

# **Ultraschnelle Spindynamik in Halbleitern und Halbleiternanostrukturen weiter Bandlücke**

Dissertation  
zur Erlangung des akademischen Grades  
des Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
an der Universität Konstanz  
Fachbereich Physik

vorgelegt von Nils Janßen

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Juni 2010

Referent: Prof. A. Leitenstorfer

Referent: Prof. U. Rüdiger



---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen des Magnetismus</b>	<b>5</b>
2.1	Die magnetische Suszeptibilität und magnetische Ordnung . . . . .	5
2.2	Das magnetische Moment . . . . .	7
2.2.1	Magnetische Bahn- und Spinmomente . . . . .	7
2.2.2	Larmorpräzession und Zeemanaufspaltung . . . . .	9
2.3	Magnetismus isolierter magnetischer Momente . . . . .	10
2.3.1	Diamagnetismus und Paramagnetismus . . . . .	11
2.3.2	Modell eines Paramagneten: Die Brillouin Funktion . . . . .	12
2.3.3	Die Hundschen Regeln . . . . .	14
2.4	Wechselwirkungen magnetischer Momente . . . . .	15
2.4.1	Magnetische Dipolwechselwirkung . . . . .	15
2.4.2	Austauschwechselwirkung . . . . .	16
2.4.3	Mechanismen der Austauschwechselwirkung . . . . .	19
2.5	Das magnetische Moment des Atomkerns . . . . .	19
2.6	Der magneto-optische Faraday-Effekt . . . . .	20

<b>3</b>	<b>Verdünnte magnetische Halbleiter</b>	<b>25</b>
3.1	Mögliche Ursachen des Ferromagnetismus . . . . .	26
3.1.1	Ladungsträgervermittelte Austauschwechselwirkung . . . . .	26
3.1.2	Gebundene magnetische Polaronen . . . . .	28
3.1.3	Ferromagnetismus durch sekundäre Phasen . . . . .	28
3.2	Einfluss des Wirtshalbleiters auf die magnetischen Fremdatome . . . . .	29
3.3	Optische Anregung spinpolarisierter Ladungsträger im Halbleiter . . . . .	30
3.4	Dynamik eines Systems spinpolarisierter Ladungsträger . . . . .	31
3.4.1	Spinrelaxation und Spindephasierung . . . . .	32
3.4.2	Spinrelaxationsmechanismen in Halbleitern . . . . .	33
<b>4</b>	<b>Zeitaufgelöste Faraday-Rotation</b>	<b>37</b>
4.1	Messprinzip . . . . .	37
4.2	Experimenteller Aufbau . . . . .	39
4.2.1	Grundlagen der zeitaufgelösten Anrege-Abfrage-Spektroskopie . . . . .	41
4.2.2	Der photoelastische Modulator . . . . .	45
4.2.3	Die optische Polarisationsbrücke und Lock-In Detektion . . . . .	46
<b>5</b>	<b>Ultraschnelle Spindynamik in Ga(Mn,Si)N</b>	<b>49</b>
5.1	Der Halbleiter GaN . . . . .	49
5.1.1	Bandstruktur . . . . .	50
5.1.2	Der $Mn^{2+/3+}$ - Akzeptorzustand in GaN . . . . .	51
5.2	Probenübersicht und -herstellung . . . . .	52
5.3	Spindynamik optisch angeregter Ladungsträger in Ga(Mn,Si)N . . . . .	54
5.3.1	Nominell undotiertes GaN und n-dotiertes GaSiN . . . . .	54
5.3.2	Magnetisch verdünntes GaMnN . . . . .	61
5.3.3	GaN mit Mn in sekundären Phasen . . . . .	66

5.3.4	Codotiertes GaMnSiN . . . . .	67
<b>6</b>	<b>Ultraschnelle Spindynamik in kolloidalen ZnO Nanokristallen</b>	<b>69</b>
6.1	Der Halbleiter ZnO . . . . .	70
6.1.1	Abhängigkeit der Bandlückenenergie von der Kristallgröße bei ZnO-Nanokristallen . . . . .	70
6.1.2	Dispersivität des $g$ -Faktors bei ZnO-Nanokristallen . . . . .	71
6.2	Herstellung von ZnO-Nanokristallen und Probenpräparation . . . . .	71
6.3	Herstellung von ZnO als Volumenhalbleiter . . . . .	73
6.4	Spindynamik optisch angeregter Ladungsträger in ZnO-Nanokristallen	74
6.4.1	Bestimmung des $g$ -Faktors . . . . .	74
6.4.2	Mechanismen der Dephasierung . . . . .	77
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>83</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>85</b>



# 1

---

## Einleitung

Seit der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts wird die Entwicklung der modernen Gesellschaft durch die immer rasanteren Fortschritte und die damit einhergehenden technischen Möglichkeiten der Mikroelektronik geprägt. Der Personalcomputer ist in den Industrienationen zum festen Bestandteil in praktisch jedem Haushalt geworden. Im Berufsleben kommt keine der technischen Branchen mehr ohne die Unterstützung der Mikrorechner aus. Möglich geworden ist diese Entwicklung durch die Technologie der integrierten Schaltkreise mit immer höheren Packungsdichten.

