Situation ergeben, führen zur Ausrichtung der Wellenfunktion dieser d-Elektronen im Magnetfeld. Die d-Elektronen wechselwirken zum einen über eine  $dd$ -Austauschwechselwirkung untereinander. Zum anderen wechselwirken sie über eine  $(s, p) - d$ -Austauschwechselwirkung mit den  $s$ - und  $p$ -Elektronen des Kristalls.

Die  $dd$ -Wechselwirkung benachbarter  $Mn^{2+}$ -Ionen führt zur antiparallelen Ausrichtung des spins, und man erhält somit das Phänomen der Anti-ferromagnetischen Kopplung, das heißt der paarweise gegenseitigen magnetischen Neutralisierung der Mn-Ionen. Wie bereits dargelegt wurde, ist dieser Effekt insbesondere bei hohen Mangandotierungen nicht zu vernachlässigen, wenn viele Mn-Ionen benachbart sind und daher antiferromagnetisch koppeln.

Für die optischen und elektrischen Eigenschaften sehr wichtig ist die  $(s, p) - d$  Austauschwechselwirkung der Mangan-Ionen mit den Elektronen des Kristalls, die im Magnetfeld eine „gigantische“ ZEEMAN-Aufspaltung der Bandkanten-Zustände bewirkt. Der Effekt wird vom effektiven Mangangehalt der Probe und vom genauen Wert der Austauschparameter beeinflusst. Die Höhe der Austauschwechselwirkung ist materialspezifisch. Darüber hinaus wird sie beeinflusst von weiteren Parametern, wie zum Beispiel einem vorliegenden Confinement oder der Ladungsträgerkonzentration der entsprechenden Schicht. Im Rahmen dieser Dissertation wurde er für verschiedene Materialien wie zum Beispiel  $Zn_{(1-x)}Mn_xSe$ ,  $Cd_{(1-x)}Mn_xTe$  und verwandte Mischsysteme mit Hilfe der spin-flip-Raman Spektroskopie über die ZEEMAN-Aufspaltung bestimmt.

#### 4.4.1 Spin-flip im Leitungsband

Die Aufspaltung der verschiedenen Subbänder des Leitungsbands in einem äußeren Magnetfeld wird, wie bereits dargelegt, für einen virtuellen spin-flip eines Elektrons verwendet. Aufgrund der magnetischen Dotierung der Proben wird die gewöhnliche Zeeman-

Aufspaltung noch verstärkt. Man kann die Situation durch ein zusätzliches inneres Magnetfeld der Probe beschreiben. Überlagert wird der Effekt zusätzlich durch die gewöhnliche Zeeman-Aufspaltung der verschiedenen spin-Zustände der Elektronen. Im Folgenden soll die Aufspaltung nochmals quantifiziert werden.

Für die energetische Aufspaltung des Leitungsbands in zwei Subbänder ist nach 3.21 der Hamilton-Operator  $H_{s/p-d} = -x \langle S_z \rangle \sigma_z \sum_i J_{s/p-d}(r - R_i)$  relevant. Hieraus lässt sich durch Störungsrechnung ein Energieunterschied der Bänder ableiten (mit 3.19):

$$\Delta E_{CB} = x_{eff} N_0 \alpha \langle S_z \rangle m_s + g_e \mu_B B. \quad (4.12)$$

wobei für  $m_s = \pm \frac{1}{2}$  gilt. Dabei ist  $g_e$  der g-Faktor eines Elektrons im Leitungsband ( $g_e = 2$ ). Der letzte Term stellt die klassische Zeeman-Aufspaltung dar, die für  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Se}$  mit kleinem effektivem Mangangehalt und kleinen Feldstärken des äußeren Magnetfelds vernachlässigt werden kann. Hieraus ergibt sich nun für die Energiedifferenz:

$$\Delta E_{CB}(B) = N_0 \alpha x_{eff} \langle S_z \rangle(B) + g_e \mu_B B \quad (4.13)$$

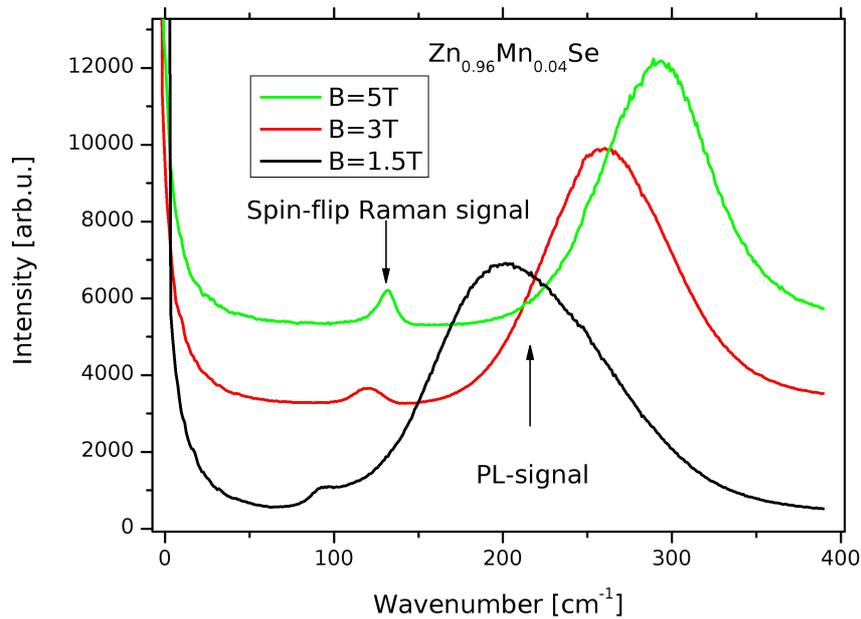
$$= N_0 \alpha x_{eff} \left( 3 \coth \left[ 3 \frac{\mu_B g_{Mn} B}{kT} \right] - \frac{1}{2} \coth \left[ \frac{1}{2} \frac{\mu_B g_{Mn} B}{kT} \right] \right) + g_e \mu_B B \quad (4.14)$$

Die hier dargelegte Aufspaltung der spin-Subbänder im Leitungsband in Abhängigkeit eines äußeren Magnetfelds kann durch die spin-flip-Raman Spektroskopie direkt beobachtet werden. Die ersten experimentellen Nachweise hierzu stammen für (Cd,Mn)Se und (Cd,Mn)Te von [Pet85]

Für eine volumenartige  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Se}$  -Probe mit einem Mangan-Anteil von 4% zeigt die Abbildung 4.7 das spin-flip-Raman Signal eines elektronischen spin-flips im Leitungsband für verschiedene Magnetfeldstärken. Man erkennt, dass bereits bei einer B-Feldstärke von 1,5T eine Energieaufspaltung der spin-Bänder im Leitungsband von über  $80 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden kann. Bei den größeren Magnetfeldstärken verschiebt sich das Signal nochmals zu größeren Wellenzahlen hin, was einer noch größeren Energieaufspaltung entspricht. Trägt man die Raman-Verschiebung des Signals in Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke B auf, so erhält man die charakteristische Brillouin-Funktion.

Anders als jahrelang angenommen erhärtet sich seit einiger Zeit die Vermutung, dass die Austauschkonstanten jedoch nicht, wie hier bislang dargestellt, ausschließlich material-spezifisch sind. Vielmehr konnte in [Mer99] gezeigt werden, dass beispielsweise in Quantentrögen das confinement der Ladungsträger im Leitungsband einen großen Einfluss auf  $N_0 \alpha$  ausübt. Ein Aspekt dieser Arbeit beinhaltet weitere Untersuchungen zu diesem Wechselwirkungsparameter. Dabei wird deutlich werden, dass auch die Konzentration der freien Ladungsträger in volumenartigen Proben die Austauschwechselwirkung beeinflussen.

#### 4.4 Spin-flip-Raman Spektroskopie an semimagnetischen II-VI Halbleiter-Proben 41



**Abbildung 4.7:** Spin-flip-Raman Spektren einer  $Zn_{(1-x)}Mn_xSe$ -Probe bei verschiedenen Magnetfeldstärken. Als Anregung dient ein Laserstrahl mit einer Wellenlänge von etwa 435 nm. Bereits bei kleinen Magnetfeldstärken ist eine Energieaufspaltung der spin-Bänder im Leitungsband von über  $80 \text{ cm}^{-1}$  erkennbar. Mit zunehmendem Magnetfeld verschiebt sich das entsprechende Signal zu höheren Wellenzahlen.

#### 4.4.2 Spin-flip Signale des Valenzbandes

Analog zum Fall eines spin-flips im Leitungsband kann man auch eine spin-Änderung der Löcher im Valenzband betrachten. Für die Aufspaltung im Valenzband gilt:

$$\Delta E_{VB} = \frac{1}{3}x_{eff}N_0\beta\langle S_z \rangle m_j \quad (4.15)$$

mit der effektiven Mangankonzentration der Probe  $x_{eff}$  sowie der den Quantenzahlen  $m_j = \pm\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}$ . Hieraus ergibt sich wiederum aus 3.19:

$$\Delta E_{VB}(B) = N_0\beta x_{eff}\langle S_z \rangle(B) + g_h\mu_B B \quad (4.16)$$

$$= N_0\beta x_{eff}\left(3 \coth\left[3\frac{\mu_B g_{Mn} B}{kT}\right] - \frac{1}{2} \coth\left[\frac{1}{2}\frac{\mu_B g_{Mn} B}{kT}\right]\right) + g_h\mu_B B \quad (4.17)$$

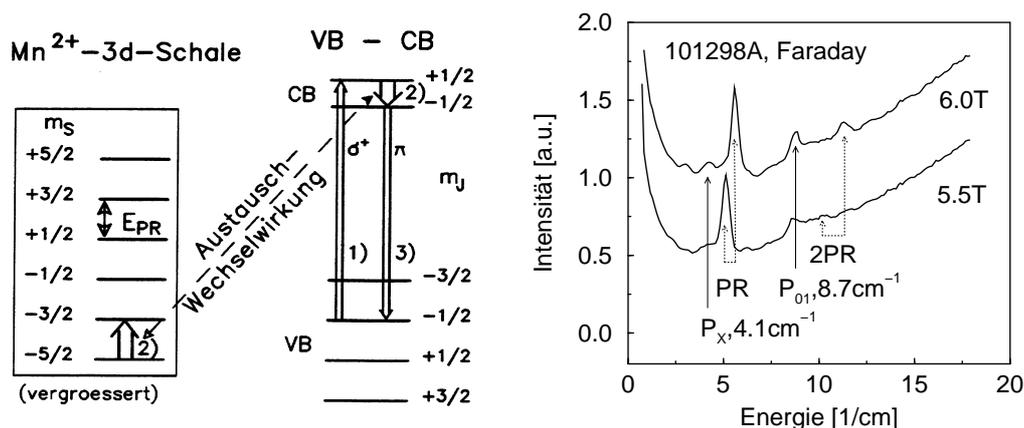
Dabei ist  $g_h$  der g-Faktor der Löcher im Valenzband. Die Lochaufspaltung ist bei vielen Materialien klein. Ein spin-flip Übergang der Löcher wurde daher lange Zeit nur indirekt bei spin-flip Übergängen beider Ladungsträger beobachtet [Sir97]. Durch experimentelle Untersuchungen an ZnSe-basierten Quantentrögen mit einer Lochkonzentration von  $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  mit großen hh-g-Faktoren konnte Keller spin-flip Signale mit einer ausgeprägten und scharfen Resonanz direkt nachweisen [Kel04].

### 4.4.3 Elektronische paramagnetische Resonanz (EPR)

Eine Aufspaltung der Energieniveaus von  $Mn^{2+}$ -Ionen erhält man durch Kombination der einzelnen spins der fünf äußeren Elektronen. Nach den Hund'schen-Regeln zeichnet sich der energetisch niedrigste Zustand durch parallele Elektronenspins aus. Es gilt also  $S = \frac{5}{2}$ . Dieser Zustand ist 6-Fach entartet:  $S_z \in -\frac{5}{2}, -\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$ . Eine kleine Energieänderung ergibt sich noch aus der spin-Bahn-Wechselwirkung der Elektronen. Es lässt sich allerdings zeigen, dass diese sehr klein ist und vernachlässigt werden kann [Kel99a]. Die Aufspaltung ist mit der Raman-Spektroskopie direkt messbar und wird Elektronische-Paramagnetische-Resonanz (EPR bzw. PR oder PMR) genannt.

Beschrieben werden kann diese Paramagnetische Resonanz nach [Stu95] durch einen dreistufigen Prozess: die Kopplung des Mn-internen spin-Übergangs an das äußere Lichtfeld erfolgt über das Elektronensystem. Zunächst wird ein Elektron aus dem  $m_J = -\frac{1}{2}$ -Valenzband in das  $m_J = +\frac{1}{2}$  Leitungsband überführt. Es folgt ein spin-flip der Mn-3d-Schale mit einer Veränderung  $\Delta m_s = -1$  und ein spin-flip des Leitungsbandelektrons mit  $\Delta m_s = -1$  aufgrund der s/p-d-Austauschwechselwirkung. Gleichzeitig rekombiniert ein Elektron vom Leitungsband ( $m_J = -\frac{1}{2}$ ) mit einem Loch im Valenzband ( $m_J = -\frac{1}{2}$ ). Es erfolgt also gleichzeitig eine spin-Anregung des Mangan-Systems um die Energie  $E = g\mu_B B$  und ein spin-flip eines Leitungsbandelektrons. Die Abbildung 4.8 veranschaulicht die beschriebenen Übergänge. Wie bereits dargelegt stellt der elektronische spin-flip bei diesem Prozess eine Zwischenstufe dar. Er liefert reale Zustände, so dass ein doppelt resonantes Verhalten zu deutlich überhöhten Signalen der Mn-Flips führt. Für die Energiebilanz des Vorgangs ist nicht der elektronische spin-flip, sondern nur der Mn-interne Übergang relevant.

Neben der einfachen Anregung des Mn-Systems kann es auch zu mehrfachen Anregung kommen. Die daher resultierenden Signale werden 2EPR bzw. 2PMR genannt. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Quantentrogstrukturen sind PMR- und 2PMR-Signale deutlich detektiert worden.



**Abbildung 4.8:** Links: Schematische Darstellung des Raman-Prozesses für PR-Übergänge (Quelle: [Stu95]). Analog zum spin-flip Prozess an freien Ladungsträgern setzt sich dieser Streumechanismus aus zwei Dipol-Übergängen und einem Austausch-Prozess zusammen. Im Rahmen der Auswahlregeln sind Übergänge bis  $\Delta m_z = \pm 2$  zu erwarten. Rechts: An einer  $Mn^{2+}$ -haltigen Probe gemessene Raman-Übergänge.

## 4.5 Bewertung der Methode

Die spin-flip-Raman Spektroskopie zeichnet sich durch einige besondere Vorzüge aus:

Die Überhöhung der Resonanzen bewirkt, dass auch Signale aus sehr dünnen Schichten zu beobachten sind. Strukturen in der Größenordnung weniger Nanometer zu untersuchen ist durchaus möglich. Die Methode ist daher insbesondere für die Untersuchung von Quantentrögen interessant. Durch Resonanzabstimmung kann man einerseits die Signale der extrem dünnen Tröge detektieren, andererseits aber auch die Barrierenschichten analysieren.

Im Gegensatz zur Photolumineszenz ist die spin-flip-Raman Spektroskopie geeignet, einzelne Schichten eines Schichtsystems gesondert zu analysieren, da spezifische Resonanzbedingungen meistens nur für die jeweilige Schicht erfüllt sind. Man kann somit zwischen verschiedenen Materialien und verschiedenen Trogbreiten eines Materials in einer Probe unterschiedliche Signale untersuchen. Bereits kleine Veränderungen in der Dotierung einer Schicht können beispielsweise zu einem deutlich unterschiedlichen Resonanzverhalten führen. Die spin-flip-Raman Spektroskopie bietet die Chance, derartige Variationen zu analysieren oder die Schichten separat zu untersuchen.

Die sehr ausgeprägte Resonanz der spin-flip-Raman Streuung (Effizienz) ermöglicht es, den g-Faktor selektiv für bestimmte Teilsysteme des Probenmaterials zu bestimmen. Auf diese Weise wurde zum Beispiel der g-Faktor von donator-gebundenen Elektronen in n-dotiertem (Zn,Cd)Se bestimmt, indem die Anregungswellenlänge in Resonanz mit dem donatorgebundenen Exziton eingestellt wurde [Kar00].

Eine noch genauere Analyse der g-Faktoren wird durch eine Weiterentwicklung der spin-flip-Raman Spektroskopie ermöglicht: die kohärente spin-flip-Raman Spektroskopie. Hierfür wird die Probe zusätzlich durch Mikrowellen angeregt. Durch die mikrowellenbasierte Heterodyntechnik wird eine Genauigkeit bei der Bestimmung der g-Faktoren von bis zu  $10^{-4}$  ermöglicht [Bin02a].

Ebenso interessant an der Methode ist ihr Potential, aus der Resonanz der spin-flip Signale Aussagen über die entsprechenden Energieniveaus der entsprechenden Probe zu machen. Bei der Untersuchung von Bandstrukturen einzelner Proben besteht damit eine gute Ergänzung zur Photolumineszenz. Besonders hervorzuheben ist, dass bei der spin-flip-Raman Spektroskopie Valenzband und Leitungsband getrennt voneinander untersucht werden können. Gründe hierfür sind wiederum unterschiedliche Resonanzbedingungen für die Übergänge. Zudem lassen sich die jeweiligen Signale nur unter bestimmten Bedingungen hinsichtlich der Polarisierung des einfallenden und des beobachtbaren Lichts detektieren. Bei anderen Methoden wie beispielsweise der Photolumineszenz beobachtet man hingegen eine Kombination aus Valenz- und Leitungsbandverhalten.

# Kapitel 5

## Untersuchungen an (Zn,Mn)Se-Quantentrögen

Im Zentrum dieses Kapitels sollen Untersuchungen an semimagnetischen Quantentrögen stehen. Die hier analysierten Proben enthalten Quantentröge mit Trogbreiten zwischen 50 Å und 150 Å. Verschiedene n-Dotierungen unterscheiden die Proben voneinander. Sie zeigen insbesondere im Hinblick auf Resonanzen und Linienformen des spin-flip-Raman Signals unterschiedliches Verhalten. Als interessant erweisen sich ferner kleine Inhomogenitäten im Mangananteil, die ebenfalls einen Einfluss auf die Halbwertsbreiten des Signals ausüben.

### 5.1 Aufbau der Proben

Die untersuchten II-VI Halbleiterschichtsysteme sind mit Molekularstrahlepitaxie auf ein GaAs Substrat aufgewachsen worden. Die Abbildung 5.1 stellt den schematischen Aufbau einer exemplarischen Probe dar. Als erste Barriere folgt eine (Zn,Be)Se Schicht auf das Substrat, mit einem Beryllium-Gehalt von 8 %. Hierdurch ergibt sich eine Energielücke  $E_0^b$ , die deutlich über 3 eV liegt. Darüber hinaus dient die Beimischung von Be auch der Reduzierung der Gitterkonstanten. Das Missverhältnis beträgt für ZnSe im Bezug auf GaAs etwa folgenden Wert:  $\frac{\Delta a}{a} = 0,25\%$ . Für einen 8%-igen Be-Anteil ergibt sich ein Missverhältnis  $\frac{\Delta a}{a} = 0,73\%$

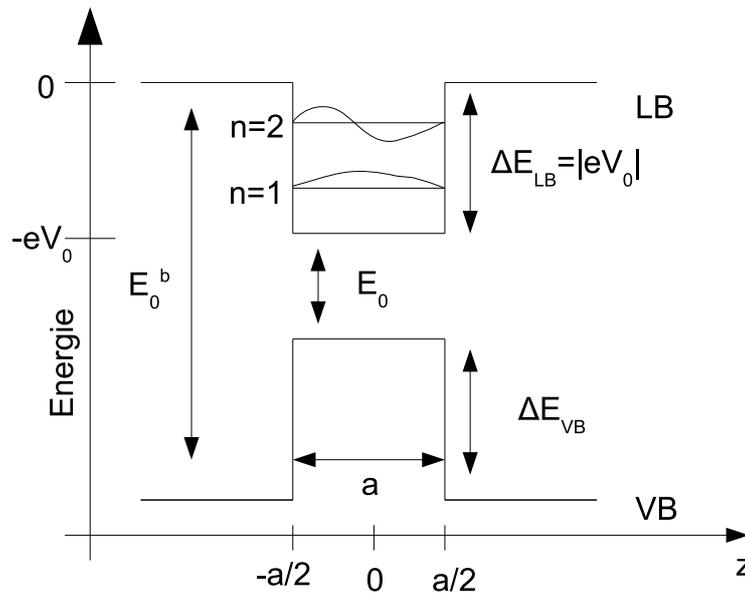
Es folgt eine weitere Be-haltige ZnSe-Schicht mit einer etwas geringeren Be-Konzentration von etwa 6 %. Die Energielücke liegt in diesem Fall knapp unter 3 eV. Die Dicke von 100 nm soll ein Tunneln von Ladungsträgern durch die Barriere verhindern und gleichzeitig Gitterfehler des Substrats weitgehend von der eigentlich zu untersuchenden Schicht fernhalten. Anschließend folgt ein Quantentrog mit einer Trogbreite von 15 nm. Bei die-

ser Schicht handelt es sich um (Zn,Mn)Se mit einem Mangan-Anteil von etwa 0,8 %. Die Mn-Ionen können somit in sehr guter Näherung als nicht wechselwirkend betrachtet werden. Die Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband liegt in diesem Fall bei etwa 2.8 eV. Die abschließende Barriere bildet wiederum (Zn,Be)Se mit einem Be Anteil von ebenfalls 6%, so dass sich insgesamt eine symmetrische Situation im Hinblick auf den Bandverlauf von Valenzband und Leitungsband ergibt. Diese Schicht ist nur 10 nm dick. Hierdurch können freie Ladungsträger aus der darauf folgenden modulationsdotierten Schicht (n-Dotierung) leicht in den Quantentrog gelangen, so dass sich hier ein quasi 2-dimensionales Elektronengas bilden kann. Den Abschluss der Probe bilden elektronisch undotierte (Zn,Be)Se-Schichten mit 6% bzw. 8% Be-Anteil, mit Dicken von 10 nm und 30 nm.

$\text{Zn}_{0.92}\text{Be}_{0.08}\text{Se}$	30nm
$\text{Zn}_{0.94}\text{Be}_{0.06}\text{Se}$	10nm
I-doped $\text{Zn}_{0.94}\text{Be}_{0.06}\text{Se}$	10nm
$\text{Zn}_{0.94}\text{Be}_{0.06}\text{Se}$	10nm
$\text{Zn}_{0.992}\text{Mn}_{0.008}\text{Se}$	5-15nm
$\text{Zn}_{0.94}\text{Be}_{0.06}\text{Se}$	100nm
$\text{Zn}_{0.92}\text{Be}_{0.08}\text{Se}$	30nm
GaAs-Substrat	

**Abbildung 5.1:** Probenaufbau: GaAs-Substrat; erste Buffer-Schicht: (Zn,Be)Se mit 8% Be und einer Dicke von 30 nm gefolgt von einem zweiten Buffer (Zn,Be)Se mit 6% Be und einer Dicke von 100 nm. Anschließend folgt der  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Se}$ -Quantentrog mit einer Breite zwischen 5 und 15 nm. Die folgende (Zn,Be)Se Barriere hat wiederum 6 % Be-Gehalt und eine Dicke von 10 nm ehe eine modulationsdotierte 10 nm dicke Schicht folgt. Den Abschluss bilden eine 10 nm dicke (Zn,Be)Se Schicht mit 6 % Be gefolgt von einer Barrierschicht mit 8 % Be-Anteil. Die einzelnen Proben entscheiden sich hinsichtlich der n-Dotierung, die in folgendem Bereich liegt:  $10^9 \text{ cm}^{-2} < n < 3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ .

Der Bandkantenverlauf eines derartigen Quantentrops ist in der Abbildung 5.2 dargestellt. Bei dieser Bandstruktur handelt sich um eine Typ I Struktur, das heißt die Bandlücke ist räumlich direkt und sowohl Elektronen wie Löcher sind im eigentlichen Trog lokalisiert. Die Trogbreite ist dabei mit  $a$  beschrieben. Die Tiefe des Quantentrops ergibt sich aus einem Leitungsband- bzw. Valenzbandoffset [Kö99]. Sie sei mit  $-eV_0$  bezeichnet. Spezifisch für den Quantentrog ist eine Quantisierung der Energie der Ladungsträger. Da Übergänge im Leitungsband Gegenstand der experimentellen spin-flip-Raman Messungen sind, soll auf die Wellenfunktion der Elektronen im Quantentrog näher eingegangen werden.



**Abbildung 5.2:** Schematische Darstellung eines Quantentrogs. Die Trogtiefe sei  $V_0$ , die Breite  $a$ . Aus dem "Confinement" ergibt sich eine Quantisierung der Energien im Leitungsband. Die ersten beiden Energieniveaus sind dabei exemplarisch eingezeichnet.