Das Mooresche Gesetz [Moo65] beschreibt empirisch den zeitlichen Verlauf der erzielten Integrationsdichten: Etwa alle 18 Monate verdoppelt sich die Anzahl der funktionellen Bestandteile eines integrierten Schaltkreises. Die damit einhergehende Verkleinerung der einzelnen Strukturgrößen erhöht die Rechenleistung der Mikrocomputer durch Verkürzen der Schaltzeiten und der Distanzen. Jedoch ist diesem Schrumpfungsprozess beim derzeitigen Stand der Technik eine physikalische Grenze gesetzt. Das sogenannte Gateoxid des Metall - Oxid - Silizium - Feldefekttransistors (MOSFET) würde im Jahr 2012 nach dem Mooreschen Gesetz eine Dicke von nur noch fünf Atomlagen aufweisen. Eine noch dünnere Oxidschicht würde nicht mehr isolierend zwischen dem Leitungskanal und dem Gate wirken [Sch99] und so eine weitere Reduzierung der Größe der Bauelemente unmöglich

machen.

Unter den zukunftsweisenden Technologien zur Umgehung der genannten Umstände erweisen sich die Photonik und die Spinelektronik (kurz: Spintronik) zunehmend als vielversprechend. Bei der Spintronik wird eine bis dahin ausser Acht gelassene Eigenschaft der Ladungsträger in den Vordergrund gerückt: der quantenmechanische Spin. Der Spin eines Ladungsträgers und das damit einhergehende magnetische Moment stellen die Grundlage aller magnetischen Effekte wie zum Beispiel dem Ferromagnetismus dar.

Ferromagnetismus wird bereits seit langer Zeit zur Datenspeicherung eingesetzt. Auch bei dieser Technologie ist es von Interesse, immer mehr Daten auf immer kleinerem Raum festzuhalten. Bei der Magnetspeicherung war die Grenze jedoch bald erreicht, da die Ausleseköpfe nicht mehr empfindlich genug waren, um die immer kleineren Magnetfelder zu detektieren. Erst durch die Entdeckung des Riesenmagnetwiderstandes (GMR, giant magnetoresistance) im Jahr 1988 wurde diese Grenze wieder verschoben. Der GMR beruht darauf, dass sich in einem Mehrschichtsystem aus ferromagnetischen und nicht ferromagnetischen metallischen Materialien der Widerstand für einen spinpolarisierten Strom unter dem Einfluss eines äusseren Magnetfeldes stark ändert. Die Entdeckung dieses Effekts kann als die Geburtsstunde der Spintronik bezeichnet werden. Jede moderne Festplatte beruht auf dem Effekt des GMR. Die Physiker Albert Fert und Peter Grünberg wurden im Jahr 2007 für die Entdeckung des GMR mit dem Nobelpreis ausgezeichnet.

Denkbar sind nun auch Logikbausteine, die auf den Eigenschaften des Spins basieren. Diese Eigenschaft der Spintronik stellt eine weitere attraktive Anwendung in Aussicht: den Single-Chip-Computer. Dieser würde die Vereinigung der Logik mit dem Speicher bedeuten, da beide aus dem selben Material gefertigt würden.

Als geeignetes Ausgangsmaterial wäre ein bei Raumtemperatur ferromagnetischer Halbleiter denkbar. Für die industrielle Nutzung kommt jedoch gleichzeitig nur ein Material mit hoher Verfügbarkeit und geringem Preis in Frage. Dies könnte durch die magnetisch verdünnten Halbleiter realisiert werden. Als magnetisch verdünnte Halbleiter bezeichnet man nichtmagnetische Halbleiter, die durch die gezielte Dotierung mit magnetischen Ionen magnetische Eigenschaften bis hin zum Ferromagnetismus aufweisen. Die Verwendung von Halbleitern als Ausgangsmaterial eröffnet zusätzlich die Möglichkeit der ultraschnellen optischen Kontrolle der Spins.

Nach theoretischen Berechnungen versprechen unter anderem GaN und ZnO mit Mn dotiert Ferromagnetismus bei Raumtemperatur zu zeigen [Die00]. Die vorliegende Arbeit befasst sich daher zu einem Teil mit der Untersuchung der Spindynamiken in GaN und GaMnN, um die Mechanismen der magnetischen Wechselwirkungen in diesem Material besser verstehen zu können.

Einen weiteren Teil dieser Arbeit stellt die Untersuchung der Spindynamiken in



---

ZnO-Quantenpunkten dar. Die Verwendung von Spins in Quantenpunkten als sogenannte „qbits“ bieten sich für die Realisierung des Quantencomputers an [Cer05]. Das „Quantencomputing“ bedeutet eine noch konsequentere Nutzung von rein quantenmechanischen Effekten zum Design von Logik- und Speicherbausteinen. Auch hierzu würde sich die Verknüpfung von Spintronik und Photonik anbieten. ZnO-Quantenpunkte konnten zudem bereits erfolgreich mit magnetischen Ionen dotiert werden, so dass auch sie sich zur Untersuchung von magnetischen Effekten anbieten.

Die vorliegende Arbeit baut zunächst auf einem Grundlagenteil auf. Angefangen beim magnetischen Moment werden in Kapitel 2 die zum Verständnis der experimentellen Ergebnisse notwendigen magnetischen Effekte erklärt. Hierzu zählen vor allem die Mechanismen der magnetischen Wechselwirkung und der magneto-optische Faraday-Effekt. In einem weiteren Grundlagenkapitel werden die bis dato vorliegenden Erkenntnisse zu den magnetisch verdünnten Halbleitern erläutert (Kapitel 3).

Der Hauptteil der Arbeit wird angeführt von der Vorstellung der Technik der zeitaufgelösten Faraday-Rotation in Kapitel 4. Diese beruht auf der optischen Anregung und Abfrage von Ladungsträger-Spins in Festkörpern. Ermöglicht wird dies durch die Verwendung ultrakurzer Laserimpulse im Femtosekunden- und Pikosekundenbereich. Die zeitaufgelöste Faraday-Rotation erlaubt die direkte Beobachtung der Dynamiken eines Spinnsystems auf der Pikosekunden-Zeitskala. Daraus lassen sich  $g$ -Faktoren und Dephasierungszeiten des untersuchten Systems ablesen und darüber Rückschlüsse auf die Mechanismen der Wechselwirkungen ziehen.

In Kapitel 5 werden unsere Ergebnisse zu den Spindynamiken in GaN bzw. GaMnN als Volumenhalbleiter vorgestellt. Mit der verwendeten Messtechnik konnte u. a. direkt die Austauschwechselwirkung zwischen den Leitungsbandelektronen und den magnetischen  $Mn^{3+}$ -Ionen in GaN nachgewiesen werden.

Die Untersuchung der Spindynamiken in ZnO-Quantenpunkten wird in Kapitel 6 vorgestellt. Hierbei konnten erstmals die unterschiedlichen Beiträge verschiedener Rekombinationsmechanismen zur Dephasierung der Spins beobachtet werden.

Den Abschluss der Arbeit bildet eine kurze Zusammenfassung.



# 2

---

## Grundlagen des Magnetismus

Magnetische Effekte treten im Festkörper in verschiedensten Spielarten auf. Insbesondere der Ferromagnetismus ist dabei durch die klassische Physik nicht zu erklären. Trotzdem lässt sich bei der Veranschaulichung beispielsweise des magnetischen Moments einzelner Elektronen vielfach auf ein klassisches Bild zurückgreifen. Es sei jedoch ausdrücklich darauf hingewiesen dass im Allgemeinen nur eine quantenmechanische Betrachtung zu korrekten Ergebnissen führt.

Im folgenden sollen zunächst kurz die Grundlagen magnetischer Wechselwirkungen beschrieben werden, um diese dann in Kapitel 3 auf die Effekte in magnetisch verdünnten Halbleitern zu übertragen. Ausserdem wird der magnetooptische Faraday-Effekt näher erläutert werden.

### 2.1 Die magnetische Suszeptibilität und magnetische Ordnung

Makroskopisch werden die magnetischen Eigenschaften der Festkörper in erster Linie durch deren Suszeptibilität  $\chi$  beschrieben. Für lineare Materialien und kleine

## Kapitel 2 Grundlagen des Magnetismus

---

Magnetfelder gilt für die Beziehung zwischen der internen Magnetisierung  $\vec{M}$  einer Probe und der externen Feldstärke  $\vec{H}$

$$\vec{M} = \chi_m \vec{H}. \quad (2.1)$$

Allgemeiner wird die Suszeptibilität ausgedrückt durch die Beziehung

$$\chi_m = \frac{d\vec{M}}{d\vec{H}}. \quad (2.2)$$

Eine positive Suszeptibilität bewirkt demnach eine Magnetisierung parallel zur Feldrichtung. Ein Körper mit positiver Suszeptibilität wird von der Quelle des Magnetfeldes angezogen. Dies wird als Paramagnetismus bezeichnet. Für negative Werte von  $\chi$  erfolgt dagegen eine antiparallele Ausrichtung, wie sie beim abstoßend wirkenden Diamagnetismus zu beobachten ist.

Einige Festkörper besitzen bereits eine magnetische Ordnung im Grundzustand. Unter magnetischer Ordnung versteht man eine bevorzugte Ausrichtung der magnetischen Momente auf atomarer Ebene. In ferromagnetischen Materialien richten sich alle magnetischen Momente parallel zueinander aus, bei Antiferromagneten richten sich benachbarte magnetische Momente dagegen antiparallel aus. Beide Erscheinungsformen des Magnetismus weisen zudem eine Sprungtemperatur auf, oberhalb der die magnetische Ordnung zerstört wird, und sich die Materialien wieder wie Paramagneten verhalten. Im Falle des Ferromagnetismus spricht man von der Curie-Temperatur  $T_C$ . Die magnetische Suszeptibilität eines Ferromagneten ist mit der Curietemperatur durch die Beziehung

$$\chi_m \propto \frac{1}{T - T_C} \quad (2.3)$$

verknüpft.

Ausser den oben angesprochenen werden noch einige weitere Erscheinungsformen magnetischer Ordnung identifiziert. Die Mischform von Ferro- und Antiferromagnetismus wird beispielsweise als Ferrimagnetismus bezeichnet. Grundsätzlich lässt sich jede oben genannte Form des Magnetismus in Festkörpern auf die Existenz von magnetischen Momenten auf atomarer Ebene zurückführen.

## 2.2 Das magnetische Moment

Ausgehend von der klassischen Elektrodynamik erzeugt jede bewegte Ladung ein magnetisches Feld. Für jede geschlossene Bahn kann dementsprechend einem Strom ein magnetisches Moment proportional zum Strom  $I$  und dem Flächenvektor  $|d\vec{S}|$  zugewiesen werden:

$$d\vec{\mu} = Id\vec{S}. \quad (2.4)$$

Ein solches Objekt kann als das Äquivalent eines magnetischen Dipols in Analogie zum elektrischen Dipol betrachtet werden. Die Richtung des Flächenvektors ist durch die Stromrichtung vorgegeben und bestimmt die Orientierung des magnetischen Moments. Die Einheit des magnetischen Moments beträgt  $[A\ m^2]$ .