Die Wellenfunktion der Elektronen kann in zwei zeitunabhängige Funktionen separiert werden. Ein Teil beschreibt dabei die  $x$ - und  $y$ -Komponenten ein anderer beinhaltet die  $z$ -Komponente:

$$\Psi_{electron}(r) = \Phi(x, y) \cdot \chi(z) \quad (5.1)$$

Die Funktion der  $z$ -Komponente muss die diesem Potentialverlauf entsprechende Schrödingergleichung erfüllen:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2} \frac{1}{m_z^*} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + eV(z) \right) \chi_i(z) = E_i \chi_i(z) \quad (5.2)$$

Für Elektronen mit Energien, die unterhalb der Barriere des Quantentrogs liegen, führt die Schrödingergleichung durch Anwendung von Stetigkeitsbedingungen auf gerade (sinusförmige) und ungerade (cosinusförmige) Lösungen für die Wellenfunktion. Die Energien der entsprechenden Elektronen müssen quantisiert sein. Für die Wellenvektoren  $k$  ergibt sich die Quantisierung bei endlichen Topfhöhen:

$$k_n \leq \frac{n\pi}{a} \quad (5.3)$$

Aus dem Zusammenhang zwischen dem zugehörigen Wellenvektor und der Energie der Elektronen

$$\epsilon = \left( \frac{\hbar^2}{2m^*} \right) k^2 \quad (5.4)$$

und den möglichen Werten für  $k$  erhält man folgende Energieniveaus für die Elektronen:

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2m^* a^2} - V_0 \quad (5.5)$$

Hierbei beschreibt  $m^*$  die effektive Masse der Elektronen. Sie ergibt sich aus der Abhängigkeit der Energie  $\epsilon$  von  $k$  und kann beschrieben werden mit:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 \epsilon}{dk^2} \quad (5.6)$$

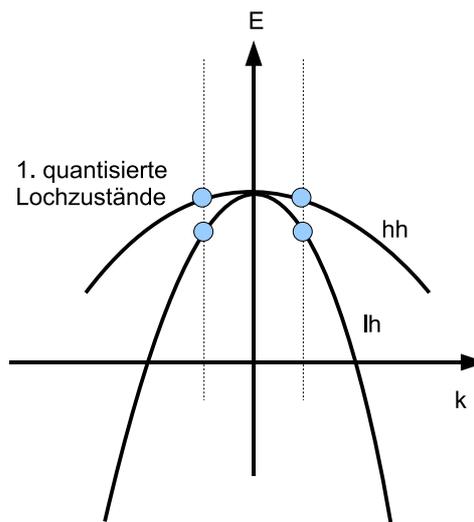
Komplexer stellt sich die Situation im Fall von Löchern im Valenzband dar. Ein Potential, wie es im Fall eines Quantentrogs vorliegt, führt zu einer Aufspaltung zwischen leichten und schweren Löchern. Bereits für die ersten quantisierten Zustände ( $k_n \neq 0$ ) ist eine Aufspaltung der Energien zwischen den verschiedenen Lochzuständen gegeben.

Bei Volumenproben sind beide Zustände hingegen noch entartet. Für Werte  $k \neq 0$  kann je nach Potential des Trogs auch eine Mischung der Schwerloch- und Leichtlochzustände feststellbar sein.

## 5.2 Spin-flip-Raman Spektrum einer n-dotierten $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Se}$ -Probe mit Quantentrog

Als erstes soll das Spektrum einer  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Se}$  -Probe analysiert werden, mit einer mittleren elektronischen n-Dotierung und einem Quantentrog mit einer Breite von 15 nm. Im linken Teil der Abbildung 5.4 ist dabei das Spektrum dargestellt, rechts davon ist die Auswertung für verschiedene äußere Magnetfelder abgebildet.

Die Anregungsenergie des einfallenden Laserlichts liegt im Spektrum bei 2.8045 eV. Exemplarisch wurde in diesem Spektrum auch Rayleigh-gestreutes Laserlicht mit aufgenommen. Da die Intensität dieses Lichts in der Regel die Intensitäten der zu untersuchenden spin-flip-Raman Signale um ein Vielfaches übertrifft, ist es nicht möglich, beides sinn-



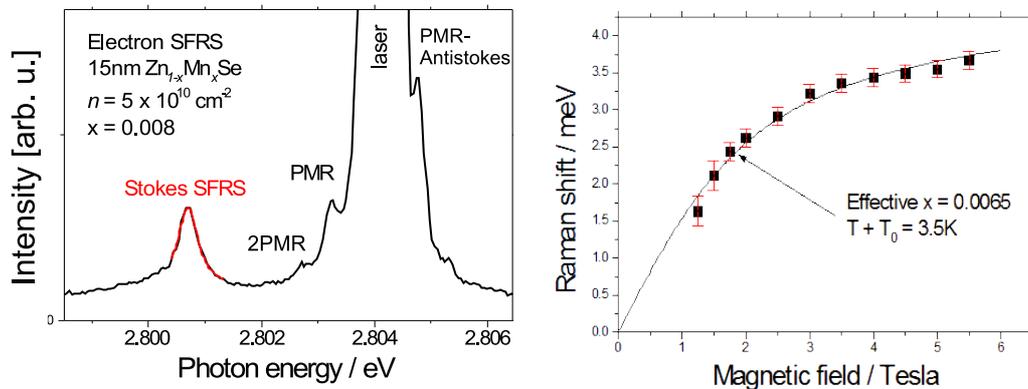
**Abbildung 5.3:** Aufgrund unterschiedlicher effektiver Massen kommt es im Valenzband zu einer Aufspaltung zwischen Leichtlochzuständen und Schwerlochzuständen. In einem Quantentrog sind leichte Löcher und schwere Löcher separiert ( $\epsilon_{hh} \neq \epsilon_{lh}$ ). Bei Volumenproben ist  $k=0$  möglich, so dass hier eine Entartung vorliegen kann.

voll zusammen aufzunehmen. Eine Sättigung im Bereich der Laserenergie ist daher für die Auswertung eines Spektrums vertretbar. Zur Bestimmung der Energie des einfallenden Laserlichts ist es in diesem Fall notwendig, durch geeignete Graufilter oder kürzere Integrationszeiten, ein Spektrum der Laserlinie (Rayleigh-Streuung) aufzunehmen, welches keine Sättigung zeigt. Für die Untersuchungen in dieser Arbeit wurden daher oftmals zwei Spektren direkt hintereinander aufgenommen.

In den Flanken der Laserlinie sind zwei weitere kleine Signale erkennbar. Hier handelt es sich um ein PR-Signal (paramagnetische Resonanz) der einzelnen Mn-Atome, wie es in 4.4.3 beschrieben wurde. Neben den Stokes-Signalen enthält das Spektrum auch Antistokes-Übergänge. Diese PMR-Signale können mit dem für Mn typischen g-Faktor ( $g_{Mn} = 2$ ) beschrieben werden.

Bei deutlich niedrigeren Energien um etwa 2.801 eV ist ein spin-flip-Raman Signal (Stokes) zu beobachten. Durch ein äußeres anliegendes B-Feld in Höhe von 6T resultiert eine Aufspaltung der Leitungsband-Niveaus, die durch dieses spin-flip-Raman Signal direkt bestimmt werden kann. Sie beträgt etwa 3,5 meV.

Im rechten Teil der Abbildung 5.4 wird die Auswertung für unterschiedliche B-Felder gezeigt. Für jedes Spektrum wurde dabei der Raman Shift (= Stokes-Verschiebung) bestimmt als energetische Differenz zwischen der Position des spin-flip-Raman Signals und der Lage der Laserlinie. Dieser Differenzwert wird in Abhängigkeit vom anliegenden äu-



**Abbildung 5.4:** In der linken Abbildung ist das Spektrum einer Probe mit einem 15nm breiten Quantentrog bei  $T=1.6$  K dargestellt. Die Probe enthält nominell 0.8% Mangan und eine elektronische n-Dotierung in Höhe von  $n = 5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . Erkennbar sind sowohl das spin-flip-Raman Signal der Elektronen im Quantentrog sowie paramagnetische Resonanzen der Mn-Ionen in den Flanken der Laserlinie. Im rechten Teil der Abbildung sind die Positionen der elektronischen spin-flip Signale in Abhängigkeit von der Stärke des angelegten äußeren Magnetfelds in Voigt-Geometrie dargestellt. Die durchgezogene Linie stellt einen Fit mit einer Brillouin-Funktion dar. Der damit ermittelte Mn-Gehalt ist  $x_{eff} \approx 0.65\%$ , die Temperatur  $T + T_0 = 3.5$  K.

berem Magnetfeld aufgetragen. Es zeigt sich, dass die Messwerte durch eine Brillouin-Funktion, wie bereits dargestellt, gefittet werden können. Durch den gewählten Fit kann die effektive Mn-Konzentration  $x_{eff}$  sowie die effektive Temperatur  $T + T_0$  der beteiligten Elektronen bestimmt werden. Für die gewählte Probe ergibt sich ein Mangan-Gehalt von etwa  $x_{eff} \approx 0.0065$ . Dieser liegt deutlich unter der nominellen Mn-Dotierung:  $x = 0.008$ . Durch die bereits beschriebene antiferromagnetische Kopplung benachbarter Mn-Atome ist der zu beobachtende Mn-Gehalt tendenziell niedriger als der tatsächliche Gehalt in der Probe. Bei einer derart niedrigen Mn-Konzentration kann man jedoch nur von extrem wenigen benachbarten Mn-Atomen ausgehen. Möglicherweise zeigt sich in diesem Fall, dass hier nicht der Mn-Gehalt als freier Parameter in die gewählten Fits eingehen sollte, sondern vielmehr bereits eine Abweichung der Austauschkonstanten  $N_0\alpha$  vom bekannten Literaturwert für volumenartige Materialien ( $N_0\alpha = 260$  meV) vorliegt. Wie eine Reduzierung dieser Konstante erklärbar ist, soll im Kapitel 6.6 näher beschrieben werden.

## 5.3 Die Linienbreite des spin-flip-Raman Signals für 2D-Zn<sub>(1-x)</sub>Mn<sub>x</sub>Se -Proben

Für die Untersuchungen wurden Zn<sub>(1-x)</sub>Mn<sub>x</sub>Se -Proben verwendet, die sich durch unterschiedliche Modulationsdotierungen und damit durch die Ladungsträgerkonzentrationen im Quantentrog unterscheiden. Eine Probe mit einer mittleren Ladungsträgerkonzentration wurde im vorigen Abschnitt bereits näher beschrieben und ein Spektrum genauer analysiert. Im Fokus des Interesses stehen nun Abhängigkeiten des spin-flip-Raman Signals im Leitungsband von der n-Dotierungskonzentration der Probe. Für eine nominell undotierte Probe wurde die Ladungsträgerkonzentration mit  $n = 1 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$  bestimmt. Weitere Untersuchungen wurden mit der mäßig dotierten Probe mit einer Ladungsträgerkonzentration von  $n = 5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  durchgeführt. Abschließend wurde eine hochdotierte Probe mit  $n = 3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  vermessen. Der Mangananteil beträgt nominell in allen drei Proben 0,8%.

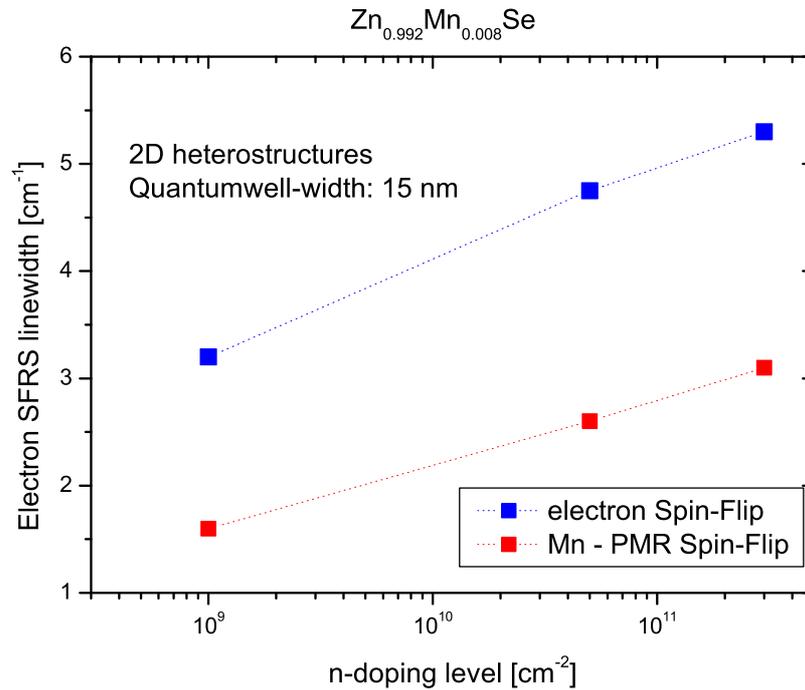
Neben dem spin-flip im Leitungsband kann für alle Proben auch ein PMR-Signal beobachtet werden. Bei einer festen Magnetfeldstärke von 6T wurden die Halbwertsbreiten der Signale untersucht. Die Abbildung 5.5 zeigt die Linienbreiten in Abhängigkeit von der Elektronenkonzentration.

Auffällig an den Spektren ist eine deutliche Zunahme der Signalbreiten mit zunehmender n-Dotierung. Dieses Verhalten ist dabei sowohl für den spin-flip im Leitungsband wie für die Paramagnetische Resonanz, also die internen Mangan-Übergänge beobachtbar.

Die Linienbreite eines SFR-Signals ist nach [Die91] für volumenartige Proben indirekt proportional zur spin-Relaxationszeit, also der Zeit, nach der die Elektronen im energetisch höher liegenden spin-Subband in das energetisch niedriger liegende relaxiert sind. Dies betrifft die homogene Verbreiterung des Signals, im Gegensatz zu den im nächsten Abschnitt dargelegten Einflüssen von Inhomogenitäten. Der Zusammenhang kann, wenn auch nicht explizit dargelegt, auch für spin-Relaxationszeiten in Quantentrogstrukturen angenommen werden. Zur tieferen Analyse des Phänomens wurden Untersuchungen an verschiedenen n-dotierten, volumenartigen Zn<sub>(1-x)</sub>Mn<sub>x</sub>Se -Proben durchgeführt. Diese werden in dem nächsten Kapitel diskutiert.

## 5.4 Inhomogene Verbreiterungen von spin-flip-Raman Signalen im Leitungsband

Neben homogenen Anteilen der Linienbreite des spin-flip-Raman Signals im Leitungsband kann im Folgenden gezeigt werden, dass auch bei geringen Mangan-Konzentrationen Inhomogenitäten in der Mn-Dotierung der Probe deutlichen Einfluss auf die Spektren haben.



**Abbildung 5.5:** In der oberen Kurve (blau) ist die Linienbreite des elektron-spin-flip Signals verschiedener  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Se}$  heterostruktur-Proben mit Quantentrögen von 15 nm Breite dargestellt. Die Proben sind unterschiedlich n-dotiert, so dass die Ladungsträgerkonzentration zwischen  $1 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$  und  $3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  variiert. Unten (rot) ist die Linienbreite der  $\text{Mn}^{2+}$ -PMR Übergänge dargestellt, die ebenfalls mit zunehmender n-Dotierung zunimmt.

Zur genaueren Untersuchung wurde die bereits in Abbildung 5.4 gezeigte Probe mit einer n-Dotierung von  $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  und einem nominellen Mangangehalt von 0,8% verwendet.

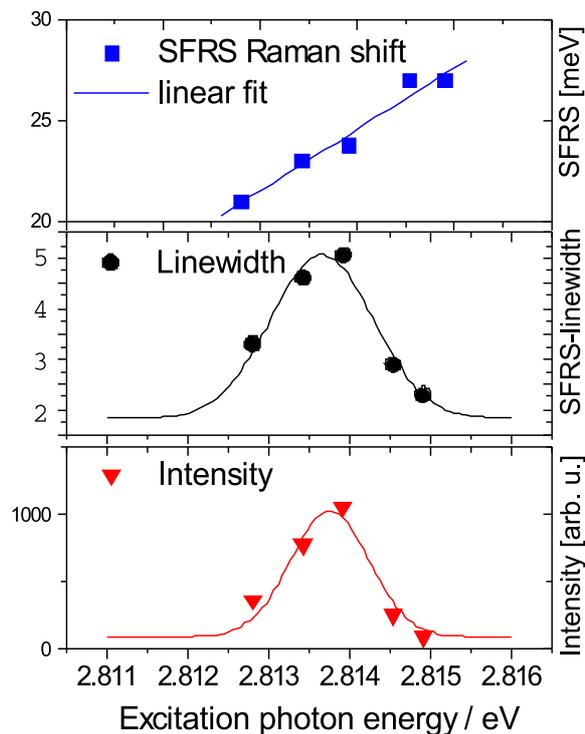
Unter einem anliegenden äußeren Magnetfeld von 2.5T in Voigt-Geometrie wurde für die Serie von Spektren die Anregungswellenlänge des einfallenden Laserlichts zwischen 2.8127 eV und 2.8150 eV variiert. Insgesamt wurden hierbei im sehr kleinen Energiebereich von 2,3 meV fünf unterschiedliche Anregungsenergien gewählt. Für die äußere Proben temperatur wurden 1.6K, für die Laserleistung 10 mW gewählt, die für alle Messungen konstant gehalten wurden.

In der ersten Analyse der Spektren ist auffällig, dass die Raman-Verschiebung des spin-flip Signals deutlich von der Anregungsenergie des Lasers abhängt. Legt man ein klassisches Verständnis des spin-flip Übergangs einer semimagnetischen Probe zugrunde, ist auch bei einer Veränderung der Anregungsenergie für ein festes Magnetfeld eine konstante Raman-Verschiebung zu erwarten. Auch in die Gleichung 4.14 geht die Laserenergie in

## 5.4 Inhomogene Verbreiterungen von spin-flip-Raman Signalen im Leitungsband 53

keiner Weise ein.

In der Abbildung 5.6 ist im oberen Bildteil jedoch eine Zunahme der Raman-Verschiebung des spin-flip-Raman Signals mit größer werdender Laserenergie erkennbar. Die blauen Quadrate zeigen die gemessenen Werte. Es kommt dabei zwischen der niedrigsten Anregungsenergie und der höchsten zu einer Zunahme der Raman-Verschiebung und damit zu einer größeren Aufspaltung der spin-Subbänder um 25%. Die durchgezogene Linie macht deutlich, dass die experimentell gewonnenen Werte durch eine lineare Zunahme angenähert werden können.



**Abbildung 5.6:** Die Abhängigkeit des spin-flip-Raman Signals im Leitungsband von der Anregungsenergie des verwendeten Laserlichts. Oben (blau) ist die Position des Signals relativ zur gemessenen Laserlinie, also die Raman-Verschiebung in meV dargestellt. Die durchgezogene Linie stellt einen linearen Fit dar. Im mittleren Bildteil (schwarz) ist die Linienbreite des spin-flip Signals in Abhängigkeit der Anregungsenergie aufgetragen. Die Linie stellt einen Gauss-Fit dar. Im unteren Bildteil (rot) wird die Intensität des spin-flips dargestellt. Auch hier können die Messwerte durch einen Gauss-Fit angenähert werden. Die Messungen zeigen, dass in der Probe Inhomogenitäten bezüglich der Mangankonzentration vorliegen.

Im mittleren Teil der Abbildung 5.6 ist mit den schwarzen Punkten die Linienbreite des spin-flip-Raman Signals für die verschiedenen Laserenergien aufgetragen. Mit zunehmender Anregungsenergie ist deutlich zu sehen, dass die Signallinienbreite zunächst zunimmt,

um anschließend wieder abzufallen. Mit der durchgezogenen schwarzen Linie wird eine Gauss-Verteilung dargestellt. Bei etwa 2.8135 eV gibt es ein Maximum in der Linienbreite.

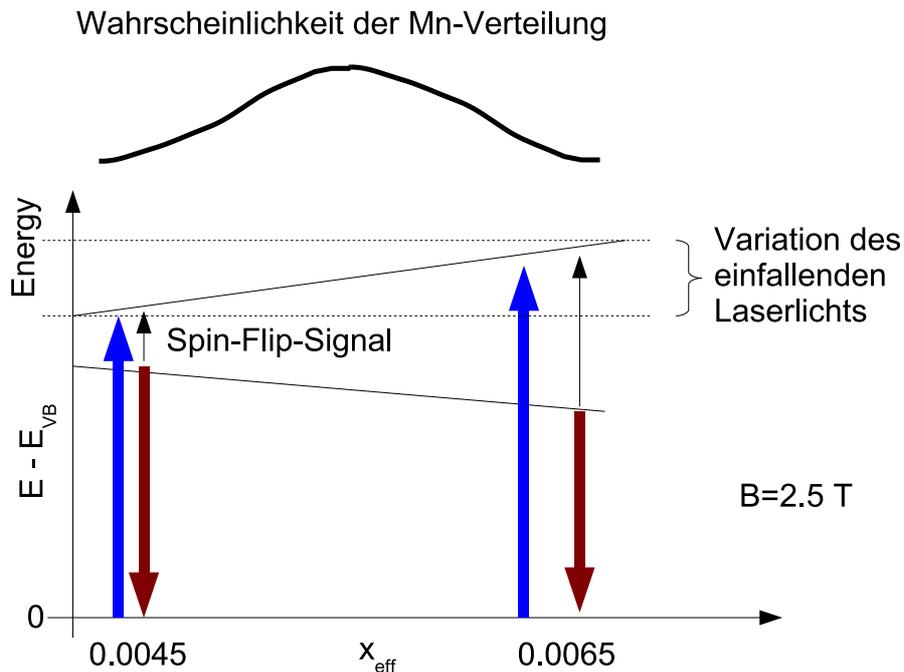
Im unteren Teil der Darstellung ist die Intensität des elektronischen spin-flip Signals ebenfalls in Abhängigkeit der Laserenergie gezeigt. Die roten Dreiecke symbolisieren die Messwerte. Man erkennt auch hier zunächst eine deutliche Zunahme der Intensität mit zunehmender Energie der Photonen und nach einem Maximum ebenfalls bei etwa 2.8135 eV eine ebenso deutliche Abnahme der Signalhöhe. Durch die durchgezogene Linie wird wiederum ein Fit mit einer Gauss-Funktion dargestellt.

Die Abbildungen zeigen also, dass sowohl in der Position des spin-flip-Raman Signals wie in dessen Linienbreite und Intensität eine Abhängigkeit von der Energie des einfallenden Laserlichts besteht. Erklärt werden können die Variationen durch mikroskopische Inhomogenitäten in der Mangankonzentration der Probe. Der Laserfokus hat typischerweise einen Durchmesser von etwa 50 bis 100  $\mu\text{m}$ . Innerhalb dieser Fläche auf der Probe, welche durch das Detektionssystem und die entsprechende Optik Einfluss auf die Aufnahme des Spektrums hat, gibt es demnach Bereiche mit unterschiedlichem effektiven Mangangehalt. Dieser Unterschied könnte sich entweder durch tatsächliche Unterschiede der Konzentration, also gehäuftes Manganvorkommen in bestimmten Volumina oder durch größere paramagnetische Kopplung benachbarter Manganatome in einzelnen Bereichen ergeben. Die Auswertung der Verschiebung des spin-flip-Raman Signals ergibt, dass dieser effektive Mangangehalt  $x_{eff}$  zwischen 0.0045 und 0.006 variiert. Bereiche niedriger Mangankonzentration ergeben folglich eine kleinere Verschiebung des Raman-Signals, solche mit größerem Mn-Gehalt eine größere Verschiebung.

Die Abbildung 5.7 veranschaulicht die vorliegende Situation. Durch die Variation des Laserlichts sind optimale Resonanzbedingungen für die unterschiedlichen Mn-Gehalte gegeben. Im Fall kleiner Energien werden Gebiete mit geringer Mn-Konzentration resonant angeregt und ergeben das spin-flip-Raman Signal. Da statistisch diese Gebiete weniger häufig gegeben sind, ist die Intensität des Signals klein. Im Bereich optimaler Resonanz der Probe werden die Bereiche mit dem statistisch am häufigsten vertretenen Mn-Gehalt resonant angeregt. Diese ergeben das Signal mit der höchsten Intensität. Da auch noch ein etwas geringerer und etwas höherer Mn-Anteil mit im angeregten Bereich liegt, ist in diesem Fall auch die Linienbreite des spin-flip-Raman Signals am größten. Im hochenergetischen Bereich der Anregung gibt es wiederum nur wenige Gebiete mit einer hohen Mn-Konzentration, die zwar die größte Raman-Verschiebung ergeben, aber wieder nur ein Signal mit kleiner Intensität und kleiner Linienbreite.

Alle Messungen sind Aufnahmen bei einem konstanten äußeren B-Feld von 2.5T. Die Laserleistung wurde ebenfalls nicht variiert.