Für den Spezialfall eines einzelnen Ladungsträgers der Ladung  $q$  auf einer Kreisbahn mit Radius  $r$  und der Geschwindigkeit  $v$  beträgt der Strom

$$I = q \frac{v}{2\pi r}. \quad (2.5)$$

Zusammen mit dem Drehimpuls des Teilchens der Masse  $m$

$$\vec{J} = m\vec{v} \times \vec{r} \quad (2.6)$$

ergibt sich für das magnetische Moment eines geladenen Teilchens auf einer Kreisbahn das magnetische Moment

$$\vec{\mu} = \frac{q}{2m} \vec{J}. \quad (2.7)$$

### 2.2.1 Magnetische Bahn- und Spinmomente

Das im vorangegangenen Abschnitt klassisch hergeleitete magnetische Moment ist auch quantenmechanisch korrekt für ein einzelnes Elektron im Orbital eines Atoms. Nach dem Bohrschen Atommodell beträgt dessen Drehimpuls im Grundzustand gerade  $\hbar$  beziehungsweise ein ganzzahliges Vielfaches davon für angeregte Zustände.

Für ein Elektron im Grundzustand ergibt sich demnach das magnetische Moment

$$\mu = \gamma \vec{L} = -\frac{e}{2m_e} \hbar \equiv -\mu_B. \quad (2.8)$$

Das Verhältnis  $\gamma = \frac{e}{2m_e}$  zwischen Drehimpuls  $\vec{L}$  und magnetischem Moment wird als gyromagnetisches Verhältnis bezeichnet. In Gleichung (2.8) wird gleichzeitig das sogenannte Bohrsche Magneton  $\mu_B = 9,274 \times 10^{-24} \text{ Am}^2$  definiert.

Durch den Spin  $\vec{S}$  des Elektrons wird zudem noch ein weiteres magnetisches Moment hervorgerufen. Obwohl der Spin im klassischen Sinn am ehesten mit einer Drehbewegung um die eigene Achse zu vergleichen ist, ergibt sich jedoch ein um den sogenannten  $g$ -Faktor höheres magnetisches Moment als klassisch zu erwarten wäre. Der  $g$ -Faktor ist eine dimensionslose Konstante; der  $g$ -faktor eines freien Elektronens beträgt  $g = 2.00073$ .

### Spin-Bahn-Wechselwirkung

Im Atom addieren sich die einzelnen Drehimpulse aller Teilchen auf. Für den Gesamtdrehimpuls der Elektronen  $\vec{J}$  eines Atoms ergibt sich

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}. \quad (2.9)$$

Erhalten ist jedoch nur dieser Gesamtdrehimpuls. Die Größen  $\vec{L}$  und  $\vec{S}$  werden störend beeinflusst, da sich aus der Bewegung der Spin-behafteten Elektronen im Coulombfeld des Atomkerns quantenmechanisch eine Spin-Bahn-Wechselwirkung ergibt. Dieser Effekt ist proportional zur vierten Potenz der Kernladungszahl  $Z$ . Daher lassen sich für Atome mit niedriger Ordnungszahl  $\vec{L}$  und  $\vec{S}$  in erster Näherung als erhalten betrachten und die Spin-Bahn-Wechselwirkung als Störungsterm der Form

$$H_{SO} = \lambda \vec{L} \vec{S} \quad (2.10)$$

ansetzen (Russel-Saunders-Kopplung).

Für schwere Elemente ( $Z > 30$ ) muss die Spin-Bahn-Wechselwirkung jedoch als dominanter Energieterm betrachtet werden, so dass Spin- und Bahnmomente einzeln betrachtet werden müssen (j-j-Kopplung).

Aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung besitzen Elektronen im Festkörper effektive  $g$ -Faktoren, die sich deutlich von dem für freie Elektronen unterscheiden.

### 2.2.2 Larmorpräzession und Zeemanaufspaltung

Ein Atom oder Elektron erfährt in einem externen magnetischen Feld durch sein magnetisches Moment ein Drehmoment entsprechend

$$\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B}. \quad (2.11)$$

Da das magnetische Moment kollinear zum Drehimpuls des Teilchens liegt, bewirkt das externe Magnetfeld als Folge der Drehimpulserhaltung eine Präzessionsbewegung des Teilchens.

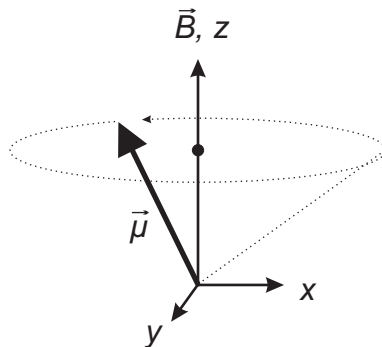
Bezeichnet man die Präzessionsfrequenz mit  $\omega_L$ , so ergibt sich für die Änderung des Drehimpulses mit der Zeit

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = \vec{\omega}_L \times \vec{J}, \quad (2.12)$$

welche dem Drehmoment aus Gl. (2.11) entspricht. Da beide Vektorprodukte den gleichen Winkel einschließen, sind Gl. (2.11) und Gl. (2.12) auch betragsmäßig äquivalent. Man erhält somit für die Präzessionsfrequenz mit Gl. (2.8)

$$\omega_L = g \frac{\mu_B}{\hbar} B. \quad (2.13)$$

Diese Frequenz wird als Larmorfrequenz bezeichnet.



**Abbildung 2.1:** Larmorpräzession: Anstatt in Richtung des Magnetfeldes zu kippen, präzediert die  $xy$ -Komponente des magnetischen Moments mit der Larmorfrequenz  $\omega_L$  um das Magnetfeld  $\vec{B}$  in Richtung der  $z$ -Achse.

## Kapitel 2 Grundlagen des Magnetismus

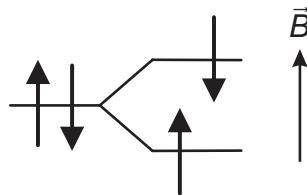
---

In der vorliegenden Arbeit geht es hauptsächlich um die Beobachtung der Larmorpräzession von Elektronen in Halbleitern. Daher sei noch einmal darauf hingewiesen, dass es sich im streng quantenmechanischen Sinne nicht um eine kontinuierliche Präzessionsbewegung der Elektronen handelt, da der Elektronenspin naturgemäß nur zwei Ausrichtungen einnehmen kann. Dass dennoch eine scheinbar klassische Präzession beobachtet werden kann, liegt an der Superposition vieler Spins entweder im Zeit- oder im Ensemblemittel.

Die Rotationsenergie eines derart präzedierenden Teilchen beträgt entsprechend Gl. (2.13)

$$E_{rot} = \hbar\omega_L = g\mu_B B. \quad (2.14)$$

Dies entspricht der Energieaufspaltung zwischen paralleler und antiparalleler Ausrichtung eines magnetischen Moments zum Magnetfeld. Da der Elektronenspin nur zwei Ausrichtungen aufweisen kann, spalten die zuvor Spin-entarteten Energieniveaus eines Elektrons im Magnetfeld um genau diesen Betrag auf (siehe Abbildung 2.2). Dies wird als Zeemanaufspaltung bezeichnet und lässt sich z. B. bei der Emission von Photonen im Magnetfeld beobachten.



**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung der Zeeman-Aufspaltung eines Spin-entarteten Energieniveaus im Magnetfeld.

### 2.3 Magnetismus isolierter magnetischer Momente

Bei der Betrachtung isolierter magnetischer Momente werden im folgenden die Wechselwirkungen zwischen den Momenten der Atome beziehungsweise deren Umgebung ignoriert. Dadurch allein lassen sich bereits die Erscheinungen des Dia- und Paramagnetismus durch die Betrachtung des Hamilton-Operators eines Atoms im Magnetfeld erklären.



### 2.3.1 Diamagnetismus und Paramagnetismus

Wie in Abschnitt 2.2.1 bereits angesprochen, addieren sich die magnetischen Bahn- und Spinnomente innerhalb der Atomhülle zu einem Gesamtmoment auf. Die Gesamtenergie der Spinnomente mit Gesamtdrehimpuls  $\vec{S}$  in einem magnetischen Feld beträgt dementsprechend

$$E_S = g\mu_B \vec{B} \cdot \vec{S}. \quad (2.15)$$

Für den Gesamtdrehimpuls der Bahnmomente ergibt sich, wenn  $\vec{p}_i$  der Drehimpuls des Elektrons  $i$  mit Abstand  $\vec{r}_i$  zum Kern ist,

$$\hbar \vec{L} = \sum_i \vec{r}_i \times \vec{p}_i, \quad (2.16)$$

wobei über alle Elektronen der Hülle summiert wird.

Sei nun ein Atom beschrieben durch den Hamilton-Operator

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^Z \left( \frac{p_i^2}{2m} + V_i \right). \quad (2.17)$$

Der Term  $\frac{p_i^2}{2m}$  beschreibt die kinetischen Energien der Hüllenelektronen und  $V_i$  deren potentielle Energien. Die Eigenwerte und -energien des Tensors seien als bekannt vorausgesetzt. Nun wird dieses Atom in ein magnetisches Feld  $\vec{B}$  gebracht, das sich ohne Beschränkung der Allgemeinheit durch geeignete Normierung aus dem Vektorpotential

$$\vec{A}(\vec{r}) = \frac{\vec{B} \times \vec{r}}{2} \quad (2.18)$$

ableiten lassen. Die nun wirkende Lorentzkraft beeinflusst den Term der kinetischen Energie aus Gleichung (2.17). Nach der Störungstheorie wird der Hamilton-Operator damit gegeben durch

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^Z \left( \frac{[\vec{p}_i + e\vec{A}(\vec{r}_i)]^2}{2m_e} + V_i \right) + g\mu_B \vec{B} \cdot \vec{S}. \quad (2.19)$$

Mit

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A} \quad (2.20)$$

erhält man durch Ausmultiplizieren

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum_i \left( \frac{p_i^2}{2m_e} + V_i \right) + \mu_B (\vec{L} + g\vec{S}) \cdot \vec{B} + \frac{e^2}{8m_e} \sum_i (\vec{B} \times \vec{r}_i)^2 \\ &= \hat{H}_0 + \mu_B (\vec{L} + g\vec{S}) \cdot \vec{B} + \frac{e^2}{8m_e} \sum_i (\vec{B} \times \vec{r}_i)^2. \end{aligned} \quad (2.21)$$