Interessant ist in diesem Zusammenhang auch die Untersuchung der Linienbreite des Signals in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld. Im Fall der maximalen Intensität des spin-flip Signals wurde in diesen Messungen für Magnetfelder zwischen 0 und 6T die Li-



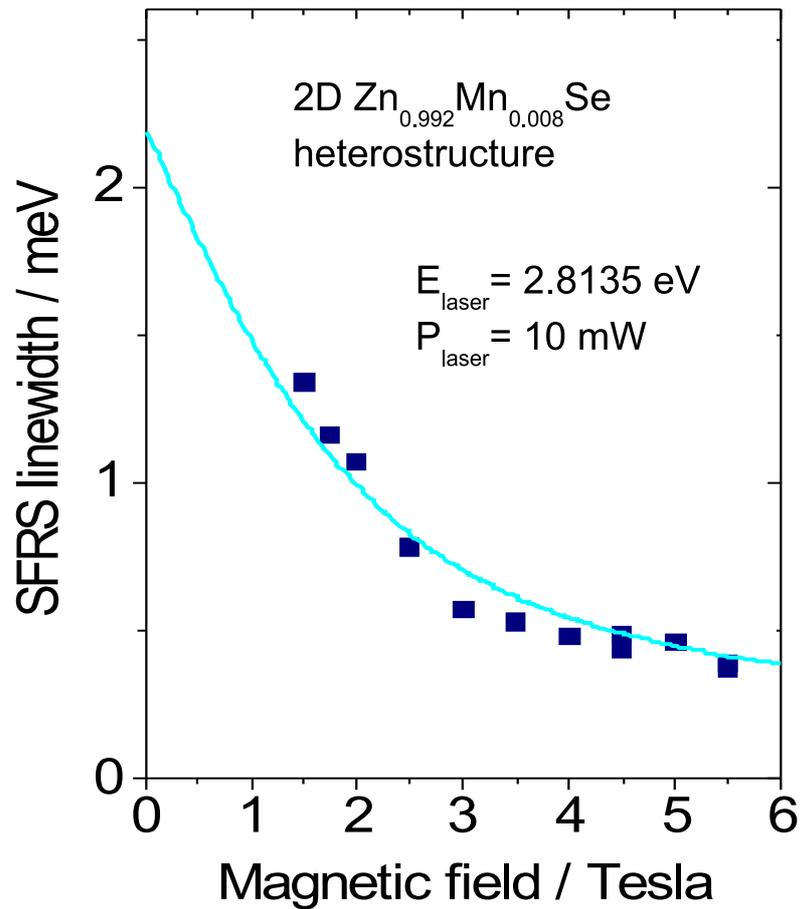
**Abbildung 5.7:** Schematische Darstellung der Bandaufspaltung einer  $Zn_{(1-x)}Mn_xSe$  - Probe mit Quantentrog. Die Variation der Mn-Konzentration bewirkt eine unterschiedlich starke Aufspaltung der beiden Subbänder des Leitungsbandes in einem äußeren Magnetfeld. Blaue Übergänge symbolisieren das einfallende Laserlicht, rot ist das emittierte Licht dargestellt, während der schwarze Pfeil den spin-flip verdeutlichen soll. Die Variation in der Anregungsenergie bewirkt für unterschiedliche Mn-Konzentrationen resonante Bedingungen und damit unterschiedliche Raman-Verschiebungen. Durch die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Mn-Konzentration lassen sich die beobachtete Intensitätsverteilung und die Linienbreite des spin-flip-Raman Signals erklären.

nienbreiten der Signale ausgewertet. Die Abbildung 5.8 zeigt das damit erhaltene Ergebnis.

Für kleine Magnetfelder unter 1.5T ist kein spin-flip-Raman Signal beobachtbar, da hier die Aufspaltung der verschiedenen spin-Zustände zu gering ist. Für zunehmende Magnetfelder ist bei der Linienbreite dann eine Reduzierung feststellbar. Dies erstaunt zunächst, da man aufgrund einer zunehmend größeren spin-Aufspaltung auch eine Verbreiterung des Signals erwarten könnte, insbesondere da auch Bereiche mit unterschiedlicher Mangan-Konzentration eine verschiedene Aufspaltung hervorrufen. Die Reduzierung der Linienbreite kann aber wieder mit der Erfüllung der Resonanzbedingung für den spin-flip-Raman Prozess erklärt werden. Große Magnetfelder bewirken eine große Aufspaltung der Subbänder des Leitungsbandes. Die Resonanzbedingungen werden sich in diesem Fall nur für einen bestimmten effektiven Mangangehalt in der Probe erfüllen lassen, da schon kleine Varianzen in  $x_{eff}$  Resonanzbedingungen mit sich bringen, die durch das anregende Laserlicht nicht mehr erfüllbar sind. Da zwischen 4 und 5 Tesla auch die Aufspaltung der

spin-Zustände gemäß der Brillouinfunktion in Sättigung kommt, ist auch eine Sättigung in der Reduktion der Linienbreite des spin-flip-Raman Signals sehr plausibel. Die durchgezogene Linie stellt einen Fit der Daten mit einer derartigen Brillouinfunktion dar.

Die vorgestellten Untersuchungen machen deutlich, dass insbesondere bei der Linienbreite von spin-flip-Raman Signalen der Einfluss der Resonanzbedingungen nicht zu vernachlässigen ist. Schon kleine Veränderungen in der Energie des Laserlichts können somit zu ganz verschiedenen Spektren und damit zu unterschiedlichen Ergebnissen führen. Diese Effekte wurden bei den Messungen in den folgenden Kapiteln berücksichtigt. Für Analysen der Linienbreiten wurde daher zunächst für jede Messung die Laser-Energie ermittelt, die eine maximale Intensität des gemessenen spin-flip-Raman Signals mit sich bringt. Bei veränderten Magnetfeldern wurde dieser Prozess entsprechend wiederholt. Für vergleichende Analysen der Linienbreiten verschiedener Proben wurde ferner ein möglichst hohes externes Magnetfeld ausgewählt, um die Effekte von Inhomogenitäten so gering wie möglich zu halten.



**Abbildung 5.8:** Abhängigkeit der Linienbreite des spin-flip-Raman Signals von einem äußeren angelegten B-Feld zwischen 0 und 6T. Im Fall sehr kleiner Magnetfelder ist kein Signal beobachtbar, da die Aufspaltung der verschiedenen spin-Zustände im Leitungsband nicht groß genug ist. Für zunehmende Felder ist eine Abnahme der Linienbreite feststellbar. Ab etwa 4T kann eine Sättigung des Effekts beobachtet werden. Die durchgezogene Linie symbolisiert einen Fit der Daten mit einer Brillouin-Funktion



# Kapitel 6

## Untersuchungen an volumenartigen (Zn,Mn)Se-Proben

Im Folgenden sollen spin-flip-Raman Signale an volumenartigen  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Se}$  Proben untersucht werden. Der Hauptaugenmerk liegt hierbei auf der Analyse der Dotierungsabhängigkeit der Spektren. Aus der Linienbreite und Linienform lassen sich verschiedene Materialparameter wie zum Beispiel die spin-Relaxationszeit und die spin-Diffusionskonstante der Materialien bestimmen. Die genaue Untersuchung zeigt, dass die untersuchten “Materialkonstanten” von Eigenschaften der jeweiligen Proben, wie zum Beispiel der elektronischen n-Dotierung abhängen.

### 6.1 Aufbau der Proben

Für die Untersuchungen wurden zwei verschiedene Serien von Proben verwendet. Bei festen geometrischen und chemischen Parametern wurde innerhalb der Serien die Konzentration der n-Dotierung variiert. Der Aufbau der Proben ist in Abbildung 6.1 schematisch dargestellt.

Auf einem GaAs-Substrat wurde zunächst eine 100 nm dicke (Zn,Be)Se Schicht gewachsen. Durch diese Zwischenschicht kann die Verspannung der zu untersuchenden (Zn,Mn)Se Probe reduziert werden, die sich durch unterschiedliche Gitterkonstanten der verwendeten Materialien ergibt. In analoger Weise wie vorher bei den Quantentrögen im Detail diskutiert wurde, dient auch hier die Beimischung von Be zu ZnSe zur elektronischen Barrierenbildung zwischen dem Substrat und der zu untersuchenden (Zn,Mn)Se-Schicht durch Ausnutzung der erhöhten Bandlücke im (Zn,Be)Se.

Anschließend folgt die zu untersuchende Schicht. Um Einflüsse der Probengeome-

$\text{Zn}_{0.96}\text{Be}_{0.04}\text{Se}$	100nm
n-doped	
$\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Se}$	500nm
$\text{Zn}_{0.96}\text{Be}_{0.04}\text{Se}$	100nm
GaAs Substrat	

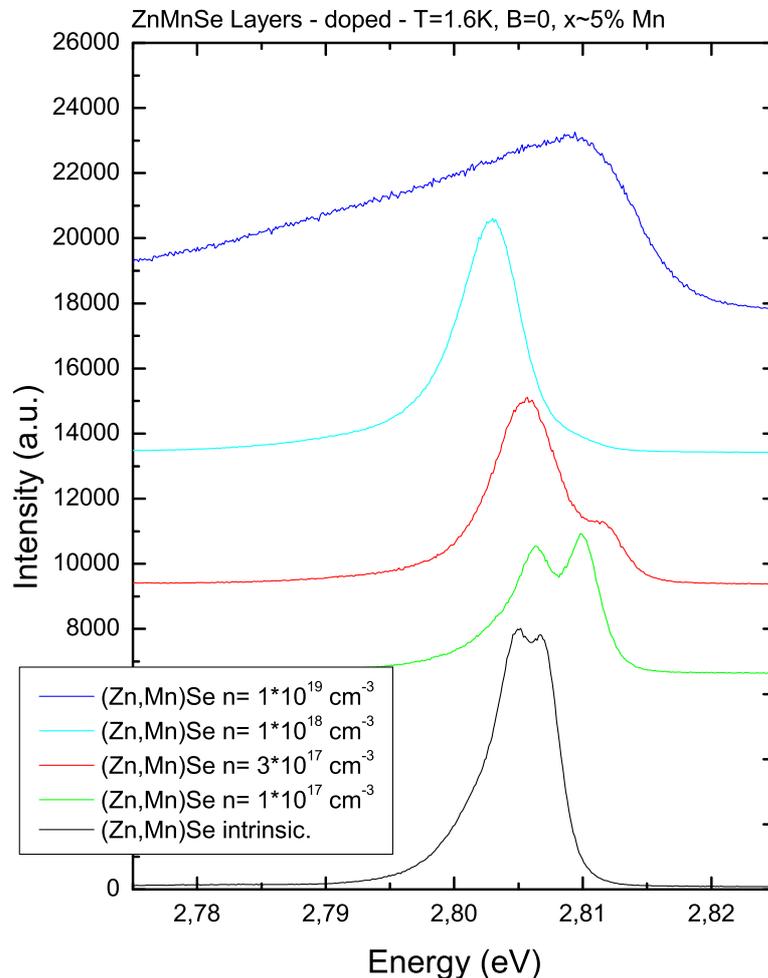
**Abbildung 6.1:** Schematischer Aufbau der untersuchten Proben. Substrat: GaAs; erste Buffer-Schicht: (Zn,Be)Se mit 4% Be und einer Dicke von 100 nm; bulkartige n-dotierte (Zn,Mn)Se Schicht mit 5% Mn und einer Dicke von 500 nm; abschließende Buffer-Schicht: (Zn,Be)Se mit wiederum 4% Be und einer Dicke von 100 nm. Die einzelnen Proben unterscheiden sich hinsichtlich der n-Dotierung.

trie auf die Parameter so gut wie möglich zu vermeiden ist diese Schicht 500 nm dick. Bei derartigen Schichtdicken kommt es zu einer Relaxation des Materials, da die kritische Schichtdicke für pseudomorphes verspanntes Wachstum deutlich überschritten wird. Verspannungen aufgrund unterschiedlicher Gitterkonstanten von Substrat und aufgewachsener Probe sollten daher kaum mehr auftreten. Quantentrog-ähnliche Effekte sind ferner aufgrund der Dicke ebenfalls ausgeschlossen. Die Mangankonzentration wurde mit 5% derart gewählt, dass einerseits eine relativ hohe Aufspaltung zwischen den beiden spin-Einstellungen der Elektronenbänder entsteht, aber andererseits die antiferromagnetische Austauschwechselwirkung zwischen direkt benachbarten Mn-Ionen noch keine bedeutende Rolle spielt. Beim Wachstum wurde Wert darauf gelegt, dass diese Konzentration bei allen Proben identisch ist. Zur Verifikation wurden gesondert "Micro-Probe" Experimente durchgeführt, die in einem der folgenden Kapitel näher dargestellt werden. Die elektronische Dotierung wurde bei den Proben gezielt variiert. Neben einer nominell undotierten Probe liegt die Elektronenkonzentration bei den weiteren Proben im Bereich  $10^{17} \text{ cm}^{-3} < n < 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Als Probenabschluss dient nochmals eine 100 nm dicke (Zn,Be)Se Schicht mit einer Beryllium-Konzentration von wiederum 4%.

## 6.2 Exzitonische Photolumineszenz n-dotierter (Zn,Mn)Se-Proben

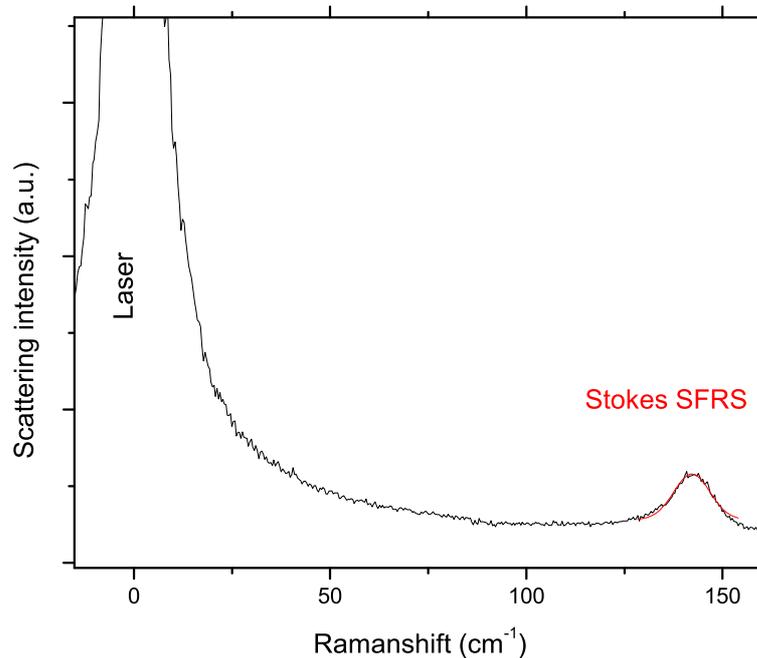
Photolumineszenzspektren der ZnMnSe-Volumenproben mit unterschiedlicher n-Dotierung geben einen Überblick über die Exzitonen in den jeweiligen Proben. Bei einer Probenentemperatur von 1.6 K wurden diese Spektren mit einer hochenergetischen Laserlinie (2,9 eV)

eines durchstimmbaren Farbstofflasers (Farbstoff: Stilbene 3) aufgenommen.



**Abbildung 6.2:** Photolumineszenzspektren von  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Se}$  -Volumenproben; effektiver Mangangehalt:  $x=0.05$ ; elektronische Dotierung von unten nach oben zunehmend. Die Daten stammen zum Teil von R. Fiederling.

Die Abbildung 6.2 zeigt als unterstes Spektrum das einer nominell undotierten Probe. Die intrinsische Elektronenkonzentration, die sich auch aus Verunreinigungen und unbewussten Dotierungen ergibt liegt in der Größenordnung von  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Aufsteigend folgen die Spektren von Proben mit zunehmender n-Dotierung der  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Se}$  -Schicht. Bei der undotierten und den niedrig dotierten Proben kann man zwei Linien im Spektrum erkennen. Die energetisch höhere Linie kann dabei dem neutralen Schwerlohexziton zugeordnet werden [Kel04]. Die zweite, energetisch tiefer liegende Linie entsteht durch die Rekombination eines negativ geladenen Exzitons (Trion  $\text{X}^-$ ). Die Energiedifferenz zum neutralen Exziton liegt für die Proben etwa bei 4 meV, was ungefähr der Bindungsenergie

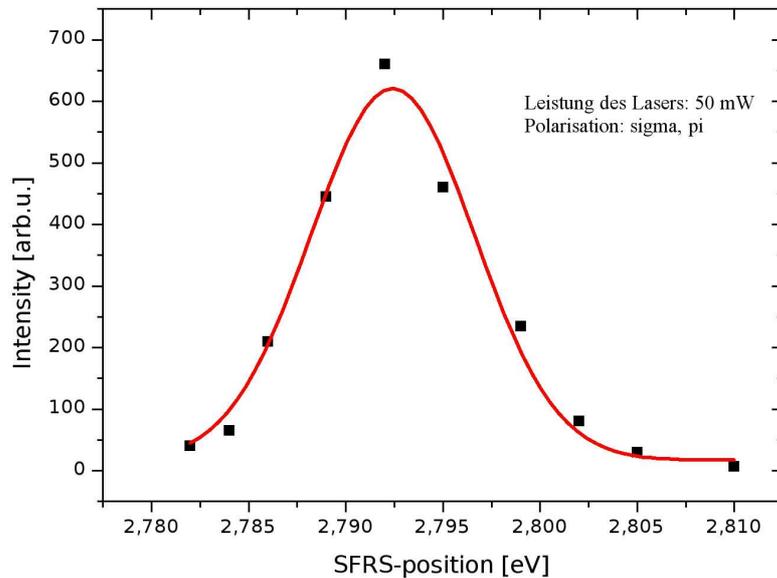


**Abbildung 6.3:** Spin-flip-Raman Spektrum einer  $Zn_{0.95}Mn_{0.05}Se$ -Probe bei 2.5T. Die Anregungsenergie liegt bei 2.808 eV, die elektronische Dotierung bei  $n=3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$

des zweiten Elektrons entspricht. Mit zunehmender Dotierung der Proben steigt die Häufigkeit der geladenen Exzitionen, während die neutralen Exzitionen relativ weniger werden. Im Spektrum der Probe mit der Elektronenkonzentration  $n = 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  ist nur noch die Linie der geladenen Exzitionen zu erkennen. Bei Dotierungen im Bereich  $n = 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  bilden sich vermutlich an den Kanten von Leitungsband und Valenzband zusätzliche Bänder, die eine energetisch eindeutige Zuordnung der Exzitionen nicht mehr zulassen. Für diese Proben stellt sich damit auch das Problem dar, dass die für die spin-flip-Raman Spektroskopie notwendige Resonanz an realen Übergängen nicht eindeutig gegeben ist. Es wurden daher an den extrem hochdotierten Proben keine spin-flip Signale mehr beobachtet.

### 6.3 Einfluss der Resonanz auf das spin-flip-Raman Signal

Angeregt bei einer Wellenlänge von etwa 2.808 eV stellt die Abb. 6.3 die Aufnahme eines spin-flip-Raman Spektrums einer  $Zn_{(1-x)}Mn_xSe$ -Probe mit einer n-Dotierung von  $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  dar.



**Abbildung 6.4:** Resonanz der spin-flip-Raman Signale einer  $Zn_{(1-x)}Mn_xSe$  - Probe. Das einfallende Licht ist dabei  $\sigma$ -polarisiert, das gestreute  $\pi$ -polarisiert. Die Intensität des einfallenden Laserlichts beträgt in allen Fällen 50 mW.

Im Raman-Spektrum wird auf der x-Achse die Energie des detektierten Lichts in Einheiten von  $cm^{-1}$  angegeben. Normiert wird die Skala auf die Laserlinie, so dass nach rechts die Rotverschiebung eines Signals im Bezug auf die Laserlinie direkt abgelesen werden kann. Man erkennt ein Signal bei etwa  $143\ cm^{-1}$  relativ zur Laserlinie. Es kann einem spin-flip Prozess im Leitungsband zugeordnet werden, da die Rotverschiebung der Aufspaltung der beiden unterschiedlichen spin-Niveaus aufgrund des angelegten Magnetfelds entspricht. Die Probertemperatur beträgt etwa 1,6K, die Feldstärke des Magnetfeldes in Voigt-Geometrie ist 2.5T. Die Halbwertsbreite des Signals beträgt etwa  $9\ cm^{-1}$ .

Abhängig von der Anregungsenergie des Lasers variiert die Intensität des spin-flip-Raman Signals. Dies lässt sich untersuchen, indem mittels eines in der Wellenlänge veränderbaren Laserstrahls unterschiedliche Spektren im Bereich der Resonanz aufgenommen werden. Die Intensität des identifizierten spin-flip-Raman Signals wird nun jeweils ermittelt und in Abhängigkeit von der Energie des anregenden Lasers aufgetragen. Das Ergebnis ist in Abb. 6.4 zu sehen.

Es ist deutlich zu erkennen, dass das Energieintervall für eine Beobachtung des spin-flips mit etwa 0.020 eV nicht groß ist. Dies bestätigt die starke Ausprägung der spin-flip Resonanzüberhöhung im Raman-Streuquerschnitt. Für die Untersuchungen des Signals, insbesondere der jeweiligen Intensitäten wurde bei allen relevanten Messungen daher im

Einklang mit der im Abschnitt 5.4 erläuterten Prozedur zunächst darauf geachtet, experimentell die Wellenlänge des Laserlichts herauszufinden, bei der das zu untersuchende Signal maximal ist. Bedingt durch eine Veränderung der Leitungsband- und Valenzbandenergien in Abhängigkeit vom Magnetfeld muss dieser Prozess für die entsprechenden Magnetfelder jeweils wiederholt und die Anregungswellenlänge entsprechend variiert werden. Auf diese Weise ist sichergestellt, dass die Position und die Halbwertsbreite des Signals repräsentativ für die gegebene Dotierung sind. Änderungen innerhalb der Probenserie können nun als dotierungsbedingt interpretiert werden.

## 6.4 Analyse der Linienbreiten in Abhängigkeit der Dotierung

Analysiert man die spin-flip-Raman Signale unterschiedlich n-dotierter Proben, stellt man fest, dass insbesondere die Breite des Signals stark von diesem Probenparameter abhängt. In Abbildung 6.3 kann für eine Probe mit einer n-Dotierung von  $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  eine Linienbreite von etwa  $9 \text{ cm}^{-1}$  gemessen werden. Im Rahmen der Arbeit wurden Proben im Bereich von einigen  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  bis  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  untersucht. Ab Dotierungen im hohen  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ -Bereich war eine Beobachtung des spin-flip Signals aufgrund der aufweichenden Energieniveaus des Leitungsbands nicht mehr möglich. Für  $n=10^{16} \text{ cm}^{-3}$  bis  $n=10^{18} \text{ cm}^{-3}$  lassen sich die Spektren hingegen gut analysieren. Es kann dabei eine deutliche Abhängigkeit der Signalbreite sowie der Intensität des spin-flip-Raman Signals von der jeweiligen Dotierung der Probe festgestellt werden. Die Abnahme der Intensität lässt sich durch die veränderten Resonanzbedingungen erklären. Bei höheren Elektronenkonzentrationen gibt es nicht mehr einen ausgezeichneten Übergang sondern zunehmend breitere Bänder, für die keine eindeutige Resonanz mehr feststellbar ist. Eine Reduzierung der Signalintensität mit zunehmender Dotierung ist die Konsequenz.

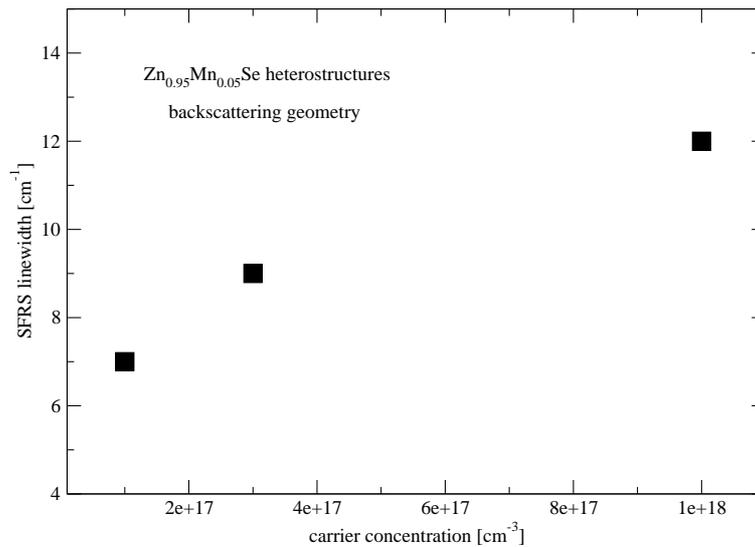
Im Folgenden soll nun die Linienbreite in Abhängigkeit der Dotierung genauer untersucht werden. Alle Messungen wurden für diese Proben in Rückstreugeometrie durchgeführt. Diese Methode kann als klassisch angesehen werden, da die Proben auf ein GaAs-Substrat aufgedampft wurden, das für die verwendeten Wellenlängen nicht durchsichtig ist. In Messungen wurden die Proben auch in Transmission untersucht. Die Ergebnisse sollen in nächsten Kapitel genauer dargestellt werden.

Abbildung 6.5 zeigt die Linienbreite des spin-flip-Raman Signals für Dotierungen zwischen  $n=10^{17} \text{ cm}^{-3}$  und  $n=10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

Die Halbwertsbreite der niedrig dotierten Probe ( $n=10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) liegt bei  $7 \text{ cm}^{-1}$ . Der Wert liegt nahe dem, der für intrinsische Halbleiter bekannt ist [Bin02b]. Für die hoch n-dotierte Probe steigt die Linienbreite dann bis auf  $12 \text{ cm}^{-1}$ , was einer Verbreiterung um den Faktor 1,7 gleichkommt.