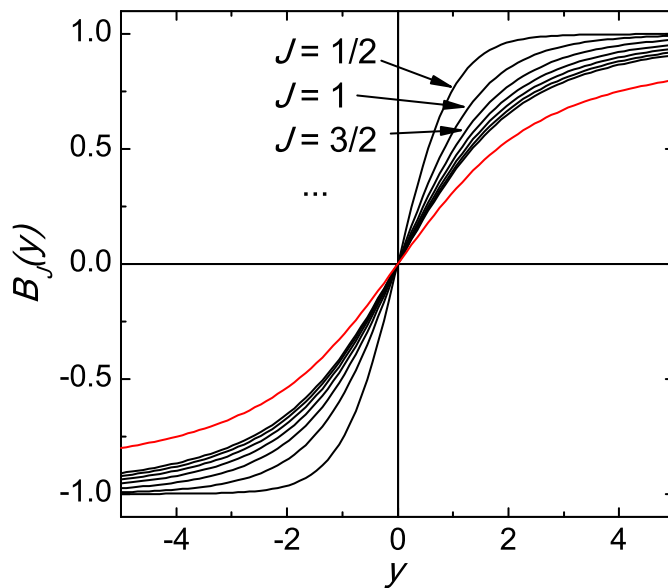
Der ursprüngliche Hamilton-Operator wird also im Magnetfeld durch zwei Terme erweitert. Der letzte Term wird als diamagnetischer Term bezeichnet. Die daraus ableitbare magnetische Suszeptibilität ist jedoch sehr klein und negativ. Ein rein diamagnetischer Festkörper wird demnach von einem externen Magnetfeld abgestoßen. Diamagnetismus tritt grundsätzlich in jedem Material auf. Seine Ursache und Wirkung ist erklärbar durch die Induktion kleinster Kreisströme: entsprechend der Lenzschen Regel ist die Wirkung dieser Induktion ihrer Ursache entgegengesetzt. Der üblicherweise dominante Term in Gleichung (2.21) ist  $\mu_B (\vec{L} + g\vec{S}) \cdot \vec{B}$ . Dieser Term begründet das paramagnetische Verhalten eines Stoffes und ist auf ein magnetisches Moment ungleich Null des Atoms zurückzuführen. Die paramagnetische Suszeptibilität ist positiv, wirkt also anziehend auf externe Magnetfelder.

Wie man leicht sieht, können sich die Bahn- und Spinnmomente des Terms  $\mu_B (\vec{L} + g\vec{S})$  u. U. auch zu null aufaddieren. In diesem Fall überwiegt trotzdem nicht zwingend der diamagnetische Term; in zweiter Ordnung führt die zuvor berechnete Störung durch ein externes Magnetfeld bei Einbeziehung angeregter Zustände zum sogenannten Van-Vleck-Paramagnetismus. Der Effekt ist genau wie der Diamagnetismus sehr klein und temperaturunabhängig.

### 2.3.2 Modell eines Paramagneten: Die Brillouin Funktion

In einem Paramagneten besteht zwischen den einzelnen magnetischen Momenten wie zuvor beschrieben keinerlei oder nur sehr schwache Wechselwirkung, so dass sie in sehr guter Näherung als voneinander unabhängig betrachtet werden können. Dies führt dazu, dass die magnetischen Momente sich beliebig (im Rahmen der von der Quantenmechanik zugelassenen Richtungen) ausrichten können. Erst die

## 2.3 Magnetismus isolierter magnetischer Momente



**Abbildung 2.3:** Die Brillouinfunktion in Abhängigkeit des Arguments  $y = g\mu_B JB/k_B T$  für verschiedene Gesamtmomente  $J$ . Die rote Kurve entspricht  $J \propto \infty$ , bzw. der Langevinfunktion.

Einwirkung eines externen Feldes führt, wie in Gleichung (2.21) beschrieben, zu einer Magnetisierung. Dem entgegen ist die Magnetisierung umgekehrt proportional zur Temperatur. Der Grad der Magnetisierung einer paramagnetischen Probe ist also als Funktion des externen Magnetfeldes und der Temperatur zu betrachten. Beim Paramagnetismus ist naturgemäß ein Maximum der Magnetisierung  $M_S$  erreicht, wenn alle magnetischen Momente parallel zum Feld ausgerichtet sind. Diese Sättigungsmagnetisierung ist gegeben durch

$$M_S = ng\mu_B J, \quad (2.22)$$

wobei  $n$  die Dichte der magnetischen Momente im Volumen bezeichnet. Ausgehend von der Zustandsdichte lässt sich die Magnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  und der externen magnetischen Feldstärke  $B$  beschreiben durch [Blu01]

$$M = M_S B_J(B, T). \quad (2.23)$$

Darin ist  $B_J(B, T)$  die Brillouinfunktion

$$B_J(B, T) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}y\right) - \frac{1}{2J} \coth\frac{y}{2J} \quad (2.24)$$

mit

$$y = g\mu_B JB/k_B T. \quad (2.25)$$

Abbildung 2.3.2 zeigt die Brillouinfunktion für verschiedene Gesamtmomente  $J$  von  $1/2$  bis  $\infty$  in Abhängigkeit des Arguments  $y$ . Die Annäherung von  $J$  an unendlich entspricht der klassischen Berechnung des Paramagnetismus, bei der man die Langevinfunktion erhält.

### 2.3.3 Die Hundschen Regeln

Um generelle Aussagen über die magnetischen Eigenschaften eines Atoms zu machen, ist es wichtig, die Konfiguration der Bahn- und Spinmomente des Atoms zumindest im Grundzustand zu kennen. Die unteren Elektronen-Schalen im Atom enthalten in der Regel nur gepaarte Elektronen deren magnetischen Bahn- und Spinmomente sich zu Null addieren. Für die äußerste (nur teilweise gefüllte) Schale hat Friedrich Hund drei einfache Regeln formuliert, die nachfolgend in absteigender Relevanz aufgelistet sind [Blu01]:

1. Die Elektronenspins ordnen sich so an, dass deren Gesamtdrehmoment  $S$  maximiert wird. In dieser Konfiguration wird die Coulombenergie minimiert, da Elektronen gleicher Spinausrichtung entsprechend dem Pauli-Prinzip nicht dieselben Orbitale besetzen können und so größtmöglichen Abstand voneinander halten.
2. Ebenso wird das Gesamtmoment der Bahnmomente  $L$  maximiert, da sich Elektronen in Orbitalen gleicher Drehrichtung leichter voneinander Abstand halten können.
3. Das Gesamtmoment  $J$  erhält man durch  $J = |L - S|$  wenn die Schale weniger als zur Hälfte gefüllt ist, und durch  $J = |L + S|$  wenn die Schale mehr als zur Hälfte gefüllt ist; dies ergibt sich aus dem Versuch die Energie der Spin-Orbit-Kopplung zu minimieren. Diese Regel wird unter bestimmten Umständen aufgeweicht, wenn zum Beispiel ein Kristallfeld die Energie der Spin-Orbit-Kopplung betragsmäßig überlagert.

Die Hundschen Regeln liefern zum Teil sehr gute Vorhersagen für die Übergangsmetalle, wie sie auch bei den magnetisch verdünnten Halbleitern zur Anwendung kommen. Für Atome in denen angeregte Zustände sehr nah am Grundzustand liegen, weichen die experimentellen Daten jedoch nicht selten stark ab.

## 2.4 Wechselwirkungen magnetischer Momente

Im folgenden sollen nun die Auswirkungen von magnetischen Momenten aufeinander diskutiert werden. Erst durch diese Wechselwirkung können die Phänomene der magnetischen Ordnung wie der des Ferromagnetismus erklärt werden.

### 2.4.1 Magnetische Dipolwechselwirkung

Die einfachste Art der magnetischen Wechselwirkung ist die Dipolwechselwirkung zwischen zwei benachbarten magnetischen Dipolen. Die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei magnetische Dipolen  $\vec{\mu}_1$  und  $\vec{\mu}_2$  im Abstand  $r$  beträgt

$$E = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left[ \vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 - \frac{3}{r^2} (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r}) \right]. \quad (2.26)$$

Diese Energie ist demnach abhängig vom Abstand und der Ausrichtung der Dipole zueinander. Eine Abschätzung der Größenordnung ergibt für zwei Momente  $\mu \approx 1 \mu_B$  bei Parallelstellung mit einem Abstand  $r \approx 1 \text{ \AA}$  eine Energie von

$$E = \frac{-2\mu_0\mu_B^2}{4\pi r^3} \approx 1,6 \times 10^{-23} \text{ J} \approx 100 \mu\text{eV}. \quad (2.27)$$

Auf der Temperaturskala ist das äquivalent zu 1 K. Da magnetische Ordnung aber auch noch bei weit höheren Temperaturen auftritt, spielt die Dipolwechselwirkung für die Fernordnung der meisten magnetischen Materialien nur eine untergeordnete Rolle.

### 2.4.2 Austauschwechselwirkung

Die Grundlage magnetischer Ordnungseffekte wie dem Ferromagnetismus ist die quantenmechanische Austauschwechselwirkung. Dieser Effekt erscheint zunächst eher subtil, stellt jedoch einen makroskopisch beobachtbaren Quanteneffekt dar. Die Austauschwechselwirkung beruht nicht auf einer magnetischen Wechselwirkung wie in Abschnitt 2.4.1 dargestellt, sondern letztlich wieder auf der Coulomb-Abstoßung, also einer elektrostatischen Kraft, und dem Pauli-Prinzip.

Betrachtet man zwei Elektronen, also Fermionen mit Spin  $1/2$ , wird die Wechselwirkung ihrer Spins durch den Hamilton-Operator

$$\hat{H} = A\hat{S}^a \cdot \hat{S}^b \quad (2.28)$$

beschrieben.  $\hat{S}^a$  und  $\hat{S}^b$  stellen die Spin-Operatoren der beiden Teilchen dar, der Faktor  $A$  dient zur Normierung des Hamilton-Operators. Für den Gesamtspin erhält man dementsprechend

$$\hat{S} = \hat{S}^a + \hat{S}^b \quad (2.29)$$

mit den zwei möglichen Eigenwerten  $S = 0$  und  $S = 1$ . Ferner gilt

$$\hat{S}^2 = (\hat{S}^a)^2 + (\hat{S}^b)^2 + 2\hat{S}^a \cdot \hat{S}^b \quad (2.30)$$

mit den Eigenwerten  $S(S+1) = 0$  für  $S = 0$  und  $S(S+1) = 2$  für  $S = 1$ . Der Eigenwert von  $(\hat{S}^{a,b})^2$  beträgt

$$(\hat{S}^{a,b})^2 = (\hat{S}_x)^2 + (\hat{S}_y)^2 + (\hat{S}_z)^2 = \frac{1}{4} + \frac{1}{4} + \frac{1}{4} = \frac{3}{4}. \quad (2.31)$$