## 6.5 Spin-Relaxationszeiten und -Diffusionskonstanten

Bei der genauen Analyse von spin-flip-Raman Signalen wird man feststellen, dass mehrere Einflüsse auf die Linienbreiten existieren. Es ist festzustellen, dass sowohl die spin-Relaxationszeit  $T_2$ , als auch die spin-Diffusionskonstante  $D_s$  sich auf die Signalbreiten auswirken. Diese "intrinsische" Linienbreite wird durch zusätzliche extrinsische Effekte beeinflusst. Insbesondere führt ein Impulsübertrag bei der Absorption des Photons im spin-flip-Raman Prozess zu einer zusätzlichen Verbreiterung des Signals. Je nach gewähl-



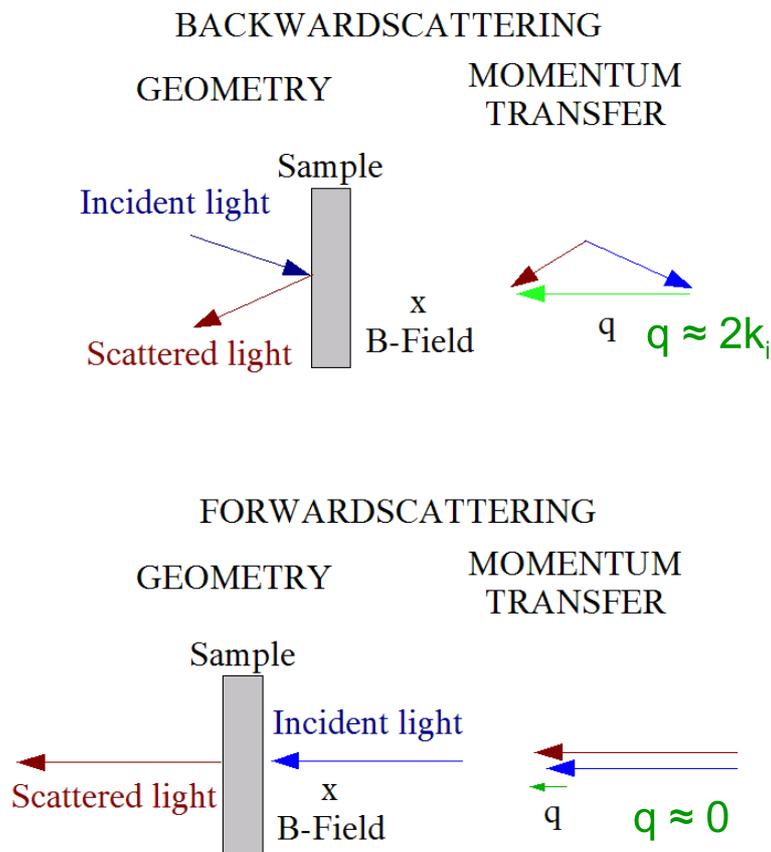
**Abbildung 6.5:** Linienbreite des elektronischen spin-flip Signals  $n$ -dotierter  $\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{Se}$  Proben mit unterschiedlicher Dotierung bis zu  $n=10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Die dazugehörige Streugeometrie ist hier die Rückstreuung. Die äußere Temperatur der Probe ist etwa 1,6K.

ter Streugeometrie kann der durch das Photon übertragene Impuls sehr deutlich variiert werden.

Ein maximaler Übertrag kommt bei gewählter Rückstreugeometrie zustande, minimal wird er bei Transmissionsmessungen. Die Abbildung 6.6 verdeutlicht die Unterschiede bei Experimenten mit verschiedenen Geometrien im Hinblick auf den übertragenen Impuls.

Die allgemeine Formulierung der Erhaltung des Impulses  $\mathbf{p}$  bzw. des Wellenvektors  $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$  ist für Stokes-Streuung die Vektorgleichung  $\mathbf{k}_i = \mathbf{k}_s + \mathbf{q}$ . Hierbei sind  $\mathbf{k}_i$  und  $\mathbf{k}_s$  die Wellenvektoren des einfallenden und des gestreuten Lichts, und  $\mathbf{q}$  ist der Wellenvektor der Elementaranregung in der Probe. Das obere Teilbild in Abbildung 6.6 zeigt, dass für Rückstreuung die Vektorgleichung nahezu skalar wird, und als Ergebnis liefert  $|\mathbf{q}| \approx 2|\mathbf{k}_i|$ . Im vorgegebenen Experiment ergibt sich so  $|\mathbf{q}| \approx 2 \cdot n \cdot |\mathbf{k}_{i,0}| \approx 10^6 \text{ cm}^{-1}$ . Für Vorwärtsstreuung hingegen ergibt sich der Unterschied zwischen  $\mathbf{k}_i$  und  $\mathbf{k}_s$  nur aufgrund der Rotverschiebung (Raman-shift) des gestreuten Lichts. Diese beträgt weniger als 1%, womit gilt  $|\mathbf{q}| < 10^{-2} \cdot n \cdot |\mathbf{k}_{i,0}| \approx 10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Zwar sind beide  $\mathbf{q}$ -Werte extrem klein im Vergleich zur Ausdehnung der Brillouinzone ( $q_{\text{BZ}} \approx 10^8 \text{ cm}^{-1}$ ), aber dennoch hat ihr Unterschied sehr deutliche Konsequenzen für mögliche elektronische Übergänge.

Die klassische Streugeometrie bildet die Rückstreuung. Diese Geometrie wird vor allem durch die verwendeten Proben fast zwingend nahegelegt. Bei den hier untersuchten Proben handelt es sich vor allem um  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Se}$  - Schichten, die auf GaAs-Substrate aufgedampft wurden. Das Substrat ist aufgrund der geringeren Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband im Bereich der für  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Se}$  gewählten Energie für eine resonante

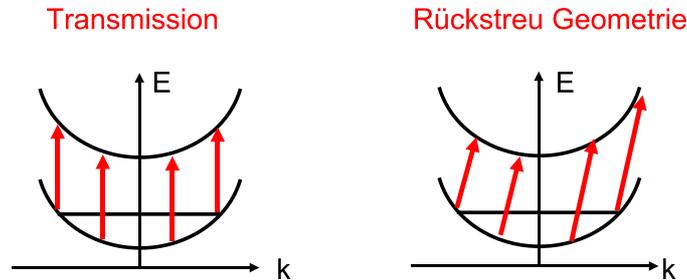


**Abbildung 6.6:** oben: Schematische Darstellung der Rückstreugeometrie. unten: Vorwärtsstreuung. Linke Bildhälfte: räumliche Anordnungen mit den Ausbreitungsrichtungen des einfallenden und des gestreuten Lichts. Rechte Bildhälfte: Impulserhaltungsdiagramme mit den einfallenden und gestreuten Wellenvektoren ( $k_i$ ,  $k_s$ ) und dem Wellenvektorübertrag  $q$  an die Elementaranregung der Probe.

Anregung nicht transparent. Untersuchungen durch Transmission sind daher zunächst nicht möglich. Um diese Streugeometrie dennoch zu ermöglichen ist es daher notwendig, das Substrat von der eigentlichen Probe abzulösen. Hierfür wurde die Probe auf einen Glasträger aufgebracht. Durch sehr selektives Ätzen ist es dann gelungen, das GaAs zu entfernen. Die nun auf besondere Weise präparierte Probe weist nun nicht mehr die Absorption im Energiebereich unterhalb der Bandlücke von ZnSe auf. Streuexperimente in Transmission sind nun möglich.

Die Unterschiede der Linienbreite eines spin-flip-Raman Signals beim Vergleich der Streugeometrien kann man sich leicht veranschaulichen. Im Fall der Transmission mit einem  $q$ -Übertrag  $\approx 0$  wechselt ein Elektron "senkrecht" vom einem spin-Leitungsband in das andere. Das korrespondierende Signal entspricht genau dem Energieunterschied der

Bänder. Anders im Fall der Rückwärtsstreuung, für die gilt  $q \neq 0$ . Hier kommt es beim Übergang zu einer leichten “Verkipfung”, die das entsprechende spin-flip-Raman Signal verbreitert, wie in der Abbildung 6.7 verdeutlicht wird. Der Impulsübertrag  $\hbar \cdot \Delta k$  im



**Abbildung 6.7:** In Transmission kommt es zu “senkrechten” Übergängen der Elektronen, der zugehörige Impulsübertrag ist fast Null. Bei Rückstreu-Geometrie wird hingegen ein Impuls  $q$  übertragen, der zu “verkippten” Übergängen führt. Das entsprechende spin-flip-Raman Signal ist daher verbreitert.

Rückstreuprozess hat für spin-flip-Übergänge aus Zuständen um  $|\mathbf{k}| = 0$  zwar kaum eine Auswirkung auf die Übergangsenergie, aber für steigende Werte von  $|\mathbf{k}|$  nimmt die Auswirkung deutlich zu. Die schematische eindimensionale Betrachtung zeigt bereits deutlich eine Energie-Abnahme für Zustände mit negativem  $k$ -Wert (das heißt  $k$  antiparallel zu  $\Delta k$ ) und eine Energiezunahme für Übergänge aus Zuständen mit positiven  $k$ -Werten. Bei  $k_{Fermi}$  sind diese Effekte maximal.

Die Linienbreite des Signals hängt als von der Frequenzänderung  $\omega$  des Photons durch den Streuprozess, sowie dem dabei übertragenen Impuls  $q$  ab. Die Signalform kann nach [Die91] angegeben werden durch:

$$S(\omega, q) \propto \frac{G(1 + \frac{F}{2})}{1 + \exp(-\frac{\hbar\omega}{k_B T})} \left( \frac{\omega\Gamma}{\Gamma^2 + (\omega - \omega_s)^2} + \frac{\omega\Gamma}{\Gamma^2 + (\omega + \omega_s)^2} \right) \quad (6.1)$$

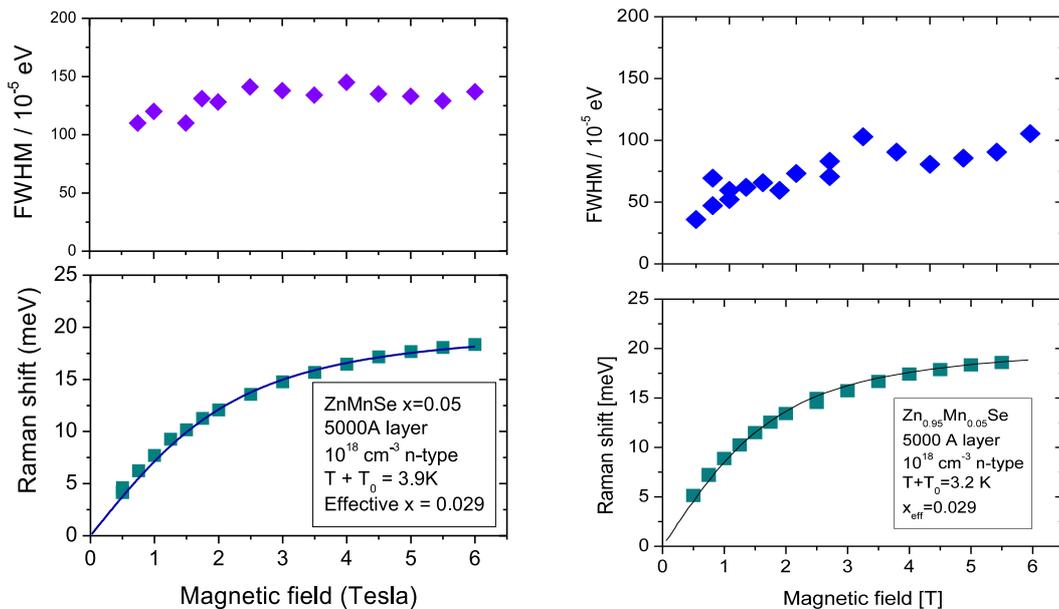
Dabei stellt  $G$  die thermodynamische Zustandsdichte bei der Fermienergie  $\epsilon_F$  dar. Der Faktor  $(1 + \frac{F}{2})$  ist eine Erweiterung, die durch Elektron-Elektron Wechselwirkungen erklärt wird.

$\Gamma$  stellt die Linienbreite des beobachteten Signals dar. Diese wird bestimmt durch die spin-Relaxationszeit  $T_2$  sowie die spin-Diffusionskonstante  $D_s$ :

$$\Gamma = D_s q^2 + \frac{1}{T_2} \quad (6.2)$$

Die Gleichung 6.1 ist gültig sofern gilt:  $\hbar\omega_s \ll \epsilon_F$  sowie  $\omega \ll \frac{1}{\tau}$  und  $\Gamma \ll \frac{1}{\tau}$ . Hierbei ist  $\tau$  die Impuls-Relaxationszeit [Die91].

Das Potential der Gleichung 6.2 liegt darin, dass durch eine experimentell bestimmte Linienform und Linienbreite unter gegebenen Streugeometrien die spin-Relaxationszeit  $T_2$  und die spin-Diffusionskonstante  $D_s$  bestimmt werden können.



**Abbildung 6.8:** Spin-flip-Raman Signale einer hochdotierten  $Zn_{(1-x)}Mn_xSe$  - Probe. Der linke Teil beinhaltet Messungen in Rückstreuung. Der untere Teil zeigt die Abhängigkeit des spin-flip-Raman Signals von einem äußeren magnetischen Feld. Der Verlauf kann durch eine Brillouin-Funktion (durchgezogene Linie) gut angenähert werden. Im oberen Teil sind die Linienbreiten der Spektren aufgetragen. Eine leichte Zunahme der Halbwertsbreite mit zunehmendem Feld deutet auf eine inhomogene Verbreiterung durch Mangan-Fluktuationen hin. Im rechten Bild sind die Ergebnisse aus Transmissionsmessungen zu sehen. Im unteren Teil ist wiederum die Position des spin-flip-Raman Signals dargestellt und im oberen Feld die Linienbreite aufgetragen. Eine deutliche Verschmälerung gegenüber der Rückstreuung ist hierbei erkennbar.

Die Linienbreiten der spin-flip Signale unterliegen jedoch auch einer inhomogenen Verbreiterung, was die Genauigkeit der Messungen eingrenzt. Diese Inhomogenitäten können zum einen durch makroskopische Variationen der Kristallstruktur, zum anderen auch durch kleine Temperaturvariationen hervorgerufen werden.

Die Abbildung 6.8 zeigt die Linienbreiten für beide Streugeometrien für eine Probe mit einer n-Dotierung von  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Für die Messungen in Rückstreuung wurde die Probe dabei auf einen Glaträger geklebt und anschließend auf einen Probenhalter montiert. Das selbe Probenstück wurde im Anschluss durch Abätzen des GaAs Substrats

für Transmissionsmessungen präpariert. Im linken Bild werden Ergebnisse der Messungen in der üblichen Rückstreugeometrie dargestellt. Der untere Bildteil zeigt die Abhängigkeit der Position des spin-flip Signals von einem angelegten äußeren magnetischen Feld in Voigt-Geometrie. Hieraus kann die effektive Mangankonzentration bestimmt werden und man erhält  $x_{eff} \approx 0.03$ . Hierbei ist allerdings zu beachten, dass bei der Auswertung als Austauschenergie der feste Wert  $N_0\alpha = 260$  meV verwendet wurde. Die systematischen Untersuchungen der Dotierungsabhängigkeit im nächsten Unterkapitel zeigen aber, dass dieser Wert mit steigender n-Dotierung deutlich abnimmt. Somit ist für diese hoch n-dotierte Probe ( $n \approx 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) die tatsächliche Mn-Konzentration höher, das heißt näher am nominellen Wert von 5%.

Für die Temperatur  $T_{eff}$  ergibt sich folgender Wert:  $T_{eff} = 3,9$  K. Somit beträgt der Beitrag durch antiferromagnetische Kopplung  $T_0 \approx 2,2$  K. Dies stimmt sehr gut mit der in Abbildung 3.6 gezeigten Mn-Konzentrationsabhängigkeit überein. Der obere Bildteil zeigt die zur jeweiligen Messung gehörigen Halbwertsbreiten des spin-flip-Raman Signals.

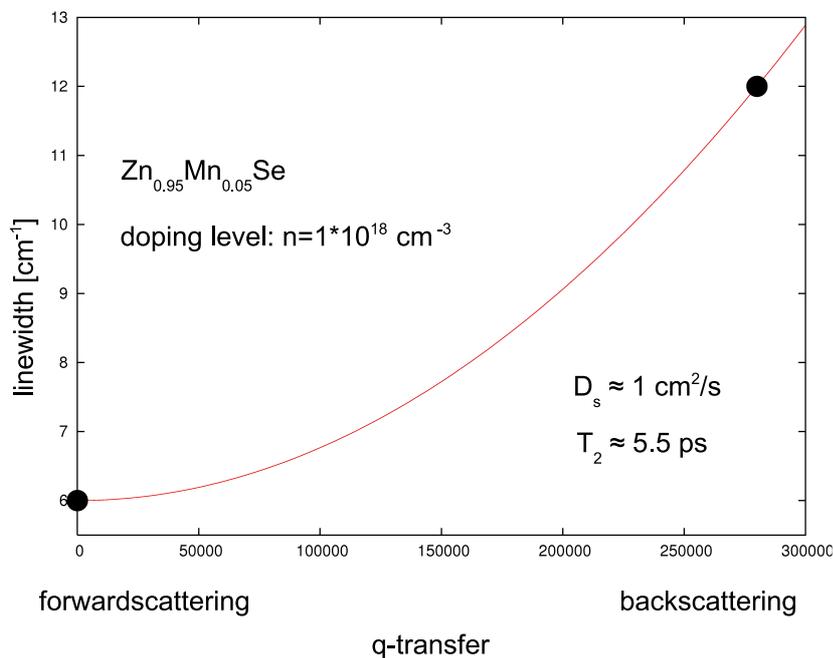
Die bereits erwähnte inhomogene Verbreiterung zeigt sich in der Variation der Linienbreite für die verschiedenen Messungen. Auffällig ist hier insbesondere eine leichte Zunahme der Breite mit steigendem Magnetfeld, was für Inhomogenitäten bei der Mangankonzentration spricht. Innerhalb des fokussierten Laserlichts auf der Probe befinden sich vermutlich Bereiche mit leicht variierendem Mangangehalt. Bei steigendem äußeren Magnetfeld führen diese zu leicht verschobenen Positionen von Teilbeiträgen des spin-flip-Raman Signals und damit letztlich dessen Aufweitung. Da das Resonanzverhalten der Probe sehr empfindlich auf diese Variationen reagiert, wurde die Energie des einfallenden Laserlichts auf diese Resonanzbedingungen jeweils angepasst.

Als Mittelwert für die weiteren Analysen kann für die Linienbreite  $\Gamma$  ein Wert  $\Gamma \approx 145 \times 10^{-5} \text{ eV}$  angenommen werden, was etwa  $12 \text{ cm}^{-1}$  entspricht.

Im rechten Bild sind die Messungen in Transmission dargestellt. Unten erkennt man wieder die Brillouin-Kurve der spin-flip-Raman Signale bei verschiedenen Magnetfeldern. Aus den Messungen ergibt sich wiederum der gleiche Mangangehalt, was insbesondere deshalb nicht verwunderlich ist, da es sich um die selbe Probe handelt. Die effektive Temperatur ist etwas niedriger, was sich durch eine stärkere Abkühlung der Probe durch das äußere Heliumbad erklären lässt. Der obere Bildteil zeigt wie links die zu den Messungen gehörenden Linienbreiten des spin-flip-Raman Signals.

Gegenüber den Messungen in Rückstreugeometrie ist hier eine deutliche Reduzierung erkennbar. Als Mittelwert für die Linienbreite wurde hierbei folgender Wert bestimmt:  $\Gamma \approx 75 \times 10^{-5} \text{ eV}$ .

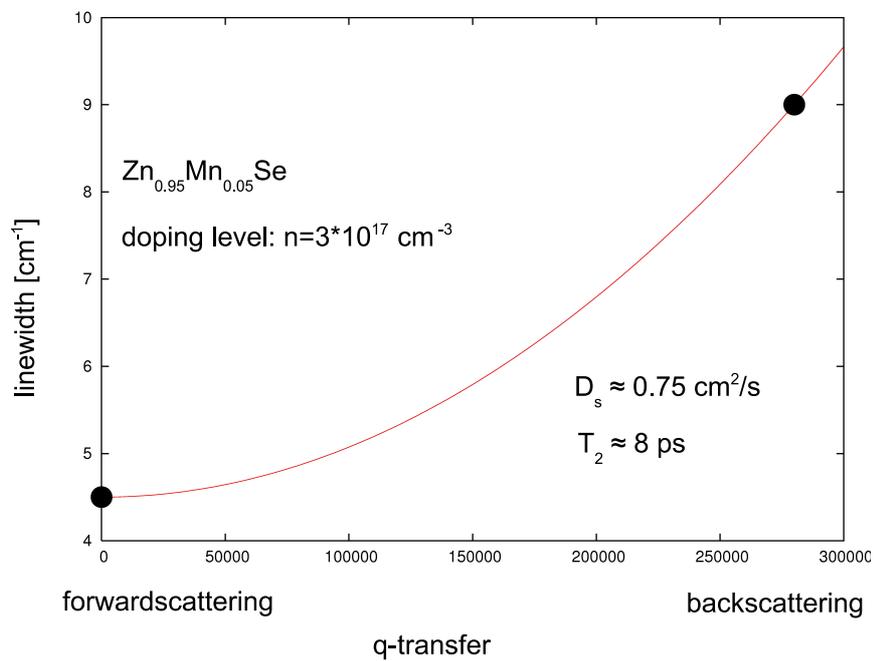
In der Abbildung 6.9 sind die unterschiedlichen Linienbreiten für beide Streugeometrien dargestellt. Aus den experimentellen Werten lässt sich nun gemäß Gleichung 6.2 die spin-Relaxationszeit  $T_2$  sowie die spin-Diffusionskonstante  $D_s$  bestimmen. Man erhält:  $T_2 \approx 5.5 \text{ ps}$  sowie  $D_s \approx 1 \text{ cm}^2/\text{s}$ . Insbesondere für die spin-Relaxationszeit sind für undo-



**Abbildung 6.9:** Linienbreiten für eine hochdotierte Probe in Rückstreugeometrie und Transmission. Aus den experimentellen Werten können die spin-Relaxationszeit  $T_2$  sowie die spin-Diffusionskonstante  $D_s$  bestimmt werden. Die Linie stellt einen Fit der Gleichung 6.2 dar.

tierte Strukturen deutlich größere Werte für  $T_2$  bekannt. In [Pow99] wurden dabei Zeiten bis zu 1 ns berichtet.

Bereits größere spin-Relaxationszeiten sind bei einer reduzierten n-dotierung der Größe  $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  messbar. Die Abbildung 6.10 zeigt die Linienbreiten in Transmission und Reflexion für die nächst niedriger dotierte Probe ( $n = 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ). Schon in Rückstreugeometrie ergibt sich hier mit einem Wert von  $\Gamma = 9 \text{ cm}^{-1}$  eine deutlich schmalere Linienbreite als für die hochdotierte Probe. Für die Transmissionsmessung erhält man für  $\Gamma$  einen Wert von  $4.5 \text{ cm}^{-1}$ . Wiederum werden die experimentellen Daten mit 6.2 ausgewertet. Man erhält nun für die spin-Relaxationszeit  $T_2$  einen Wert von 8 ps. Für die spin-Diffusionskonstante  $D_s$  ergibt sich  $D_x \approx 0.75 \text{ cm/s}$ . Dieser Zusammenhang zwischen der Dotierung der Probe und der spin-Diffusionskonstante stimmt mit Berechnungen in [Die91] überein. Dietl gibt für  $D_s$  folgende Abhängigkeit an:  $D_s \propto \sigma$ , wobei  $\sigma$  die elektrische Leitfähigkeit der Probe darstellt.



**Abbildung 6.10:** Linienbreiten für eine niedriger dotierte Probe in Rückstreugeometrie und Transmission. Aus den experimentellen Werten können die spin-Relaxationszeit  $T_2$  sowie die spin-Diffusionskonstante  $D_s$  bestimmt werden. Die Linie stellt einen Fit der Gleichung 6.2 dar.

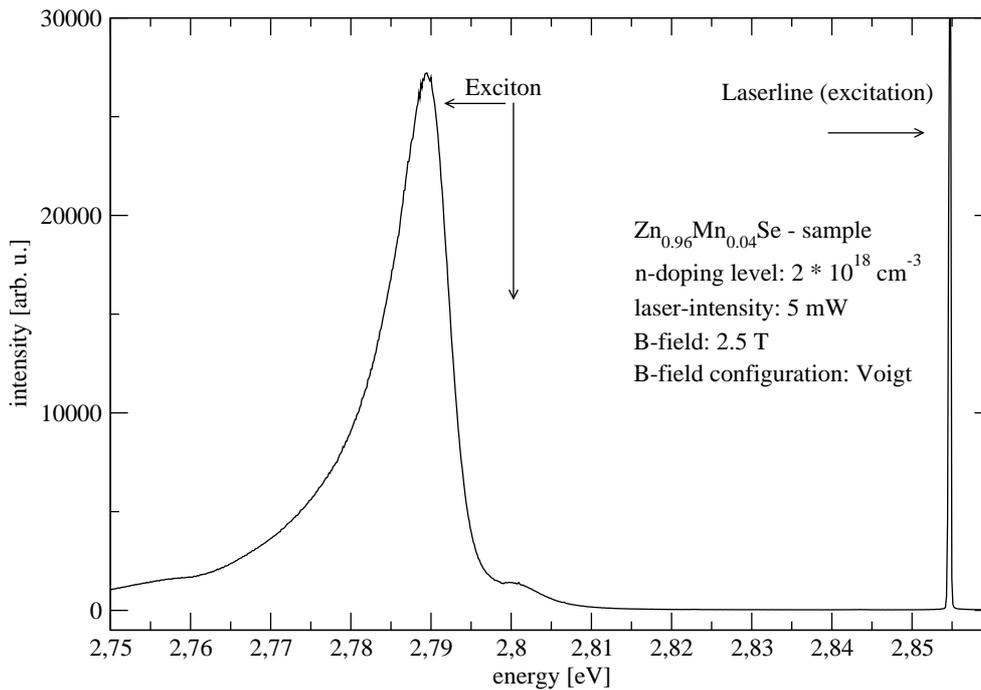
## 6.6 Einfluss der elektronischen Dotierung auf die Austauschwechselwirkung zwischen Leitungsbandelektronen und Mangan Atomen

Wie bereits dargelegt, resultiert die große Aufspaltung der verschiedenen spin-Niveaus bei den verwendeten Proben aus einer starken Austauschwechselwirkung zwischen den Leitungsbandelektronen bzw. Valenzbandelektronen und den magnetischen Mangan-Ionen. Befinden sich die semimagnetischen Proben in einem externen Magnetfeld, kommt es somit zu einem spin-flip-Raman Signal, das einem Übergang von bis zu 25 meV bei 4-6 T entsprechen kann. In diesem Abschnitt soll diese Austauschwechselwirkung näher untersucht werden. Wie in den ersten Kapiteln dargelegt, ist die durch spin-flip-Raman Spektroskopie messbare Energie  $\Delta E$  für Übergänge der Elektronen proportional zur Austauschwechselwirkung  $N_0\alpha$ . Durch eine Analyse der spin-flip-Raman Daten und einen Fit der Messungen durch die entsprechende Brillouin-Funktion kann man demnach direkt diese Konstanten untersuchen.

Der erste experimentelle Nachweis der Variation der Austauschenergie wurde mittels Photolumineszenz an (Cd,Mn)Te Quantentrögen erbracht [Mac96]. Hierbei wurde eine Abnahme der Zeeman-Aufspaltung der Niveaus der freien Exzitonen um 10 Prozent bei Trogbreiten bis herunter zu 1,8 nm beobachtet. Dieser Nachweis betrifft allerdings die Abnahme der Differenz der Austauschkonstanten  $N_0 \cdot (\alpha - \beta)$ , da die Photolumineszenz zwangsläufig die Differenzenergie zwischen Elektron- und Lochzuständen ergibt. Gleichmaßen ist für Strukturen im Reflexionsspektrum diese Differenzenergie maßgeblich. Eine erste theoretische Behandlung der Variation der Austauschwechselwirkung konzentrierte sich auf den Valenzbandbeitrag  $N_0\beta$  und lieferte nur etwa 1% Reduktion [Bha98]. Dies lieferte eine weitere Motivation für die separate Bestimmung des Leitungsbandbeitrags  $N_0\alpha$ . Die spin-flip-Raman Spektroskopie ermöglichte diese Messung. An (Cd,Mn)Te-Quantentrögen gelang der eindeutige Nachweis der kontinuierlichen Abnahme der Austauschkonstanten  $N_0\alpha$  mit abnehmender Trogbreite [Mer99], [Kel99b]. Die detaillierte Deutung der Resultate erfolgt nach dem gleichen Schema wie die Deutung der Dotierungseinflüsse, die in dieser Arbeit untersucht werden. Daher werden die beiden nach der Präsentation der spin-flip-Raman Ergebnisse an volumenartigen dotierten (Zn,Mn)Se-Schichten gemeinsam diskutiert.

Im Folgenden ist besonders die Abhängigkeit der Austauschwechselwirkung von der elektronischen Dotierung der semimagnetischen  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Se}$  - Schichten interessant. Hierfür wird eine Probenserie mit n-Dotierungen im Bereich zwischen  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  und  $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  untersucht. Es handelt sich hierbei wiederum um volumenartige  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Se}$  -Schichten, die auf GaAs aufgewachsen wurden. Die Dicke der interessierenden Schicht ist 500 nm, der Mn-Gehalt beträgt 4 %.

Das Photolumineszenzspektrum in Abbildung 6.11 zeigt für eine hoch n-dotierte ZnSe-Probe mit der Elektronenkonzentration  $n=10^{18} \text{ cm}^{-3}$  die exzitonische Struktur, welche die

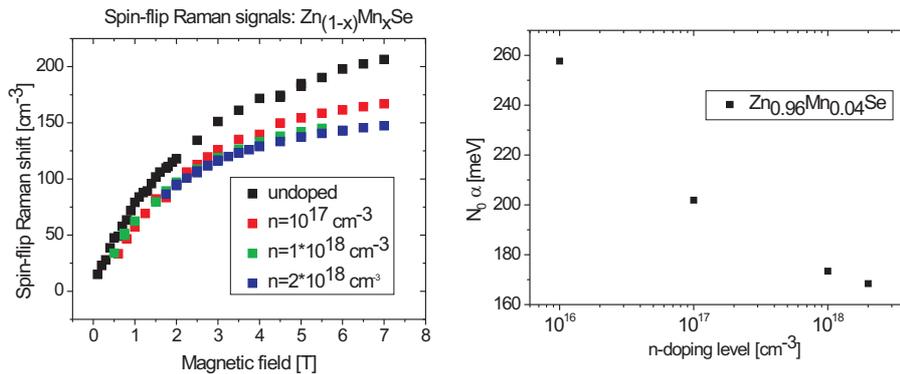


**Abbildung 6.11:** Photolumineszenz-Spektrum einer *n*-dotierten (Zn,Mn)Se-Probe mit einer Dotierung von  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Zu sehen sind im Spektrum die Laserlinie als Anregung sowie zwei Exzitonen. Befindet sich die Probe in einem äußeren Magnetfeld und wird die Laserenergie in Resonanz zum höher energetischen Exziton gebracht, ist ein spin-flip-Raman Übergang beobachtbar.

Grundlage für die resonante Anregung der spin-flip-Übergänge bildet. Das Signal bei 2,803 eV entspricht dem neutralen Exziton [Kud92], dessen Bindungsenergie im Grundzustand  $E_B = 20 \text{ meV}$  beträgt [Wol95]. Die deutlich ausgeprägtere niederenergetische Struktur wird dem donatorgebundenen Exziton zugeordnet.

In resonanter Anregung mit den Exzitonen der  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Se}$  - Proben wurde für unterschiedliche Werte des B-Felds das spin-flip-Raman Signal gemessen. Hierbei ist deutlich feststellbar, dass die Position des Signals bei gegebenem B-Feld und gleicher Temperatur von der jeweiligen *n*-Dotierung der Probe abhängig ist.

In Abbildung 6.12 sind im linken Bildteil die Ramanverschiebungen als Funktion der Magnetfeldstärke dargestellt. Gelangt das Signal für die nominell undotierte Probe ( $n \approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) noch mit etwas über  $200 \text{ cm}^{-1}$  ( $= 25 \text{ meV}$ ) bei 7 Tesla annähernd in die Sättigung, wird für die höchstdotierte Probe mit einer elektronischen Dotierung von  $n = 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  bei der selben Feldstärke nur noch eine Verschiebung von  $150 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Bei ansonsten gleichen äußeren Bedingungen und prinzipiell gleichen Parametern der Proben verringert sich die Aufspaltung der beiden Leitungsbänder bei diesem Magnetfeld um ein Viertel. Für jede Probe einzeln folgen die Positionen der spin-flip-Raman Signale jeweils in Abhängigkeit des äußeren angelegten Feldes einer bereits beschriebe-



**Abbildung 6.12:** a) Abhängigkeit der spin-flip-Raman Verschiebung in Voigt-Geometrie für verschiedenen n-Dotierungen b) Reduzierung der Austauschenergie  $N_0\alpha$  für zunehmende Ladungsträgerkonzentration

nen Brillouin-Funktion. Die Mangankonzentration ist für alle Proben gleich. Sie wurde mittels unabhängiger Messungen zu 4% bestimmt (siehe unten). Unterschiedliche Werte ergeben sich vielmehr für die Austauschkonstante  $N_0\alpha$ . Für die undotierte Probe liegt das Austauschintegral nur knapp unter dem Wert von 260 meV, der auch aus theoretischen Berechnungen in [Yan99] hervorgeht. Für die höchstdotierte Probe erhält man hingegen für  $N_0\alpha$  einen Wert von 168 meV. Die Abhängigkeiten sind im rechten Bildteil der Abbildung 6.12 dargestellt.

Die dargestellten Zusammenhänge zwischen der elektronischen Dotierung einer Probe und der evaluierten Austauschkonstante  $N_0\alpha$  sind erklärbar, wenn man die s/p-d-Austauschwechselwirkung näher betrachtet. Für  $Zn_{(1-x)}Mn_xSe$ -Proben mit geringem Mangangehalt gilt für  $N_0\alpha$  der bereits erwähnte Wert von 0,26 eV. Dies ergibt sich aus der Wechselwirkung der Elektronen im Leitungsband mit den d-Elektronen des Mangan. Wie bereits früher in der Arbeit dargelegt, ist die Austauschkonstante für die Wechselwirkung mit den p-Zuständen im Valenzband deutlich negativ. Aufgrund der p-d Wechselwirkung ergibt sich hier ein Wert für  $N_0\beta$  von -1,310 eV [Hei84]. Mittels spin-flip-Raman Spektroskopie lassen sich, wie bereits dargelegt,  $N_0\alpha$  und  $N_0\beta$  getrennt voneinander bestimmen. Im Folgenden wird die Austauschwechselwirkung der Mn-d-Elektronen mit den Leitungsbandelektronen diskutiert. Bei volumenartigen Proben mit sehr geringer Dotierung findet der spin-flip-Übergang der Elektronen im Zentrum der Brillouinzone am  $\Gamma$ -Punkt für  $q = 0$  statt. Insbesondere für die hochdotierten Proben ist aber der jeweilige q-Vektor nicht mehr zu vernachlässigen. Dies spiegelt sich in der Austauschwechselwirkung wieder. Ist die Bloch-Funktion im Zentrum der Brillouin-Zone bei  $q = 0$  rein s-artig, erhält man für Werte  $q \neq 0$  zunehmend auch p-artige Anteile der Valenzband-Zustände in der jeweiligen Bloch-Funktion. Da die p-d-Austauschwechselwirkung wie dargelegt antiferromagnetisch ist, ergibt sich damit automatisch, dass die Austauschkonstante mit einer negativen Komponente erweitert werden muss und man erhält für den beobachteten Austausch:

$$N_0\alpha(q \neq 0) = N_0\alpha(q = 0) + \delta N_0\beta < N_0\alpha(q = 0) \quad (6.3)$$

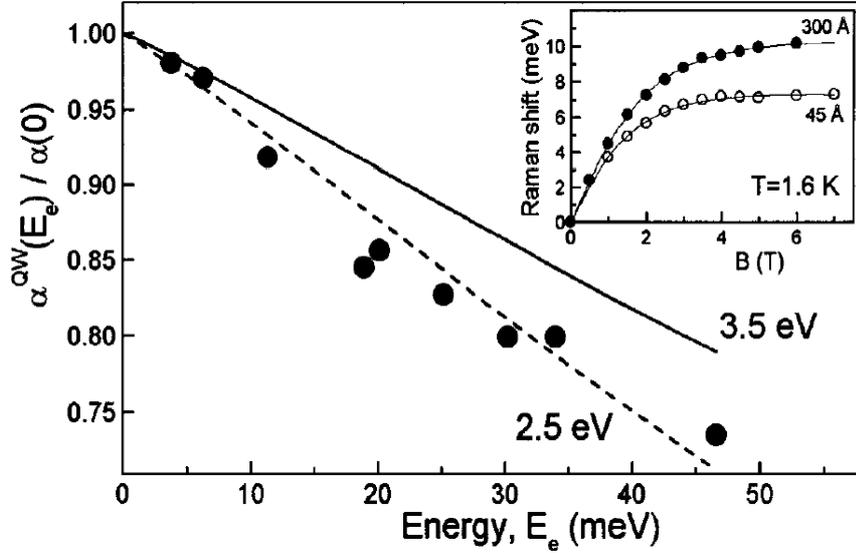
Diese Abhängigkeit von  $N_0\alpha$  wurde in diesem Zusammenhang hier erstmals beobachtet [Len07]. In den vorher erwähnten früheren spin-flip-Raman Messungen konnte hingegen bereits eine Abhängigkeit der Austauschwechselwirkung von der Dimensionierung von Quantentrögen gezeigt werden [Mer99]. Im Gegensatz zu den oben dargestellten Experimenten, wurde hier durch eine Variation des Confinements eines Quantentrog eine Durchmischung von s- und p-artigen Zuständen hergestellt. Mit kleiner werdender Trogbreite müssen hier Werte für den q-Vektor bis zu  $6 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$  angenommen werden, für einen Quantentrog mit einer Breite von 4.5 nm. Untersucht wurden dabei (Cd,Mn)Te-Strukturen mit konstantem Mangan Gehalt und unterschiedlichen Quantentrogbreiten in einer einzelnen Probe. Durch eine geeignete Wahl der Resonanzbedingungen war es möglich, das spin-flip-Raman Signal der einzelnen Trogbreiten zu detektieren und die jeweilige Austauschkonstante  $N_0\alpha$  zu bestimmen. Hierbei zeigte sich eine Reduzierung um bis zu 25 % bei dem dargelegten Confinement gegenüber einer volumenartigen Struktur. Der dazugehörige q-Vektor mit  $q = 6 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$  ist vergleichbar mit einem Fermi-Vektor  $q_F$ , den man bei einer n-Dotierung von  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  erhält. Die in der Abbildung 6.12 dargelegte Reduzierung der Austauschwechselwirkung liegt für die hochdotierten Proben in der gleichen Größenordnung wie sie bei [Mer99] für die Quantentröge beobachtet wurde, was die Erklärung für das dargelegte Phänomen plausibel macht.

Die quantitative Bestimmung der Beimischung von p-artigen Anteilen zur Blochfunktion  $u_{c,1/2}(k)$  (c= conduction band, 1/2 = spin) der Elektronen bei  $k \neq 0$  im Leitungsband ( $\Gamma_6$ -Charakter, s-artige Blochfunktion bei  $\vec{k} = 0$ ) ergibt sich nach dem Kane-Modell [Kan57] unter Berücksichtigung von Termen bis zur zweiten Potenz in k als [Mer99]:

$$u_{c,1/2}(k) \approx \left[ 1 - \frac{(\hbar pk)^2}{6m_0^2} \left( \frac{2(E_g + \Delta)^2 + E_g^2}{(E_g + \Delta)^2 \cdot E_g^2} \right) \right] S \uparrow + \frac{\hbar pk}{3m_0} \left[ \left( \frac{2}{E_g} + \frac{1}{E_g + \Delta} \right) Z \uparrow - \left( \frac{1}{E_g} + \frac{1}{E_g + \Delta} \right) (X + iY) \downarrow \right] \quad (6.4)$$

Hierbei stellt S die s-artige Wellenfunktion dar, Z und X+iY die p-artigen.  $\Delta$  ist die Energieaufspaltung ( $\Gamma_{8v} - \Gamma_{7v}$ ) bei  $k = 0$  im Valenzband durch die spin-Bahnkopplung. Für ZnSe wurde experimentell bestimmt:  $\Delta = 0.43 \text{ eV}$  für T=2K [Wö97], in guter Übereinstimmung mit der theoretischen Vorhersage  $\Delta = 0.42 \text{ eV}$  [Wil95].  $m_0$  ist die freie Elektronenmasse, und p bezeichnet das Übergangsmatrixelement  $p \equiv \langle S | p_x | X \rangle$  zwischen Leitungs- und Valenzband im Zentrum der Brillouinzone. Für die Zinkblendenmaterialien gilt allgemein:  $\frac{p^2}{m_0} \approx 10 \text{ eV}$  [Car01].

Der beigemischte p-Anteil in den ( $k \neq 0$ )-Leitungsbandzuständen hebt das Verbot der Hybridisierung mit den d-Wellenfunktionen der  $Mn^{2+}$ -Ionen auf. Das heisst, er eröffnet den Pfad zu virtuellen Übergängen zwischen Leitungsbandzuständen und Elektronenzuständen der halbgefüllten Mn-d-Schale. Diese virtuellen Übergänge führen nun auch



**Abbildung 6.13:** Dimensionsbedingte Abnahme der elektronischen Austauschwechselwirkungsenergie  $N_0\alpha$  mit abnehmender Quantentrogbreite. Die Punkte stellen die Messergebnisse der spin-flip-Raman Spektroskopie dar. Die durchgezogene und die gestrichelte Linie ergeben sich aus Gl. 6.5 für zwei unterschiedlich angenommene Energiewerte der unbesetzten  $Mn^{2+}$ -3d-Orbitale [Mer99].

für Leitungsbandzustände zum kinetischen Anteil der Austauschwechselwirkung der bei  $q = 0$  nur für die p-artigen Valenzbandzustände über virtuelle Übergänge mit den Mn-d-Zuständen etabliert wird. Die resultierende Reduzierung der Austauschkonstanten  $\alpha$  lässt sich nun annähern als [Mer99]:

$$\alpha(k) = \alpha_{pot} |C_{c,1/2}(k)|^2 + [\beta_{pot} + \gamma(E_e(k)) \cdot \beta_{kin}] \cdot [|C_{v,0}(k)|^2 - |C_{v,1}(k)|^2] \quad (6.5)$$

Hierbei sind für den Valenzbandzustand die Größen  $C_{c,1/2}$ ,  $C_{v,0}$  und  $C_{v,1}$  die Beiträge der Basisfunktionen S(Leitungsband) einerseits und andererseits  $Z$  und  $(X + iY)/\sqrt{2}$  (Valenzband). Der Wichtungsfaktor  $\gamma$  hängt von der Hybridisierungswahrscheinlichkeit ab, und somit von der energetischen Lage der besetzten, aber auch der unbesetzten d-Orbitale des  $Mn^{2+}$ . Er wird in [Mer99] im Detail diskutiert.

Für die k-induzierte Reduzierung der Austauschkonstanten des Leitungsbands in Quantentrögen gelang mit diesem Modell eine quantitative Beschreibung der experimentellen Ergebnisse der spin-flip-Raman Spektroskopie.

Die Abbildung 6.13 zeigt für CdTe-Quantentröge die Abnahme der elektronischen Austauschwechselwirkungsenergie  $N_0\alpha$ , bestimmt mittels der spin-flip-Raman Spektroskopie.

Die Messergebnisse werden durch die gestrichelte Gerade sehr gut beschrieben. Letztere wurde anhand der Gleichung 6.5 bestimmt, mit dem (einzigem) freiem Parameter der energetischen Lage der unbesetzten Mn-3d-Orbitale. Die besetzten Orbitale sind wohlbekannt bei 3,5 eV unter dem Valenzband [Wei92]. Die beste Übereinstimmung ergibt sich, wenn man annimmt, dass die unbesetzten Niveaus 2,5 eV über dem CdTe-Valenzbandmaximum liegen, d.h. 0,9 eV über dem Energieniveau der Leitungsbandelektronen ( $E_g(\text{CdTe}) = 1,6$  eV). Zum Vergleich ist in der durchgezogenen Kurve das Ergebnis gezeigt für die Annahme, dass die 3-d-Orbitale um 1 eV höher liegen, da die deutlich höhere Energiedifferenz (Verdopplung) die Hybridisierung durch virtuelle Übergänge deutlich reduziert.

Alternativ zu dieser Modellrechnung kann eine k-Abhängigkeit der Austauschkonstanten  $\alpha(k)$  und  $\beta(k)$  im Rahmen eines störungstheoretischen k.p-Ansatzes berechnet werden. Die zugehörigen Formeln lauten [Rö05]:

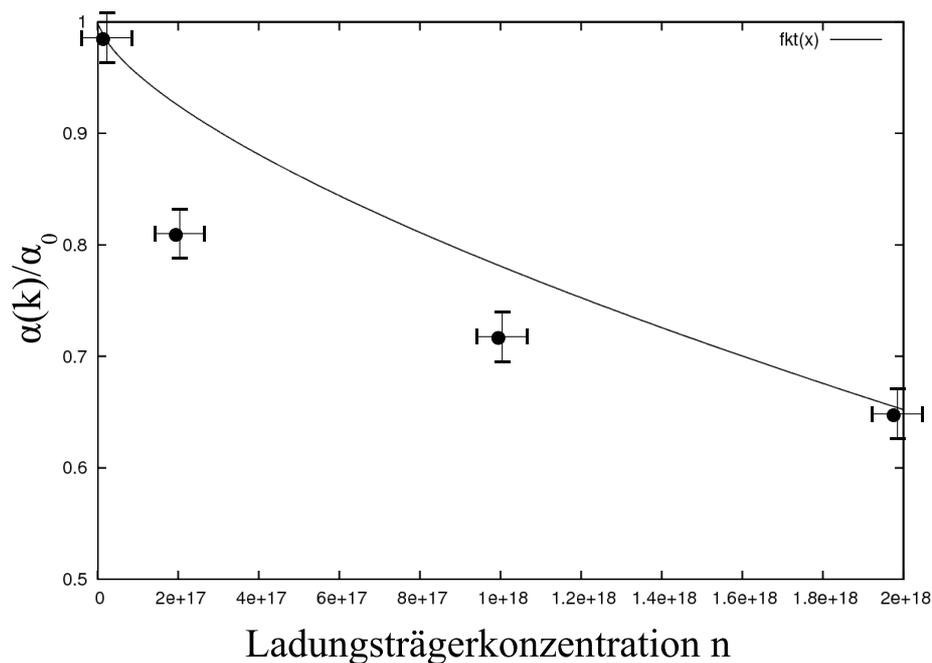
$$\alpha(k) = \alpha_0 \left[ 1 - \frac{\left(\frac{1}{m_e} - \frac{1}{m_0}\right) \hbar^2 k^2}{2E_g} \right] + \beta_0 \frac{\left(\frac{1}{m_e} - \frac{1}{m_0}\right) \hbar^2 k^2}{2E_g} \quad (6.6)$$

$$\beta(k) = \beta_0 \left[ 1 - \frac{\left(\frac{1}{m_h} - \frac{1}{m_0}\right) \hbar^2 k^2}{2E_g} \right] + \alpha_0 \frac{\left(\frac{1}{m_h} - \frac{1}{m_0}\right) \hbar^2 k^2}{2E_g} \quad (6.7)$$

Hierbei sind  $m_e$  und  $m_h$  die effektiven Massen der Elektronen und der Löcher im Halbleiter. Anhand des Beispiels (Cd,Mn)Te wurde explizit gezeigt, dass die beiden Ansätze für n-dotierte Proben zur gleichen Konzentrationsabhängigkeit der Austauschkonstanten führen.

Abbildung 6.14 vergleicht die Ergebnisse der Rechnung mit den experimentell ermittelten Daten der unterschiedlich dotierten (Zn,Mn)Se-Proben. Offensichtlich zeigt die mit dem k.p-Ansatz dargelegte Abhängigkeit eine gute Übereinstimmung der mit spin-flip-Raman Spektroskopie gemessenen Abhängigkeit der Austauschwechselwirkung  $N_0\alpha$  von der n-Dotierkonzentration der verwendeten Probe.

Die nicht völlige Übereinstimmung der Messpunkte in Abbildung 6.6 mit dem theoretischen Modell kann damit erklärt werden, dass wesentliche Parameter der Probe wie zum Beispiel die Ladungsträgerkonzentration leicht fehlerbehaftet sein können, was deutliche Auswirkungen auf das Modell hat. Auch die Abhängigkeit der effektiven Masse von der Höhe der n-Dotierung [Ima94] wurde im Modell nicht berücksichtigt, spielt in der Realität aber sicher eine Rolle.



**Abbildung 6.14:** Die durchgezogene Linie zeigt  $\alpha(k)/\alpha_0$  für das in Gleichung 6.6 dargestellte  $k,p$ -Modell. Die Punkte stellen die mittels spin-flip-Raman Spektroskopie gewonnenen Messergebnisse dar. Die Unsicherheiten ergeben sich aufgrund von Fehlern in der Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration und aufgrund von Unsicherheiten bei der Auswertung der Spektren.

## 6.7 Micro-Probe Experimente zur Verifizierung des Mn-Gehalts der Proben

Da in die Energieaufspaltung der Leitungsband-Subbänder neben der Austauschkonstanten  $N_0\alpha$  auch der effektive Mangangehalt  $x$  eingeht [Gaj78], ist eine, vom Wachstumsprozess unabhängige Bestimmung des Mn-Anteils in den jeweiligen Proben für die Untersuchungen durchgeführt worden. Hierzu wurde die Methode der Elektronenstrahl-Mikrosonde verwendet. Im Folgenden wird anhand der Ergebnisse dieser Untersuchungen gezeigt, dass die Proben mit verschiedenen elektronischen  $n$ -Dotierungen tatsächlich bezüglich des Mn-Gehalts  $x$  nahezu gleich sind.

Die Methode der Elektronenstrahl Mikrosonde kann folgendermaßen beschrieben werden. Niederenergetische Elektronen werden durch eine entsprechende Hochspannung von mehreren keV beschleunigt und mit verschiedenen Kollimatoren fokussiert. Wird die Probe mit diesem präparierten Elektronenstrahl beschossen, entsteht charakteristische Röntgenstrahlung der verschiedenen vorhandenen Elemente. Das Spektrum dieser Röntgenstrahlung wird durch ein wellenlängendispersives Spektrometer (WDS) analysiert [And77]. Da-

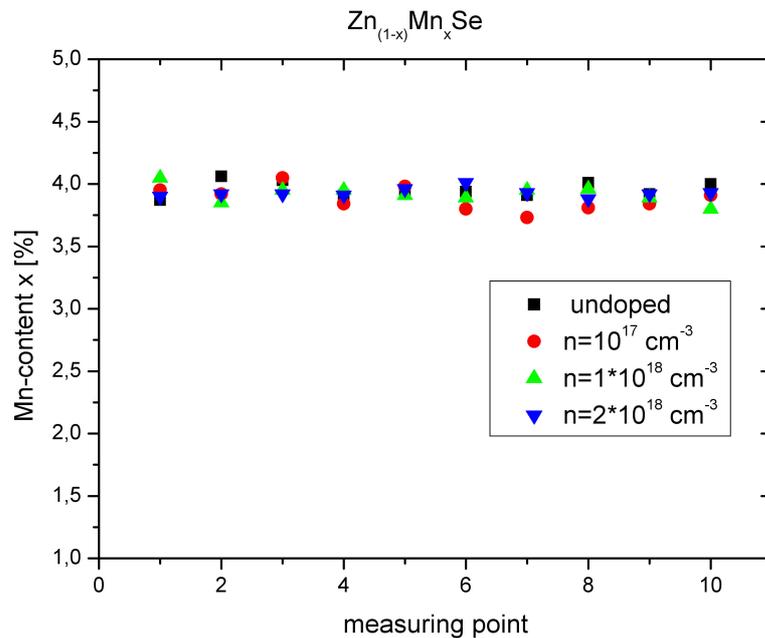
bei wird die Strahlung durch Beugung an Kristallen spektral zerlegt und die Impulse der für die jeweiligen Elemente spezifischen Wellenlängen gezählt. Durch entsprechende Normung können die so erhaltenen Impulse Elementen zugeordnet werden. Durch die Analyse der Peak-Höhen in den aufgenommenen Spektren ist es möglich, quantitative Aussagen über das Konzentrationsverhältnis der in der Probe enthaltenen Elemente zu machen. Kleine Schwankungen im Ergebnis können sich bei den Untersuchungen insbesondere durch leicht unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheiten der Proben ergeben. Um hier zufällige Variationen zu reduzieren wurden für jede Probe zehn Messungen an unterschiedlichen Orten auf der Probe durchgeführt.

Die Ergebnisse hinsichtlich des Mn-Gehalts für die elektronisch undotierten, die leicht dotierten und die stark dotierten Proben sind in der Abbildung 6.15 dargestellt. Hierbei kann festgestellt werden, dass die messbaren Mn-Schwankungen für alle Proben kleiner als 0.005 sind. Der feststellbare Mn-Gehalt liegt unabhängig von der elektronischen Dotierung bei etwa  $x = 0.04 \pm 0.005$ . Man kann daher ohne Zweifel davon ausgehen, dass wie beim Wachstum beabsichtigt, keine signifikanten Unterschiede im Anteil magnetischer Ionen in den Proben erkennbar sind. Ein Vergleich der gemittelten Konzentrationen von Probe zu Probe ergibt eine Abweichung kleiner als 0.002. Insbesondere ergibt sich keine Tendenz mit steigender n-Dotierung. Auf diese Weise ist abgesichert, dass die unterschiedlichen spinbedingten Bandaufspaltungen, die in den Raman-Spektren beobachtet wurden, tatsächlich die Variation der Austauschkonstanten widerspiegeln.

## 6.8 Dotierungsabhängigkeit der Larmor-Frequenz in Faraday-Rotations-Messungen

Bei der Deutung der dotierungsbedingten Abnahme der Austauschwechselwirkung wurden in einer Kooperation mit Prof. Roskos (Universität Frankfurt) zeitaufgelöste Faraday-Rotationsmessungen an (Cd,Mn)Te herangezogen, die dort im Rahmen der Promotionsarbeit von K. Rönnburg durchgeführt wurden [Rö05]. Die Ergebnisse dieser Kooperation sind in einer gemeinsamen Publikation zusammengefasst [Len07]. Im Folgenden soll gezeigt werden, wie auch diese Ergebnisse die Abnahme der Austauschkonstanten  $N_0\alpha$  mit steigender n-Dotierung belegen.

Kurz dargestellt funktionieren die Faraday-Rotationsmessungen wie folgt. Bestrahlt man eine Probe, die sich in einem in z-Richtung orientierten äußeren Magnetfeld befindet mit zirkular polarisiertem Licht in x-Richtung, so wird eine spin-Polarisation ebenfalls in x-Richtung erzeugt. Aufgrund des magnetischen Moments des spins wirkt auf diesen wegen des äußeren Magnetfelds ein Drehmoment, so dass es zu einer spin-Präzession kommt. Mit den dargelegten Versuchen wird diese spin-Präzession zeitaufgelöst dargestellt. Insbesondere zeitaufgelöste Photolumineszenz-Spektren beinhalten dabei Oszillationen, wie in der Abbildung 6.16 dargestellt ist. Aus den Messungen kann neben der Abklingzeit ebenfalls die Larmor-Frequenz  $\omega_L$  gemessen werden.



**Abbildung 6.15:** Mit Micro-Probe Experimenten wurde der Mn-Gehalt der untersuchten Proben bestimmt. Hierfür wurden für jede der unterschiedlich dotierten Proben 10 verschiedene Messungen an unterschiedlichen Stellen der Probenoberfläche durchgeführt. Es zeigt sich, dass der Mangananteil in den Proben nahezu gänzlich unabhängig von der elektronischen  $n$ -Dotierung konstant ist.

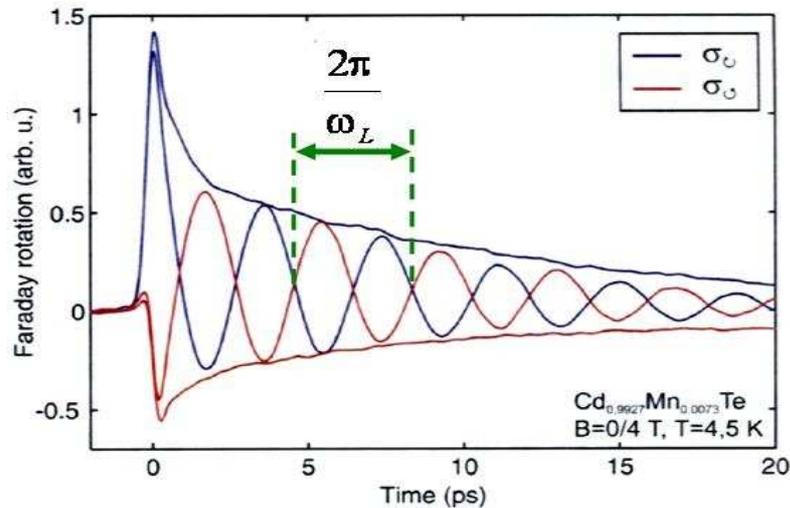
Der exponentielle Abfall der Amplituden kann durch die Relaxation der angeregten Elektronen erklärt werden. Eine Messung mit gegenläufig zirkular polarisiertem Licht führt zu Oszillationen, die um  $\pi$  verschoben sind, und ebenfalls in der Abbildung 6.16 zu sehen sind.

Für die Larmor-Frequenz gilt nach [Rö05]:

$$\omega_L \propto N_0 \alpha \langle S_z \rangle \quad (6.8)$$

Somit können aus der beobachteten Frequenz zeitaufgelöster Photolumineszenz-Messungen Rückschlüsse auf die Austauschwechselwirkung zwischen Elektronen und Mn-Atomen gemacht werden. Die dargestellten Untersuchungen wurden an  $Cd_{0.9927}Mn_{0.0073}Te$  durchgeführt.

Zusätzlich zum zirkular polarisierten Laserstrahl für die dargelegten Messungen, wurde die zu untersuchende Probe mit einem weiteren “Pump-Strahl” beleuchtet. Die Leistung



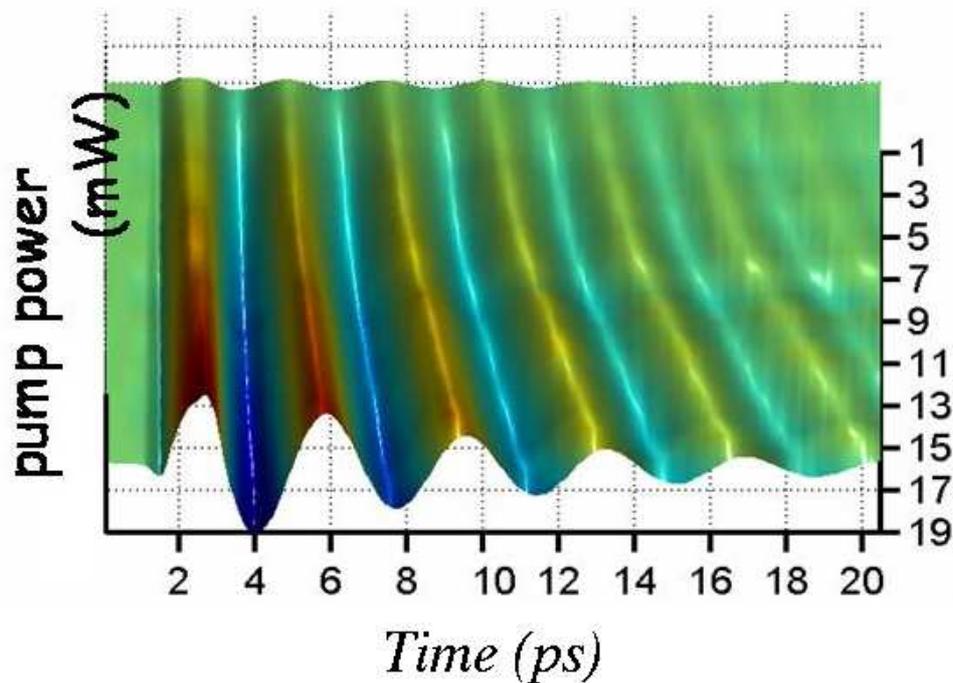
**Abbildung 6.16:** Zeitaufgelöste Photolumineszenz-Messungen eines semimagnetischen Halbleiters in einem äußeren magnetischen  $B$ -Feld (4 T) zeigen deutliche Oszillationen der angeregten Ladungsträger. Aus diesen sogenannten spin-Quantenschwebungen kann die Larmor-Frequenz der Elektronen bestimmt werden. Die rote Kurve wurde mit Hilfe eines rechts-zirkular polarisierten Laserstrahls aufgenommen, die blaue mit einem links-zirkular polarisierten. Der exponentielle Abfall der Amplituden wird durch die Relaxation der angeregten Elektronen hervorgerufen (aus [Rö05]).

dieses Lichtes wurde nun über einen großen Bereich zwischen 1 mW und 19 mW variiert. Je nach verwendeter Pump-Leistung, wurden im Laserfokus zusätzliche Ladungsträger in den Bereich des Leitungsbandes angeregt.

Die Abbildung 6.17 zeigt die oben beschriebenen spin-Oszillationen für die verschiedenen zusätzlichen optischen Anregungen. Die Pumpleistung nimmt dabei von oben nach unten zu. Deutlich erkennbar ist, dass die Periodizität zunimmt, das heißt die Larmorfrequenz gleichzeitig abnimmt. Eine Reduzierung der Austauschwechselwirkung mit zunehmenden freien Ladungsträgern in der Halbleiterprobe ist daher nach Gl. 6.8 naheliegend.

Eine Bestimmung der Konzentration der freien Ladungsträger aufgrund der eingestellten Pumpleistung führt zu einer detaillierteren Auswertung der Untersuchungen. Dabei zeigt sich, dass die gemessene Larmor-Frequenz linear mit der zunehmenden Elektronendichte abnimmt. Durch die Variation der zusätzlichen Beleuchtung kann angenommen werden, dass  $n$  im Bereich  $0.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} < n < 4.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  liegt. Der lineare Abfall ist in der Abbildung 6.18 mit den oberen Messwerten (blau) dargestellt.

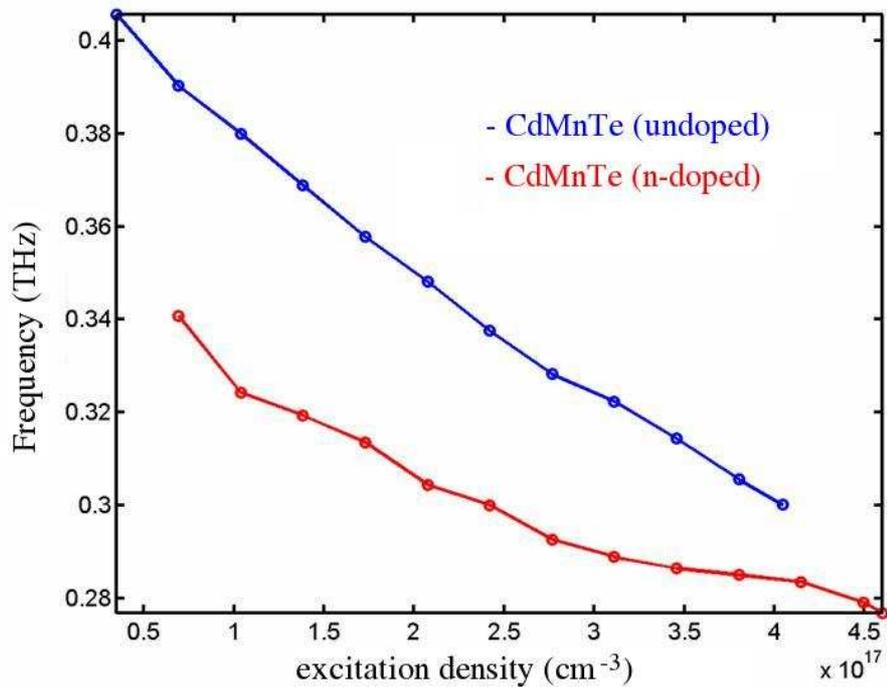
Die gleichen Messungen wurden an einer zusätzlich n-dotierten Probe wiederholt. Die



**Abbildung 6.17:** Dargestellt sind spin-Quantenschwebungen einer (Cd,Mn)Te-Probe mit unterschiedlicher zusätzlicher optischer Anregung. Deutlich erkennbar ist dabei, dass mit steigender Anregungsdichte eine Abnahme der Frequenz der Schwebung korreliert. Die Stärke der Faraday-Rotation nimmt hingegen zu. Die Daten wurden von K. Rönning zur Verfügung gestellt.

Messwerte sind in der Abbildung 6.18 in der unteren Messkurve (rot) dargestellt. Die n-Dotierung der Probe ist  $n = 6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Auf möglichst identische äußere Bedingungen wurde bei den Untersuchungen großen Wert gelegt. Für diese Probe zeigt sich schon bei kleinen Pumpleistungen eine deutlich reduzierte Larmor-Frequenz  $\omega_L$ . Es kann davon ausgegangen werden, dass die nun durch die n-Dotierung vorhandenen Elektronen bereits zu einer Reduzierung der Austauschwechselwirkung  $N_0\alpha$  führen. Eine zusätzliche Beleuchtung der Probe führt zu einem weiteren linearen Abfall von  $\omega_L$ . Vergleicht man die Messungen der dotierten mit denen der undotierten Probe stellt man fest, dass lediglich ein Unterschied in den Ladungsträgern von etwa  $n \approx 2.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  erkennbar ist. Ein genauer Grund für die Differenz zur nominellen n-Dotierung liegt möglicherweise in der ungenauen Abschätzung der Ladungsträger durch die zusätzliche optische Anregung.

Bemerkenswert sind die dargestellten Untersuchungen deshalb, weil hier mit einer anderen Messmethode unabhängig von der spin-flip-Raman Spektroskopie eine deutliche Abhängigkeit der Austauschwechselwirkung zwischen magnetischen Ionen und Elektronen im Leitungsband von den freien Ladungsträger der Probe gezeigt wird. Da dies insbesondere mit einer anderen Messmethode und an einem anderen Materialsystem beobachtet wird, erhärten diese Ergebnisse die Deutung und den grundlegenden Charakter des beob-



**Abbildung 6.18:** Die oberen, blau dargestellten Messwerte zeigen die aus den zeitaufgelösten Photolumineszenz-Untersuchungen evaluierten Werte der Larmor-Frequenz in Abhängigkeit der jeweiligen freien Ladungsträgerkonzentration. Diese wurden anhand der eingestellten Pumpleistung eines zusätzlichen Pumpstrahls ermittelt. Die unteren, rot dargestellten Messwerte wurden mit einer zusätzlich n-dotierten (Cd,Mn)Te Probe gewonnen.

achteten Effekts.

# Kapitel 7

## Zusammenfassung

Im Zentrum dieser Arbeit standen ramanpektroskopische Untersuchungen der elektronischen spin-flip-Übergänge an semimagnetischen  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Se}$  Proben. Hierbei wurden sowohl Quantentrogstrukturen untersucht als auch volumenartige Proben. Ziel der Forschung war dabei, ein tieferes Verständnis der Wechselwirkungen der magnetischen Ionen mit den Leitungsbandelektronen der Materialien zu gewinnen. Im Hinblick auf mögliche zukünftige spin-basierte Bauelemente lag das Hauptaugenmerk auf den Einfluss von n-Dotierung bis zu sehr hohen Konzentration. Hierfür standen verschiedene Probenreihen mit unterschiedlichen Dotierungskonzentrationen zur Verfügung. Die Proben zeichnen sich alle durch eine hohe strukturelle Qualität und gute Vergleichbarkeit aus, was durch eine gute Kooperation mit den für die Herstellung der Proben verantwortlichen Partnern begünstigt wurde. Insbesondere die  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Se}$  - Proben wurden am Lehrstuhl Experimentelle Physik III der Universität Würzburg gewachsen und den entsprechenden Bedürfnissen der optischen Untersuchungen angepasst. Ergänzt wurden die Messungen an diesen Materialien jeweils durch den Vergleich mit Untersuchungen von Kooperationspartnern an weiteren Systemen wie z.B.  $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Te}$ , wodurch wichtige Ergebnisse der Arbeit auch durch gänzlich unterschiedliche Methoden bestätigt werden konnten. Bei der Anwendung der spin-flip-Raman Spektroskopie wurde ausgenutzt, dass diese, auch als “Energie-Verlust-Spektroskopie” zu bezeichnende Untersuchung inelastischer Streuungen, die Möglichkeit bietet, die s/p-d-Wechselwirkungen zwischen den magnetischen Materialien und den Leitungsbandelektronen oder den Ladungsträgern im Valenzband direkt beobachten zu können, und dabei mittels der resonanten Anregung schichtspezifische Informationen zu erhalten und daher eine wichtige Ergänzung zu Photolumineszenz-Messungen darstellt. Mit der spin-flip-Raman Spektroskopie wurde die Austauschwechselwirkung insbesondere anhand der spin-Aufspaltung der Leitungsbandzustände im äußeren B-Feld analysiert. Ergänzt wurden die Untersuchungen durch begleitende Messungen. Zum einen wurden einige Materialien hinsichtlich ihrer Beschaffenheit mit Photolumineszenz- und Mikrosonden-Untersuchungen analysiert. Weiterhin wurden, durch eine entsprechende Kooperation mit K. Rönneburg, zeitaufgelöste Faraday-Rotationsmessungen an  $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Te}$ -Proben herangezogen, die wesentliche Thesen aus den spin-flip-Raman Messungen unterstützen.

Durch die Auswertung der entsprechenden spin-flip-Raman Spektren wurden wichtige Erkenntnisse über die Materialeigenschaften gewonnen, die durch eine kurze Rekapitulation der Ergebnisse der einzelnen Kapitel kurz skizziert werden sollen.

Experimentell wurden zunächst  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Se}$  - Quantentrogstrukturen untersucht mit Trogbreiten zwischen 5 und 15 nm, einem Mn-Gehalt unter 1% (das heißt ohne merkliche antiferromagnetische Mn d-d-Kopplung) und Elektronenkonzentrationen im Bereich zwischen  $10^9 \text{ cm}^{-2}$  und  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$ . Die Auswertung der Linienbreiten von spin-flip-Raman Messungen an diesen unterschiedlichen Quantentrögen hat eine deutliche Abhängigkeit dieser Signalbreiten von der Elektronenkonzentration im Quantentrog gezeigt. Mit zunehmender n-Dotierung hat sowohl die Breite des elektronischen spin-flip-Signals wie die von Signalen interner Mn-Übergänge signifikant zugenommen, was auch eine Abnahme der spin-Relaxationszeit hindeutet. Die Auswertung der Abhängigkeiten der Raman-Verschiebung für Magnetfelder bis 6T zeigt, dass der effektiv messbare Mangengehalt der einzelnen Proben mit etwa 0.6% deutlich unter dem durch das Wachstum der Proben geplanten Wert von 0.8% liegt. Dies konnte nur zum Teil durch antiferromagnetische Kopplung einzelner Mn-Atome erklärt werden. Eine weitere Reduzierung der Raman-Verschiebung lässt eine Abhängigkeit der Austauschwechselwirkung  $N_0\alpha$  von der n-Dotierung vermuten, was durch Messungen an hochdotierten volumenartigen Proben näher untersucht werden sollte. Für eine nähere Untersuchung der Quantentrogstrukturen wurde eine Reihe von spin-flip-Raman Messungen mit unterschiedlichen Anregungsenergien durchgeführt. Hierbei wurde die Wellenlänge des einfallenden Laserstrahls derart variiert, dass einige Messpunkte deutlich von einer optimalen resonanten Anregung für einen spin-flip eines Leitungsbandelektrons entfernt sind. Die Messungen haben gezeigt, dass die Raman-Verschiebung deutlich von der Anregungsenergie abhängig ist und mit zunehmender Energie größer wird. Dieser Zusammenhang wurde mit einer Inhomogenität der Mangankonzentration in der Probe erklärt. Innerhalb eines Messpunktes wurden Bereiche mit unterschiedlicher Mn-Konzentration detektiert. Die These wird durch Messungen der Linienbreite und der Intensität des spin-flip-Raman Signals unterstützt. Weitere Messungen zeigen auch eine deutliche Abnahme der Linienbreite des spin-flip-Raman Spektrums mit zunehmender Magnetfeldstärke, was ebenfalls auf eine inhomogene Signal-Verbreiterung hindeutet. Die durch die Messungen gewonnene These derartiger Inhomogenitäten wurde für die weiteren Messungen beachtet und intensiv untersucht. Insbesondere wurde für die Aufnahme der Spektren auf eine sorgfältige Bestimmung der Energie für eine resonante Anregung geachtet, um keine Verfälschungen der Messungen durch überlagerte Effekte zu erhalten.

In einem weiteren Kapitel wurden in dieser Arbeit Messungen an volumenartigen  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Se}$  - Proben vorgestellt. Hierfür wurden Proben gewachsen, die mit 500nm geeignete Schichtdicken aufweisen sollen, um keine quantentrogartige Struktur mehr vorzufinden und eine Relaxation der Schichten zu ermöglichen. Somit kann auch ein Einfluss durch Verspannungen der Probe nahezu ausgeschlossen werden. Wiederum wurden unterschiedliche n-Dotierungen realisiert. Zur Verfügung standen Proben die nominell undotiert waren sowie solche im Bereich zwischen  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  und  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Bereits Photolumineszenzuntersuchungen zeigen, dass eine exzitonische Struktur nur bis zu einer n-Dotierung

von etwa  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  erkennbar ist und dies damit für spin-flip-Raman Untersuchungen wegen der erforderlichen exzitonisch resonanten Anregung eine natürliche Grenze darstellt. Proben, die zwar hochdotiert sind, bei denen aber noch spin-flip Übergänge induziert werden können, zeigen ähnliches Resonanzverhalten wie im 2D-Fall gezeigt wurde. Eine Analyse der Linienbreiten des spin-flip-Raman Signals zeigt wiederum, dass diese Breite mit zunehmender n-dotierung zunimmt und damit die spin-Relaxationszeit kürzer wird. Zur genaueren Untersuchung dieses Phänomens wurden Ergebnisse der Rückstreuung mit denen der Vorwärtsstreuung (d.h. bei abgeätztem GaAs-Substrat) verglichen. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Breite des spin-flip-Raman Signals bei Aufnahmen in Transmission deutlich reduziert ist. Die homogene Verbreiterung des Signals konnte also signifikant reduziert werden. Durch eine quantitative Analyse der Spektren war es möglich, für die Proben spin-Relaxationszeiten  $T_2$  sowie spin-Diffusionskonstanten  $D_s$  zu bestimmen. Für eine Probe mit  $n=3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  ergab sich für  $D_s$  ein Wert von  $0.75 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$  und für  $T_2 \approx 8 \text{ ps}$ , für eine Dotierung von  $n = 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  für  $D_s \approx 1 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$  sowie für die spin-Relaxationszeit  $T_2 \approx 5.5 \text{ ps}$ . Das Ergebnis steht in Einklang mit theoretischen Überlegungen von T. Dietl, wonach sich folgender Zusammenhang ergibt:  $D_s \propto \sigma$ .

Wie sich bereits durch Messungen an semimagnetischen Quantentrogstrukturen angedeutet hatte, konnte in systematischen Messungen weiterhin ein Zusammenhang zwischen der Austauschwechselwirkung  $N_0\alpha$  der Leitungsbandelektronen mit den magnetischen Mn-Ionen und einer elektronischen n-Dotierung der Materialien gezeigt werden. Bei einer Probenreihe mit zunehmender Dotierung bis hin zum niedrigen  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ -Bereich wurde eine Abnahme der Raman-Verschiebungen beobachtet. Eine genaue Analyse der Daten zeigt eine deutliche Reduzierung der Austauschkonstanten  $N_0\alpha$  um etwa 30%. Durch Mikrosonden-Messungen wurde hierbei verifiziert, dass der Mangengehalt der Proben wie im Wachstumsprozess beabsichtigt nicht voneinander abweicht. Erklärt werden kann diese Reduktion der Austauschkonstanten bei hohen Dotierungen durch eine zunehmende Mischung s- und p-artiger Zustände im Leitungsband. Da für p-artige Zustände eine negative Austauschkonstante vorliegt, führt die Hinzunahme dieser p-Anteile in der Gesamtbetrachtung zu einem deutlich reduzierten  $N_0\alpha$ . Das beobachtete Phänomen steht auch in Einklang zu früheren Untersuchungen an  $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Te}$ -Quantentrogstrukturen.

Die beobachteten Einflüsse der Ladungsträger und deren Deutung wurden konsistent bestätigt durch zeitaufgelöste Faraday-Rotationsmessungen, die im Rahmen einer Kooperation herangezogen wurden. Die Variation der Ladungsträger wurde in diesem Fall entweder durch eine zusätzliche n-Dotierung oder durch eine zusätzliche optische Anregung von Ladungsträgern erzeugt. Konkret zeigte sich hier die Abnahme der Austauschkonstanten durch eine Abnahme der zu ihr proportionalen Larmorfrequenz mit zunehmender Ladungsträgerkonzentration.

Durch die vielfältigen Messungen an unterschiedlichen Materialsystemen und unterschiedlichen Probenstrukturen mit verschiedenen Methoden ergibt sich somit ein konsistentes Bild der Wechselwirkung magnetischer Ionen und Elektronen im Leitungsband semimagnetischer Halbleiter.



# Kapitel 8

## Summary

In the present doctoral thesis, spin flip Raman studies of semimagnetic  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Se}$ -samples were in the focus of interest. Quantum wells as well as bulk-like materials were investigated. The main goal was a better understanding of the exchange interaction behaviour of heavily n-doped semimagnetic samples. The influence of doping on the exchange interaction is of special relevance with regard to spintronics applications. Several series of high quality MBE-grown  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Se}$ -samples were available. Additionally, in a cooperation project, results on  $\text{Cd}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Te}$ , derived from Faraday rotation studies, were considered for comparison. When applying spin flip Raman spectroscopy, the ability of inelastic light scattering for a direct observation, i.e. the exchange constant  $N_0\alpha$ , was exploited. For this purpose, the Raman signal from electron transitions between the spin-split conduction band states in external B-fields up to 7 T was investigated at  $T = 1.7\text{K}$ .

In the first part of the thesis, modulation doped  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Se}$ -quantum well structures were studied with well widths between 5 and 15 nm, a Mn content  $x$  below 1% (i.e. vanishing antiferromagnetic d-d interaction of the Mn atoms) and carrier concentrations between  $10^9\text{ cm}^{-2}$  and  $10^{11}\text{ cm}^{-2}$

The evaluation of the spin flip Raman signal linewidth revealed a strong dependence on the corresponding doping level. Rising carrier concentrations in the conduction band go along with an increasing width of the spin flip signal as well as that of internal Mn-transitions. This leads to a decrease of spin relaxation times  $T_2$ . When assuming a fixed exchange constant value, the analysis of the Raman shift in an external magnetic field shows with 0.6 % a significantly smaller effective Mn-content in the sample than the nominal value of 0.8%. Due to the virtually vanishing antiferromagnetic coupling of Mn-ions this strongly indicates a decrease of the exchange interaction  $N_0\alpha$  for heavily doped samples. A systematic study with various closely spaced laser frequencies showed an inhomogeneous broadening and signal shift due to spectrally selective excitation of areas with slightly varying Mn content. For the further measurements on bulk-like materials we took advantage

of the obtained experience to avoid any influence of these effects.

In the second part of this work, n-doped  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Se}$  - bulk-like samples (thickness 500 nm) were in the focus. The doping level was varied between nominally undoped samples and  $n=10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , the Manganese content of the sample was 5%. First we investigated the linewidth of the structures. Beside the commonly used backward scattering geometry, experiments in forward scattering geometry were performed after removing the GaAs substrate by etching. The analysis of recorded spectra of the samples with doping levels up to  $n=10^{19} \text{ cm}^{-3}$  showed spin flip Raman signals up to  $n=10^{18} \text{ cm}^{-3}$  due to the excitonic resonance behaviour. The evaluation of the signal linewidth results in an enhancement by a factor of 1.7 for samples with  $n=10^{18} \text{ cm}^{-3}$  compared to those with  $n=10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Spin flip Raman measurements in forward scattering geometry show a significantly lower linewidth which could be explained by a different q-transfer to the involved electron by the scattered photon. From that the spin relaxation time  $T_2$  and the spin diffusion constant  $D_s$  could be developed. The linewidth analysis for several samples shows a significant dependency of the width on the n-doping level of the sample. With increasing doping level smaller spin relaxation times down to 5.5 ps for the heavily n-doped sample were observed as well as higher values for the spin diffusion constants up to  $1 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$ . The results are in accordance with theoretical predictions of T. Dietl.

Furthermore the analysis of the doping dependence of the exchange energy  $N_0\alpha$  for conduction band electrons was demonstrated. This was performed by means of spin flip Raman spectroscopy from comparison with time-resolved Faraday rotation experiments in a cooperation project. A distinct decrease of the conduction band exchange energy with increasing n-doping level was shown. For heavily doped samples with  $n=10^{18} \text{ cm}^{-3}$  the decrease amounts to 30% with respect to undoped samples which could be explained in terms of the increasing contributions of electronic states with finite q-vectors. Their wave function exhibits an admixture of p-like character. The reduction of the exchange energy  $N_0\alpha$  is because of the negative exchange energy  $N_0\beta$  for p-like wavefunctions. The observation commensurate to former measurements for doped quantum well structures.

In conclusion, a strong dependence of the exchange energy  $N_0\alpha$  on carrier concentration in the conduction band was demonstrated from spin-flip Raman experiments on n-doped  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Se}$ , in accordance with time-resolved Faraday-rotation measurements on optically pumped (Cd,Mn)Te. These consistent results of different tools of analysing on different sample structures underscore the presented model of an exchange constant reduction because of the admixture of s- and p-like states for the electron wave function of conduction band electrons for heavily n-doped samples.

# Literaturverzeichnis

- [And77] Andersen. *Microprobe Analysis*, volume 2 of *Cambridge: University Press*. Springer, Berlin, 1977.
- [AR91] S. Rodriguez A.K. Ramdas, editor. *Raman Scattering in Diluted Magnetic Semiconductors (in Light Scattering in Solids vi)*. Springer, Berlin, 1991.
- [Aro88] A.K. Arora, E-K. Suh, U. Debska, A.K. Ramdas. Raman-scattering study of the high-pressure phase transition in  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Se}$ . *Phys. Rev. B*, 37(6):2927, 1988.
- [Ast02] G.V. Astakhov, et al. Optical method for the determination of carrier density in modulation-doped quantum wells. *Phys. Rev. B*, 65(7):115310, 2002.
- [Bas78] G. Bastard, C. Rigaux, Y. Guldner, J. Mycielski, A. Mycielski. Effect of exchange on interband magneto-absorption in zero gap  $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ . *J. Physique*, 39:87, 1978.
- [Ber92] Bergmann, Schäfer. *Festkörper*. Walter de Gruyter, Berlin, 1992.
- [Bha83] A. K. Bhattacharjee, G. Fishman, B. Coqblin. Virtual bound state model for the exchange interaction in semimagnetic semiconductors. *Physica B*, 117:449, 1983.
- [Bha98] A. K. Bhattacharjee. Confinement-induced reduction of the effective exchange parameters in semimagnetic semiconductor nanostructures. *Phys. Rev. B*, 58(23):15660–15665, 1998.
- [Bin02a] S.J. Bingham, D. Wolverson, J.J. Davies. High-resolution optical detection of electron spin resonance in epitaxial semiconductor layers by coherent Raman spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 65(15):155301, 2002.
- [Bin02b] S.J. Bingham, D. Wolverson, J.J. Davies. Ultra-High Resolution Studies of the Strain Dependence of Electron g-Values in ZnSe. *Phys. stat. sol. (b)*, 229(2):633–636, 2002.
- [Bou02] H. Boukari, P. Kossacki, M. Bertolini, D. Ferrand, J. Cibert, S. Tatarenko, A. Wasiela, J.A. Gaj, T. Dietl. Light and electric field control of ferromagnetism in magnetic quantum structures. *Phys. Rev. Lett.*, 88(20):207204, 2002.

- [Car01] M. Cardona, P.Y. Yu. *Fundamentals of Semiconductors*. Springer, Berlin, 2001.
- [CT98] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë. *Mécanique quantique I*. Hermann, Paris, 1998.
- [Dav00] J. Davies, D. Wolverson, O.Z. Karimov, I.J. Griffin. Spin-Flip Raman scattering studies of II-VI heterostructures. *J. Crystal Growth*, 214:616–624, 2000.
- [Die91] T. Dietl, M. Sawicki, M. Dahl, D. Heiman, E.D Isaacs, M.J. Graf, S.I. Gubarev, D.L. Alov. Spin-flip scattering near the metal-to-insulator transition in  $Cd_{0.95}Mn_{0.05}Se$ : *In. Phys. Rev. B*, 43(4):3154–3163, 1991.
- [Fer01] D. Ferrand, J. Cibert, A. Wasiela, C. Bourgonon, S. Tatarenko, G. Fishman, T. Andrearczyk, J. Jaroszyn'ski, S. Kol'nik, T. Dietl, B. Barbara, D. Dufeu. Carrier-induced ferromagnetism in p- $Zn_{1-x}Mn_xTe$ . *Phys. Rev. B*, 63(8):085201, 2001.
- [Fie99] R. Fiederling, M. Keim, G. Reuscher, W. Ossau, G. Schmidt, A. Waag, L. W. Mollenkamp. Injection and detection of a spin-polarized current in a light-emitting diode. *Nature*, 402:787–789, 1999.
- [Fur88] J. K. Furdyna. Diluted magnetic semiconductors. *J. Appl. Phys.*, 64:R29, 1988.
- [Gaj78] J. A. Gaj, R. Planel, G. Fishman. Relation of Magneto-Optical Properties to Spin Alignment of  $Mn^{2+}$  Ions in  $Cd_{1-x}Mn_xTe$ . *Solid State Commun.*, 29(5):435–438, 1978.
- [Gas96] S. Gasiorowicz. *Quantenphysik*. R. Oldenbourg Verlag, München, 6. edition, 1996.
- [Geu07] J. Geurts, U. Bass, M. Lentze, V. Wagner. Analysis of lattice dynamics and magnetic properties of II-VI layers and interfaces by Raman spectroscopy. *Phys. stat. sol. (b)*, 4(11):3297–3309, 2007.
- [Gut90] J. Gutowsky, N. Presser, G. Kudlek. Optical properties of ZnSe epilayers and films. *phys. stat. sol. (a)*, 120:11 ff., 1990.
- [Hei84] D. Heiman, Y. Shapira, S. Foner. Exchange energy for conduction electrons in (Zn,Mn)Se derived from spin-flip Raman scattering and magnetization. *Solid State Commun.*, 51(8):603–606, 1984.
- [Hei86] D. Heiman, P. Becla, R. Kershaw, D. Ridgley, K. Dwight, A. Wold, R. R. Galazka. Field-induced exchange effects in (Cd,Mn)Te and (Cd,Mn)Se from photoluminescence measurements. *Phys. Rev. B*, 34(6):3961–3969, 1986.
- [Hir93] M. Hirsch, R. Meyer, A. Waag. Excitons as intermediate states in spin-flip Raman scattering of electrons bound to donors in  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  epilayers. *Phys. Rev. B*, 48(8):5217–5224, 1993.
- [Iba01] H. Ibach, H. Lüth. *Festkörperphysik*. Springer, Berlin, 2001.

- [Ima94] Y. Imanaka, N. Miura, H. Kukimoto. Polaron cyclotron resonance observed for n-type ZnSe in high magnetic fields up to 180 T. *Phys. Rev. B*, 49(24):16965, 1994.
- [Kar00] O.Z. Karimov, D. Wolverson, J.J. Davies, S.I. Stepanov, T. Ruf, S.V. Ivanov, S.V. Sorokin, C.B. O'Donnell, K.A. Prior. Electron g-factor for cubic Zn(1-x)Cd(x)Se determined by spin-flip Raman scattering. *Phys. Rev. B*, 62(24):16582–16586, 2000.
- [Kel99a] A. Keller. *Elektronische Spinflip-Ramanspektroskopie an magnetischen und nichtmagnetischen II-VI Halbleiter Heterostrukturen*. PhD thesis, Universität Würzburg, 1999.
- [Kel99b] A. Keller. *Elektronische Spinflip-Ramanspektroskopie an magnetischen und nichtmagnetischen II-VI Halbleiter Heterostrukturen*. PhD thesis, Universität Würzburg, 1999.
- [Kel04] D. Keller. *Optische Eigenschaften ZnSe-basierter zweidimensionaler Elektrolengase und ihre Wechselwirkung mit magnetischen Ionen*. PhD thesis, Universität Würzburg, 2004.
- [Kud92] G. Kudlek, N. Presser, U.W. Pohl, J. Gutowski, J. Lilja, E. Kuusisto, K. Imai, M. Pessa, K. Hingerl, K. Sitter,. Exciton complexes in ZnSe layers: a tool for probing the strain distribution. *J. Crystal Growth*, 117:309–315, 1992.
- [Kö99] B. König, U. Zehnder, D.R. Yakovlev, W. Ossau, T. Gerhard, M. Keim, A. Waag, G. Landwehr. Magneto-optical properties of ZnMnSe/ZnBeMgSe quantum wells and ZnMnSe/ZnBeSe spin superlattices. *Phys. Rev. B*, 60:2653, 1999.
- [Lar88] B. E. Larson, K. C. Hass, H. Ehrenreich, A. E. Carlsson. Theory of exchange interactions and chemical trends in diluted magnetic semiconductors. *Phys. Rev. B*, 37(7):4137–4154, 1988.
- [Lar89] B. E. Larson, H. Ehrenreich. Anisotropic superexchange and spin-resonance linewidth in diluted magnetic semiconductors. *Phys. Rev. B*, 39(15):1747–1759, 1989.
- [Len07] M. Lentze, P. Grabs, J. Geurts, K. Rönnburg, E. Mohler, H. Roskos. Carrier-density dependence of the exchange coupling between magnetic ions and conduction band electrons in heavily n-type Zn<sub>(1-x)</sub>Mn<sub>x</sub>Se and optically pumped CdMnTe. *Modern Physics B*, 2007.
- [Leo97] K. Leonardi, H. Heinke, K. Ohakawa, D. Hommel, H. Selke, F. Gindele, U. Woggon. CdSe/ZnSe quantum structures grown by migration enhanced epitaxy: Structural and optical investigations. *Appl. Phys. Lett.*, 71(11):1510, 1997.
- [Lou00] R. Loudon. *The Quantum Theory of Light*. Oxford Science Publications, Oxford, 2000.

- [Lut55] J. M. Luttinger, W. Kohn. Motion of Electrons and Holes in Perturbed Periodic Fields. *Phys. Rev.*, 97(4):1030, 1955.
- [Mac96] G. Mackh, W. Ossau, A. Waag, G. Landwehr. Effect of the reduction of dimensionality on the exchange parameters in semimagnetic semiconductors. *Phys. Rev. B*, 54(8):R5227–R5230, 1996.
- [Mad82] O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss, editor. *Landolt-Börnstein, Numerical data and functional relationships in science and technology*. Springer, Berlin, 1982.
- [Mad87] O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss, editor. *Landolt-Börnstein, Tables*. Springer, Berlin, 1987.
- [McI80] G.J. McIntyre, G. Moss, Z. Barnea. Anharmonic temperature factors of zinc selenide determined by X-ray diffraction from an extended-face crystal. *Acta Cryst. A*, 36:482, 1980.
- [Mer99] I. Merkulov, D. Yakovlev, A. Keller, W. Ossau, J. Geurts, A. Waag, G. Landwehr, G. Karczewski, T. Wojtowicz, J. Kossut. Kinetic Exchange between the conduction band electrons and magnetic ions in quantum-confined structures. *Phys. Rev. Lett.*, 83(7):1431–1434, 1999.
- [Muc04] T. Muck, J. Wagner, L. Hansen, V. Wagner, J. Geurts. Vibration dynamics and interfacial chemistry of the CdSe/BeTe interface. *Phys. Rev. B*, 69(24):245314, 2004.
- [Pet85] D. L. Peterson, D. U. Bartholomew, A. K. Ramdas, S. Rodriguez. Magnetic field and temperature tuning of resonant Raman scattering in diluted magnetic semiconductors. *Phys. Rev. B*, 31(12):7932–7936, 1985.
- [Pow99] C.D. Poweleit, A.R. Hodges, T.B. Sun, L.M. Smith, B.T. Jonker. Exciton spin thermalization in strained and relaxed ZnMnSe epilayers. *Phys. Rev. B*, 59(4):7610, 1999.
- [Rö05] K. Rönnburg. *Zeitaufgelöste Faraday-Rotation*. PhD thesis, Universität Frankfurt, 2005.
- [Sch84] M. Schulz, H. Weiss. *Semiconductors: Technology of III-V, II-VI and non-tetrahedrally bonded compounds*. Springer, Berlin, 1984.
- [Sch93] G. Schaack. *Raman Scattering in II-VI compounds*, volume 33 of *Advances in Solid State Physics*. Springer, Berlin, 1993.
- [Sha87] Y. Shapira, N.F. Oliveira Jr. High-field magnetization steps and the nearest-neighbor exchange constant in  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ ,  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ , and  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ . *Phys. Rev. B*, 35(13):6888, 1987.

- [Sir97] A. A. Sirenko, T. Ruf, K. Eberl, M. Cardona, A. A. Kiselev, E. L. Ivchenko, K. Ploog. Spin flip Raman Scattering in GaAs/AlAs multiple Quantum wells. In G. Landwehr, W. Ossau, editor, *12th International Conference High Magnetic Fields in the Physics of semiconductors*, pages 561–564, Singapore, 1997. World Scientific.
- [Stu95] J. Stuehler. *Resonante Ramanstreuung an Anregungen der  $Mn^{2+}$ -Ionen in  $Cd_{1-x}Mn_xTe/Cd_{1-y}Mg_yTe$ -Quantentrogstrukturen*. PhD thesis, Universität Würzburg, 1995.
- [Tan05] M. Tanaka. Spintronics: recent progress and tomorrow's challenges. *J. Crystal Growth*, 278:25–37, 2005.
- [Twa84] A. Twardowski, M. von Ortenberg, M. Demianiuk, R. Pauthenet. Magnetization and exchange constants in ZnMnSe. *Solid State Commun.*, 51:849, 1984.
- [Wei92] R. Weidemann, H-E. Gumlich, M. Kupsch, H-U. Middelman, U. Becker. Partial density of Mn 3d states and exchange-splitting changes in  $Zn_{(1-x)}Mn_xY$  (Y=S,Se,Te). *Phys. Rev. B*, 45(3):1172, 1992.
- [Wil95] M. Willatzen, M. Cardona, N. E. Christensen. Spin-orbit coupling parameters and electron g factor of II-VI zinc-blende materials. *Phys. Rev. B*, 51(24):17992–17994, 1995.
- [Win04] R. Winkler, M. Oestreich. Spinelektronik. *Physik Journal*, 11:39–44, 2004.
- [Wol95] K. Wolf, A. Elstner, H. Stanzl, T. Reisinger, W. Gebhardt. Resonant luminescence of excitons, Cl-donors and N-acceptors in epitaxially grown ZnSe/GaAs-layers. 65(4):185–197, 1995.
- [Wol99] D. Wolverson, J.J. Davies, C.L. Orange, K. Otaga, Sz. Fujita, Sg. Fujita, K. Nakano, H. Okuyama, S. Itoh, B. Jobst, D. Hommel. Spin-flip Raman scattering of wide-band-gap II-VI ternary alloys. *Phys. Rev. B*, 60(19):13555–13560, 1999.
- [Wö97] M. Wörz, E. Griehl, T. Reisinger, R. Flierl, B. Haserer, T. Semmler, T. Frey, W. Gebhardt. Gap energies, exciton binding energies and band offsets in ternary ZnMgSe compounds and ZnSe/ZnMgSe heterostructures. *Phys. stat. sol. (b)*, 202:805, 1997.
- [Yan99] G. Yang, J.K.Furdyna, H. Luo. Exchange-interaction-induced shift of  $Mn^{2+}$  EPR in II-VI semiconductors. *Phys. Rev. B*, 59(4):2768–2772, 1999.
- [Yao87] T. Yao, Y. Okada, S. Matsui, K. Ishida, I. Fujimoto. The effect of lattice deformation on optical properties and lattice parameters of ZnSe grown on (100) GaAs. *J. Crystal Growth*, 81:518 ff., 1987.
- [Zeh98] U. Zehnder. Magnetooptische Untersuchungen an neuartigen und semimagnetischen II-VI-Halbleiter-Heterostrukturen. Master's thesis, Universität Würzburg, 1998.



# Abbildungsverzeichnis

- 1.1 Ziel der Forschung ist die Analyse der Abhängigkeit elektronischer und magnetischer Eigenschaften diverser Heterostrukturen von verschiedenen Parametern wie zum Beispiel des verwendeten Materials, der elektronischen Dotierung und der Strukturierung und Dimensionierung der Proben. . . . . 8
- 2.1 Links: Messaufbau für spin-flip-Raman Messungen. Anregungsquelle: durchstimmbarer Farbstofflaser; Magnetfeld: supraleitender split-coil-magnet; Detektion: Dilor xy-Spektrometer. Rechts oben: Strahlengang im inneren des Kryostaten für Reflexions-Messungen. Rechts unten: Strahlengang im inneren des Kryostaten für Messungen in Transmission . . . . . 11
- 3.1 Einheitszelle eines Zinkblende-Gitters mit der Gitterkonstante  $a_0$ . Die hellen und dunklen Kreise sollen die Atome des jeweiligen Untergitters symbolisieren. . . . . 14
- 3.2 Elektronische Bandstruktur von ZnSe, gerechnet mit einer pseudopotential Methode [Car01]. Die fundamentale Bandlücke  $E_0$  befindet sich zwischen dem  $\Gamma_6$ -Leitungsband und dem  $\Gamma_8$ -Valenzband. Bei 1.6K kann für  $E_0$  ein Wert von 2.82 eV gemessen werden.[Mad82] . . . . . 16
- 3.3 Links: Schematische Darstellung von Valenzband und Leitungsband für ZnSe. Rechts: Schematischer Bandverlauf von Valenzband und Leitungsband für  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Se}$  mit einem geringen Mn-Gehalt . . . . . 17
- 3.4 Ausgehend von ZnSe nimmt für  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Se}$  mit zunehmendem Mangangehalt die Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband zunächst ab, steigt dann aber deutlich gegenüber dem Wert für reines ZnSe an. . . . . 18
- 3.5 Schematische Darstellung der Zustände der Mn-3d-Schale. Im linken Teil der Darstellung ist ein freies Mn-Ion dargestellt. Rechts ist die Aufspaltung des Grundniveaus in einem äußeren magnetischen Feld gezeigt [Fur88]. . . . . 19

- 3.6 Die Graphik zeigt die experimentell bestimmten Werte  $S_{eff}$  sowie  $T_0$ . Die Daten stammen aus: [Zeh98]. . . . . 23
- 3.7 Links: Energieaufspaltung der Subbänder im Leitungsband mit  $s=1/2$  und  $s=-1/2$  aufgrund des klassischen Zeemaneffekts. Rechts: Aufspaltung der Subbänder im Leitungsband eines semimagnetischen Halbleiters aufgrund der Austauschwechselwirkung bei innerer Magnetisierung. Unten: Giant-Zeeman Splitting. Unter realen Bedingungen kommt es zu einer Überlagerung der Aufspaltung aufgrund der Magnetisierung und des klassischen Zeeman-Effekts. Während bei kleineren und mittleren Magnetfeldern (für die vorliegenden Proben bis etwa 5T) der Zeeman-Effekt vernachlässigbar klein ist, spielt er bei großen Magnetfeldern aufgrund der Sättigung in der Ausrichtung der magnetischen Ionen eine wichtige Rolle. . . . . 27
- 4.1 Raman-Spektrum einer  $Zn_{(1-x)}Mn_xSe$  -Probe. Als Anregung dient ein Laserstrahl mit einer Wellenlänge von etwa 435 nm. Im Spektrum zeigt sich bei  $253\text{ cm}^{-1}$  ein ZnSe-LO-Phonon und bei  $507\text{ cm}^{-1}$  das doppelte LO-Phonon. Deutlich ist die Exzitonische Struktur im Spektrum erkennbar. Da eine Anregung in Resonanz zu dessen Energie verwendet wurde, sind die Phononen bereits mit Integrationszeiten von wenigen Sekunden im Spektrum detektierbar. . . . . 30
- 4.2 Feynmann-Diagramm eines Raman-Prozesses . . . . . 31
- 4.3 Energie-Diagramm eines Ramanprozesses. Durch die Absorption eines Photons wird ein angeregter Zustand erzeugt. Wird nun beispielsweise ein Phonon erzeugt, wird bei der Rekombination von Elektron und Loch ein Photon mit niedrigerer Energie emittiert. . . . . 32
- 4.4 Das Spektrum zeigt neben exzitonischen Signalen einer  $Zn_{(1-x)}Mn_xSe$  -Probe die für das Material charakteristischen Phononen. Darüber hinaus ist ein schwaches spin-flip-Raman Signal erkennbar, das unter resonanter Anregung deutlicher detektierbar wird (inneres Bild). Die farbigen Pfeile zeigen die Energie der jeweils verwendeten Laserlinie. . . . . 36
- 4.5 Visualisierung eines Stokes - spin-flip-Raman Prozesses an einer Halbleiterprobe im Magnetfeld . . . . . 37
- 4.6 Visualisierung eines Anti-Stokes-spin-flip-Raman Prozesses an einer Halbleiterprobe im Magnetfeld; Im Gegensatz zu Abbildung 4.5 wird hier ein Elektron vom oberen Subband in das untere übertragen. Das ausfallende Licht ist gegenüber dem einfallenden blauverschoben . . . . . 38

- 4.7 Spin-flip-Raman Spektren einer  $Zn_{(1-x)}Mn_xSe$  -Probe bei verschiedenen Magnetfeldstärken. Als Anregung dient ein Laserstrahl mit einer Wellenlänge von etwa 435 nm. Bereits bei kleinen Magnetfeldstärken ist eine Energieaufspaltung der spin-Bänder im Leitungsband von über  $80\text{ cm}^{-1}$  erkennbar. Mit zunehmendem Magnetfeld verschiebt sich das entsprechende Signal zu höheren Wellenzahlen. . . . . 41
- 4.8 Links: Schematische Darstellung des Raman-Prozesses für PR-Übergänge (Quelle: [Stu95]). Analog zum spin-flip Prozess an freien Ladungsträgern setzt sich dieser Streumechanismus aus zwei Dipol-Übergängen und einem Austausch-Prozess zusammen. Im Rahmen der Auswahlregeln sind Übergänge bis  $\Delta m_z = \pm 2$  zu erwarten. Rechts: An einer  $Mn^{2+}$ -haltigen Probe gemessene Raman-Übergänge. . . . . 43
- 5.1 Probenaufbau: GaAs-Substrat; erste Buffer-Schicht:  $(Zn,Be)Se$  mit 8% Be und einer Dicke von 30 nm gefolgt von einem zweiten Buffer  $(Zn,Be)Se$  mit 6% Be und einer Dicke von 100 nm. Anschließend folgt der  $Zn_{(1-x)}Mn_xSe$ -Quantentrog mit einer Breite zwischen 5 und 15 nm. Die folgende  $(Zn,Be)Se$  Barriere hat wiederum 6 % Be-Gehalt und eine Dicke von 10 nm ehe eine modulationsdotierte 10 nm dicke Schicht folgt. Den Abschluss bilden eine 10 nm dicke  $(Zn,Be)Se$  Schicht mit 6 % Be gefolgt von einer Barrierenschicht mit 8 % Be-Anteil. Die einzelnen Proben entscheiden sich hinsichtlich der n-Dotierung, die in folgendem Bereich liegt:  $10^9\text{ cm}^{-2} < n < 3 \times 10^{11}\text{ cm}^{-2}$ . . . . . 46
- 5.2 Schematische Darstellung eines Quantentrogs. Die Trogtiefe sei  $V_0$ , die Breite  $a$ . Aus dem "Confinement" ergibt sich eine Quantisierung der Energien im Leitungsband. Die ersten beiden Energieniveaus sind dabei exemplarisch eingezeichnet. . . . . 47
- 5.3 Aufgrund unterschiedlicher effektiver Massen kommt es im Valenzband zu einer Aufspaltung zwischen Leichtlochzuständen und Schwerlochzuständen. In einem Quantentrog sind leichte Löcher und schwere Löcher separiert ( $\epsilon_{hh} \neq \epsilon_{lh}$ ). Bei Volumenproben ist  $k=0$  möglich, so dass hier eine Entartung vorliegen kann. . . . . 49

- 5.4 In der linken Abbildung ist das Spektrum einer Probe mit einem 15nm breiten Quantentrog bei  $T=1.6$  K dargestellt. Die Probe enthält nominell 0.8% Mangan und eine elektronische n-Dotierung in Höhe von  $n = 5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ . Erkennbar sind sowohl das spin-flip-Raman Signal der Elektronen im Quantentrog sowie paramagnetische Resonanzen der Mn-Ionen in den Flanken der Laserlinie. Im rechten Teil der Abbildung sind die Positionen der elektronischen spin-flip Signale in Abhängigkeit von der Stärke des angelegten äußeren Magnetfelds in Voigt-Geometrie dargestellt. Die durchgezogene Linie stellt einen Fit mit einer Brillouin-Funktion dar. Der damit ermittelte Mn-Gehalt ist  $x_{eff} \approx 0.65\%$ , die Temperatur  $T + T_0 = 3.5$  K. . . . . 50
- 5.5 In der oberen Kurve (blau) ist die Linienbreite des elektron-spin-flip Signals verschiedener  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Se}$  heterostruktur-Proben mit Quantentrögen von 15 nm Breite dargestellt. Die Proben sind unterschiedlich n-dotiert, so dass die Ladungsträgerkonzentration zwischen  $1 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$  und  $3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  variiert. Unten (rot) ist die Linienbreite der  $\text{Mn}^{2+}$ -PMR Übergänge dargestellt, die ebenfalls mit zunehmender n-Dotierung zunimmt. . . . . 52
- 5.6 Die Abhängigkeit des spin-flip-Raman Signals im Leitungsband von der Anregungsenergie des verwendeten Laserlichts. Oben (blau) ist die Position des Signals relativ zur gemessenen Laserlinie, also die Raman-Verschiebung in meV dargestellt. Die durchgezogene Linie stellt einen linearen Fit dar. Im mittleren Bildteil (schwarz) ist die Linienbreite des spin-flip Signals in Abhängigkeit der Anregungsenergie aufgetragen. Die Linie stellt einen Gauss-Fit dar. Im unteren Bildteil (rot) wird die Intensität des spin-flips dargestellt. Auch hier können die Messwerte durch einen Gauss-Fit angenähert werden. Die Messungen zeigen, dass in der Probe Inhomogenitäten bezüglich der Mangankonzentration vorliegen. . . . . 53
- 5.7 Schematische Darstellung der Bandaufspaltung einer  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Se}$  -Probe mit Quantentrog. Die Variation der Mn-Konzentration bewirkt eine unterschiedlich starke Aufspaltung der beiden Subbänder des Leitungsbandes in einem äußeren Magnetfeld. Blaue Übergänge symbolisieren das einfallende Laserlicht, rot ist das emittierte Licht dargestellt, während der schwarze Pfeil den spin-flip verdeutlichen soll. Die Variation in der Anregungsenergie bewirkt für unterschiedliche Mn-Konzentrationen resonante Bedingungen und damit unterschiedliche Raman-Verschiebungen. Durch die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Mn-Konzentration lassen sich die beobachtete Intensitätsverteilung und die Linienbreite des spin-flip-Raman Signals erklären. . . . . 55

5.8 Abhängigkeit der Linienbreite des spin-flip-Raman Signals von einem äußeren angelegten B-Feld zwischen 0 und 6T. Im Fall sehr kleiner Magnetfelder ist kein Signal beobachtbar, da die Aufspaltung der verschiedenen spin-Zustände im Leitungsband nicht groß genug ist. Für zunehmende Felder ist eine Abnahme der Linienbreite feststellbar. Ab etwa 4T kann eine Sättigung des Effekts beobachtet werden. Die durchgezogene Linie symbolisiert einen Fit der Daten mit einer Brillouin-Funktion . . . . . 57

6.1 Schematischer Aufbau der untersuchten Proben. Substrat: GaAs; erste Buffer-Schicht: (Zn,Be)Se mit 4% Be und einer Dicke von 100 nm; bulkartige n-dotierte (Zn,Mn)Se Schicht mit 5% Mn und einer Dicke von 500 nm; abschließende Buffer-Schicht: (Zn,Be)Se mit wiederum 4% Be und einer Dicke von 100 nm. Die einzelnen Proben unterscheiden sich hinsichtlich der n-dotierung. . . . . 60

6.2 Photolumineszenzspektren von  $Zn_{(1-x)}Mn_xSe$  -Volumenproben; effektiver Mangengehalt:  $x=0.05$ ; elektronische Dotierung von unten nach oben zunehmend. Die Daten stammen zum Teil von R. Fiederling. . . . . 61

6.3 Spin-flip-Raman Spektrum einer  $Zn_{0.95}Mn_{0.05}Se$ -Probe bei 2.5T. Die Anregungsenergie liegt bei 2.808 eV, die elektronische Dotierung bei  $n=3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  . . . . . 62

6.4 Resonanz der spin-flip-Raman Signale einer  $Zn_{(1-x)}Mn_xSe$  - Probe. Das einfallende Licht ist dabei  $\sigma$ -polarisiert, das gestreute  $\pi$ -polarisiert. Die Intensität des einfallenden Laserlichts beträgt in allen Fällen 50 mW. . . . . 63

6.5 Linienbreite des elektronischen spin-flip Signals n-dotierter  $Zn_{0.95}Mn_{0.05}Se$  Proben mit unterschiedlicher Dotierung bis zu  $n=10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Die dazugehörige Streugeometrie ist hier die Rückstreuung. Die äußere Temperatur der Probe ist etwa 1,6K. . . . . 66

6.6 oben: Schematische Darstellung der Rückstreugeometrie. unten: Vorwärtstreuung. Linke Bildhälfte: räumliche Anordnungen mit den Ausbreitungsrichtungen des einfallenden und des gestreuten Lichts. Rechte Bildhälfte: Impulserhaltungsdiagramme mit den einfallenden und gestreuten Wellenvektoren ( $k_i, k_s$ ) und dem Wellenvektorübertrag  $q$  an die Elementaranregung der Probe. . . . . 67

6.7 In Transmission kommt es zu "senkrechten" Übergängen der Elektronen, der zugehörige Impulsübertrag ist fast Null. Bei Rückstreu-Geometrie wird hingegen ein Impuls  $q$  übertragen, der zu "verkippten" Übergängen führt. Das entsprechende spin-flip-Raman Signal ist daher verbreitert. . . . . 68

- 6.8 Spin-flip-Raman Signale einer hochdotierten  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{Se}$  - Probe. Der linke Teil beinhaltet Messungen in Rückstreugeometrie. Der untere Teil zeigt die Abhängigkeit des spin-flip-Raman Signals von einem äußeren magnetischen Feld. Der Verlauf kann durch eine Brillouin-Funktion (durchgezogene Linie) gut angenähert werden. Im oberen Teil sind die Linienbreiten der Spektren aufgetragen. Eine leichte Zunahme der Halbwertsbreite mit zunehmendem Feld deutet auf eine inhomogene Verbreiterung durch Mangan-Fluktuationen hin. Im rechten Bild sind die Ergebnisse aus Transmissionsmessungen zu sehen. Im unteren Teil ist wiederum die Position des spin-flip-Raman Signals dargestellt und im oberen Feld die Linienbreite aufgetragen. Eine deutliche Verschmälerung gegenüber der Rückstreugeometrie ist hierbei erkennbar. . . . . 69
- 6.9 Linienbreiten für eine hochdotierte Probe in Rückstreugeometrie und Transmission. Aus den experimentellen Werten können die spin-Relaxationszeit  $T_2$  sowie die spin-Diffusionskonstante  $D_s$  bestimmt werden. Die Linie stellt einen Fit der Gleichung 6.2 dar. . . . . 71
- 6.10 Linienbreiten für eine niedriger dotierte Probe in Rückstreugeometrie und Transmission. Aus den experimentellen Werten können die spin-Relaxationszeit  $T_2$  sowie die spin-Diffusionskonstante  $D_s$  bestimmt werden. Die Linie stellt einen Fit der Gleichung 6.2 dar. . . . . 72
- 6.11 Photolumineszenz-Spektrum einer n-dotierten  $(\text{Zn},\text{Mn})\text{Se}$ -Probe mit einer Dotierung von  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Zu sehen sind im Spektrum die Laserlinie als Anregung sowie zwei Exzitonen. Befindet sich die Probe in einem äußeren Magnetfeld und wird die Laserenergie in Resonanz zum höher energetischen Exziton gebracht, ist ein spin-flip-Raman Übergang beobachtbar. . . 74
- 6.12 a) Abhängigkeit der spin-flip-Raman Verschiebung in Voigt-Geometrie für verschiedenen n-Dotierungen b) Reduzierung der Austauschenergie  $N_0\alpha$  für zunehmende Ladungsträgerkonzentration . . . . . 75
- 6.13 Dimensionsbedingte Abnahme der elektronischen Austauschwechselwirkungsenergie  $N_0\alpha$  mit abnehmender Quantentrogbreite. Die Punkte stellen die Messergebnisse der spin-flip-Raman Spektroskopie dar. Die durchgezogene und die gestrichelte Linie ergeben sich aus Gl. 6.5 für zwei unterschiedlich angenommene Energiewerte der unbesetzten  $\text{Mn}^{2+}$ -3d-Orbitale [Mer99]. . . . . 77
- 6.14 Die durchgezogene Linie zeigt  $\alpha(k)/\alpha_0$  für das in Gleichung 6.6 dargelegte k.p-Modell. Die Punkte stellen die mittels spin-flip-Raman Spektroskopie gewonnenen Messergebnisse dar. Die Unsicherheiten ergeben sich aufgrund von Fehlern in der Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration und aufgrund von Unsicherheiten bei der Auswertung der Spektren. . . . 79

6.15 Mit Micro-Probe Experimenten wurde der Mn-Gehalt der untersuchten Proben bestimmt. Hierfür wurden für jede der unterschiedlich dotierten Proben 10 verschiedene Messungen an unterschiedlichen Stellen der Probenoberfläche durchgeführt. Es zeigt sich, dass der Mangananteil in den Proben nahezu gänzlich unabhängig von der elektronischen n-Dotierung konstant ist. . . . . 81

6.16 Zeitaufgelöste Photolumineszenz-Messungen eines semimagnetischen Halbleiters in einem äußeren magnetischen B-Feld (4 T) zeigen deutliche Oszillationen der angeregten Ladungsträger. Aus diesen sogenannten spin-Quantenschwebungen kann die Larmor-Frequenz der Elektronen bestimmt werden. Die rote Kurve wurde mit Hilfe eines rechts-zirkular polarisierten Laserstrahls aufgenommen, die blaue mit einem links-zirkular polarisierten. Der exponentielle Abfall der Amplituden wird durch die Relaxation der angeregten Elektronen hervorgerufen (aus [Rö05]). . . . . 82

6.17 Dargestellt sind spin-Quantenschwebungen einer (Cd,Mn)Te-Probe mit unterschiedlicher zusätzlicher optischer Anregung. Deutlich erkennbar ist dabei, dass mit steigender Anregungsdichte eine Abnahme der Frequenz der Schwebung korreliert. Die Stärke der Faraday-Rotation nimmt hingegen zu. Die Daten wurden von K. Rönnburg zur Verfügung gestellt. . . . . 83

6.18 Die oberen, blau dargestellten Messwerte zeigen die aus den zeitaufgelösten Photolumineszenz-Untersuchungen evaluierten Werte der Larmor-Frequenz in Abhängigkeit der jeweiligen freien Ladungsträgerkonzentration. Diese wurden anhand der eingestellten Pumpleistung eines zusätzlichen Pumpstrahls ermittelt. Die unteren, rot dargestellten Messwerte wurden mit einer zusätzlich n-dotierten (Cd,Mn)Te Probe gewonnen. . . . . 84



# Publikationsverzeichnis

1. J. Zeman, A.J. Poulter, M. Lentze, C. Faugeras, G. Martinez, R. Hey, K.J. Friedland.  
*The Influence of acceptors on cyclotron resonance in high electronic density 2DEG*  
Physica B **298**, 226-229 (2001)
2. Ch. Barglik-Chory, D. Buchold, M. Schmitt, W. Kiefer, C. Heske, C. Kumpf, O. Fuchs,  
L. Weinhardt, A. Stahl, E. Umbach, M. Lentze, J. Geurts, G. Müller.  
*Synthesis, structure and spectroscopic characterization of water-soluble CdS nano-  
particles*  
Chemical Physics Letters **379**, 443-451 (2003)
3. R. Srnanek, J. Geurts, M. Lentze, G. Irmer, D. Donoval, P. Brdecka, P. Kordos,  
A. Förster, B. Sciana, D. Radziewicz, M. Tlaczala.  
*Study of  $\delta$ -doped GaAs layers by micro-Raman spectroscopy on bevelled samples*  
Applied Surface Science **230**, 379-385 (2004)
4. A.G. Milekhin, A.I. Toropov, A.K. Bakarov, M. Lentze, J. Geurts, D.R.T. Zahn.  
*Electronic Raman Scattering in Self-organized InAs Quantum Dot Structures*  
NGS **12** (Proceedings), 102-107 (2005)
5. R. Srnanek, G. Irmer, J. Geurts, M. Lentze, D. Donoval, B. Sciana, D. Radziewicz,  
M. Tlaczala, M. Florovic, I. Novotny.  
*Micro-Raman study of photoexcited plasma in GaAs bevelled structures*  
Applied Surface Science **243**, 96-105 (2005)
6. M. Lentze, L.C. Smith, D. Wolverson, P. Grabs, J. Geurts, L.W. Molenkamp.  
*Spin flip Raman spectroscopy on heavily doped ZnMnSe layers*  
phys. stat. sol. (c) **3**, No.4, 1118-1121 (2006)
7. R. Srnanek, J. Geurts, M. Lentze, G. Irmer, J. Kovac, D. Donoval, D.S. Mc Phail,  
P. Kordos, M. Florovic, A. Vincze, B. Sciana, D. Radziewicz, M. Tlaczala.  
*Determination of the doping concentration profile in Si  $\delta$ -doped GaAs layers using  
micro-Raman spectroscopy of bevelled structures*  
Thin Solid Films **497**, 7-15 (2006)
8. M. Lentze, P. Grabs, J. Geurts, K. Rönneburg, E. Mohler, H. Roskos.  
*Carrier-density dependence of the exchange coupling between magnetic ions and*

- conduction band electrons in heavily n-type  $Zn_{(1-x)}Mn_xSe$  and optically pumped  $Cd_{(1-x)}Mn_xTe$*   
Modern Physics B, (2007)
9. Le Van Khoi, A. Avdonin, R.R. Galazka, M. Lentze, C. Kehl, J. Geurts, M. Eyring, G. Astakhov, W. Ossau.  
*Laser controlled magnetization in bulk  $Zn_{(1-x)}Mn_xTe$*   
Phys. Stat. Sol. (b) **244**, No. 5, 1680-1684 (2007)
10. A. Milekhin, A. Toropov, A. Bakarov, C. Kehl, M. Lentze, J. Geurts, D. Zahn.  
*Raman scattering by phonons and electronic excitations in  $In(Ga)As/Al(Ga)As$  quantum dot structures*  
Phonons 2007 (Proceedings), (2007)
11. C. Chory, R.B. Neder, V.I. Korsunskiy, F. Niederdraenk, C. Kumpf, E. Umbach, M. Schumm, M. Lentze, J. Geurts, G. Astakhov, W. Ossau, and G. Müller.  
*Influence of liquid-phase synthesis parameters on particle sizes and structural properties of nanocrystalline ZnO powders*  
Phys. Stat. Sol. (c) **4**, 3260-3269 (2007)
12. J. Geurts, U. Bass, M. Lentze, and V. Wagner.  
*Analysis of lattice dynamics and magnetic properties of II-VI layers and interfaces by Raman spectroscopy*  
Phys. Stat. Sol. (c) **4**, 3297- 3309 (2007)
13. L.C. Smith, J. Davies, D. Wolverson, M. Lentze, J. Geurts, T. Wojtowicz, G. Karczewski.  
*Dependence of multiple  $Mn^{2+}$  spin-flip Raman scattering in quantum wells on the magnetic field direction*  
Physical Review B **77**, 115341 (2008)
14. W. Szuskiewicz, J.F. Morhange, M. Schumm, M. Lentze, Z. Golacki, P. Skupinski, K. Graszka, J. Geurts  
*Raman spectroscopy of  $ZnCoO$  bulk mixed crystals*  
Materials Science-Poland **26**, 1045 (2008)
15. L.C. Smith, D. Wolverson, S.J. Bingham, J. Davies, M. Lentze, J. Geurts, M. Wiater, G. Karczewski, T. Wojtowicz  
*Coherent Raman Spectroscopy of  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  Quantum Wells*  
JOURNAL OF THE KOREAN PHYSICAL SOCIETY (Special Issue 2) **53**, 2787 (2008)

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die mich bei dieser Arbeit unterstützt haben:

- Ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Jean Geurts für die Möglichkeit, in seiner Arbeitsgruppe diese Dissertation anzufertigen. Für seine konstruktive Unterstützung bei allen experimentellen Fragen und die fruchtbaren Diskussionen der Ergebnisse bin ich sehr dankbar. Seine Darstellung vieler physikalischer Grundlagen waren stets hilfreich.
- Bedanken möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Laurens Molenkamp für die guten Arbeitsmöglichkeiten am Lehrstuhl für Experimentelle Physik III und die stetigen Diskussionen über die Grenzen und Möglichkeiten der Spintronic. Mit seiner Weltoffenheit und seinen innovativen und originellen Ansätzen trägt er maßgeblich zur positiven Arbeitsatmosphäre bei.
- Bedanken möchte ich mich auch bei meinen ehemaligen Kollegen der Arbeitsgruppe, Herrn Dr. Tobias Muck und Herrn Dr. Joachim Wagner. Sie haben meine Laborarbeit in den ersten Jahren gut begleitet.
- Besonderer Dank gebührt meinen Mitdoktoranden Herrn Michael Leufgen, Herrn Utz Bass, Herrn Christian Kehl, Herrn Markus Michelfeit und Herrn Marcel Schumm. Sie haben mir bei apparativen Problemen stets kompetent geholfen, mich bei vielen Messungen unterstützt und standen für offene, kollegiale Gespräche immer zur Verfügung.
- Für das Wachstum der Proben gilt mein besonderer Dank Herrn Dr. Tarras Slobodsky, Herrn Dr. Peter Grabs und Herrn Prof. Dr. Grek Karczewski. Ohne die qualitativ hochwertigen Heterostrukturen und das gezielte Wachstum einzelner Proben wäre die Arbeit so nicht möglich gewesen.

- Zum guten Gelingen meiner Arbeit hat besonders die Kaffee-Runde der EPIII beigetragen. Die Mittagspausen waren stets geprägt von interdisziplinären Diskussionen. Einige Proben sind auf diese unkonventionelle und dennoch stets zielorientierte Zusammenarbeit zurückzuführen. Das offene Wort unter Kollegen habe ich neben dem hervorragenden Kaffee in den letzten Jahren sehr geschätzt.
- Großer Dank gilt den Kooperationspartnern Prof. John Davies, Dr. Daniel Wolverson sowie Dr. Lowenna Smith von der University of Bath. Durch den stetigen Kontakt habe ich viele Einblicke in die Raman-Spektroskopie gewinnen können. Die gemeinsamen Messungen waren stets zielgerichtet und haben zu meinem physikalischen Verständnis viel beigetragen.
- Herrn Manger und Herrn Ebert danke ich für die hervorragende technische Unterstützung bei meinen Messungen. In technischen Fragen habe ich stets kompetenten Rat erhalten und selbst in kritischen Phasen fanden sich stets einige Liter Helium für den Kryostaten.
- Frau Anja Brück-Poirier möchte ich danken für die vielen kleinen Hilfen im Büroalltag.
- Für die Unterstützung während meines Studiums und die gute Begleitung meines Projekts möchte ich meinen Eltern Hildegard und Othmar Lentze danken. Meinem Vater gilt zudem mein Dank für die sprachliche Durchsicht meiner Arbeit.
- Besonderer Dank gilt meiner Frau Patricia, meiner Tochter Juliette und meinem Sohn Maurice.
- Für die finanzielle Unterstützung der Promotion danke ich der bischöflichen Studienförderung CUSANUSWERK. Die ideelle Förderung CUSANUSWERKS hat zudem viel zu meiner Persönlichkeitsbildung beigetragen.
- Für die Finanzierung notwendiger Investitionen und die Bewilligung des projektspezifischen Verbrauchsmaterials im Rahmen des SFB 410 danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG).



# Lebenslauf

## Persönliche Angaben

Name: Michael Othmar Lentze  
Geburtsdatum: 19.11.1974  
Geburtsort: Würzburg  
Familienstand: verheiratet  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Konfession: r.k.

## Schulbildung

Grundschule: Waltherschule Würzburg (1981 - 1985)  
Gymnasium: Wirsberg-Gymnasium Würzburg, neusprachlicher Zweig (1985 - 1994)  
Allgemeine Hochschulreife: Juli 1994

## Zivildienst

Mainfränkischen Werkstätten  
(1994 - 1995)

## Studium

Universität: Julius-Maximilians-Universität Würzburg  
Fächer: Mathematik & Physik für das Lehramt an Gymnasien  
Auslandsaufenthalt: Studienjahr in Grenoble/ Frankreich (1998/1999)  
Anfertigung der schriftlichen Hausarbeit für das erste Staatsexamen am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Grenoble zum Thema: „Étude de la résonance cyclotron d'un gaz d'électrons bidimensionnel par spectroscopie infrarouge“ (1999)  
Abschluss: Staatsexamen (2001)  
Förderung: Stipendiat in der Grundförderung der Bischöflichen Studienförderung CUSANUSWERK (1997 - 2001)

## Promotion

Doktorvater:	Prof. Dr. Jean Geurts
Thema:	Spin-flip-Raman Untersuchungen an semimagnetischen II-VI Halbleiter-Quantentrögen und Volumenproben
Förderung:	Promotionsförderung durch das CUSANUSWERK
Lehrstuhl:	Experimentelle Physik III
Auslandsaufenthalt:	University of Bath (United Kingdom): (April - Juni 2003)
Besondere Tagungen:	International Conference on Physics of Semiconductors (Flagstaff/ Arizona, USA, 2004) International Conference on II-IV Semiconductor Materials (Warsaw/ Polen, 2005) International Conference on High Magnetic Fields in Semiconductor Physics (Würzburg, 2006)

## Tagungen des Cusanuswerks im Rahmen der Promotionsförderung

Auslandsakademie:	Tschechien - Eine Reise nach Mitteleuropa (2002)
Graduertentagung:	Aspekte christlicher Eschatologie (2003)
Europäisches Kolloquium:	Polen und Deutsche in Europa - Polacy i Niemcy w Europie (2004)
Int. Doktorandenkolloquium:	Erinnerung und Identität - Lublin/Polen (2006)

## Weitere Tagungen

BASF-Akademie:	Corporate Social Responsibility (2005)
----------------	--

## Sprachkurse

Französisch:	Sprachkurs an der Université Stendhal (Grenoble/ Frankreich, 1998) Semesterkurse zum Gallicum an der Universität Würzburg (1999 - 2002)
--------------	--



# Ehrenwörtliche Erklärung

gemäß § 5 Abs. 2 Ziff. 2, 3 und 5  
der Promotionsordnung vom 22. September 2003 der  
Fakultät für Physik und Astronomie  
der Universität Würzburg

Hiermit erkläre ich ehrenwörtlich, dass ich die Dissertation selbständig und ohne Hilfe eines kommerziellen Promotionsberaters angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Die Dissertation wurde bisher weder in gleicher noch in anderer Form in einem anderen Prüfungsfach vorgelegt.

Am 19. Juli 2001 wurde mir vom Bayerischen Staatsministerium für Unterricht und Kultus das Zeugnis über die erste Staatsprüfung für das Lehramt an Gymnasien in den Fächern Mathematik und Physik übergeben.

Weitere akademische Grade habe ich weder erworben noch versucht zu erwerben.

Würzburg, den 19. März 2009

(Michael Lentze)