Damit ergibt sich für

$$\hat{S}^a \cdot \hat{S}^b = \begin{cases} \frac{1}{4} & \text{für } S = 1 \\ -\frac{3}{4} & \text{für } S = 0 \end{cases} \quad (2.32)$$

und damit für die Eigenwerte des Hamilton-Operators aus Gleichung (2.28):

## 2.4 Wechselwirkungen magnetischer Momente

Eigenzustand	$S$	$m_S$	$\hat{S}^a \cdot \hat{S}^b$
$ \uparrow\uparrow\rangle$	1	1	$\frac{1}{4}$
$\frac{ \uparrow\downarrow\rangle +  \downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}}$	1	0	$\frac{1}{4}$
$ \downarrow\downarrow\rangle$	1	-1	$\frac{1}{4}$
$\frac{ \uparrow\downarrow\rangle -  \downarrow\uparrow\rangle}{\sqrt{2}}$	0	0	$-\frac{3}{4}$

**Tabelle 2.1:** Eigenzustände von  $\hat{S}^a \cdot \hat{S}^b$  mit dem Gesamtspin  $S$ , der z-Komponente des Gesamtspins  $m_S$  sowie den zugehörigen Eigenwerten.

$$E = \begin{cases} \frac{A}{4} & \text{für } S = 1 \\ -\frac{3A}{4} & \text{für } S = 0 \end{cases} . \quad (2.33)$$

Die zugehörigen Eigenzustände sind jeweils  $(2S + 1)$ -fach entartet. Der ( $S=0$ ) Zustand bildet also ein Singulett, der ( $S=1$ )-Zustand ein Triplett.

Die Quantenmechanik verlangt für die beiden Elektronen als Fermionen, also ununterscheidbare Teilchen, weiterhin eine antisymmetrische Wellenfunktion  $\Psi$  bei Teilchenvertauschung. Die Wellenfunktion ist ein Produkt einer Ortswellenfunktion  $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  mit einer Spinwellenfunktion  $\chi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ ; dementsprechend kann die Ortswellenfunktion symmetrisch oder antisymmetrisch sein, wenn die Spinwellenfunktion die jeweils entgegengesetzte Symmetrie aufweist. Die Symmetrie der Spinwellenfunktionen ergibt sich aus den Eigenzuständen: für den Singulett-Zustand  $\chi_S$  erhält man einen antisymmetrischen und für den Triplett-Zustand  $\chi_T$  drei symmetrische Eigenzustände.

Zusammen mit den Ortswellenfunktionen  $\psi_a$  und  $\psi_b$  der Elektronen lässt sich die Wellenfunktion unter Beachtung der Austauschsymmetrie damit ausdrücken durch

$$\begin{aligned} \Psi_S &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) + \psi_a(\vec{r}_2)\psi_b(\vec{r}_1)] \chi_S \\ \Psi_T &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) - \psi_a(\vec{r}_2)\psi_b(\vec{r}_1)] \chi_T. \end{aligned} \quad (2.34)$$

## Kapitel 2 Grundlagen des Magnetismus

---

Die zugehörigen Energien lauten für die (normierten) Wellenfunktionen

$$\begin{aligned} E_S &= \int \Psi_S^* \hat{H} \Psi_S d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ E_T &= \int \Psi_T^* \hat{H} \Psi_T d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \end{aligned} \quad (2.35)$$

Mit Gleichung (2.34) erhält man für die Differenz der Energien

$$E_S - E_T = 2 \int \psi_a(\vec{r}_1) \psi_b(\vec{r}_2)^* \hat{H} \psi_a(\vec{r}_2) \psi_b(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (2.36)$$

Damit lässt sich der Hamilton-Operator des Systems in einen „effektiven Hamilton-Operator“ umschreiben:

$$\hat{H} = \frac{1}{4}(E_S + 3E_T) - (E_S - E_T) \hat{S}^a \cdot \hat{S}^b. \quad (2.37)$$

Der erste Term der Summe ist konstant und kann durch allgemeine Energieterme ausgedrückt werden. Der zweite Term ist jedoch abhängig vom Spinzustand des Systems. Mit der Definition  $J = (E_S - E_T)/2$  kann so ein Spin-Hamilton-Operator bestimmt werden:

$$\hat{H}^{spin} = -2J \hat{S}^a \cdot \hat{S}^b. \quad (2.38)$$

$J$  wird auch als Austauschintegral bezeichnet. Falls  $J > 0$  ist auch  $E - S > E_T$  und der Triplett-Zustand mit  $S = 1$  wird bevorzugt. Für  $J < 0$  ist der Singulett-Zustand energetisch günstiger.

Gleichung (2.38) ist für ein System von zwei Elektronen analytisch zu lösen. Für ein Vielteilchen-Problem wie im Festkörper können im allgemeinen jedoch nur noch numerische Lösungen gefunden werden. Ausserdem wechselwirken alle benachbarten Spins miteinander, so dass der Spin-Hamilton-Operator im Heisenberg-Modell durch die Summierung über alle Wechselwirkungen erweitert werden muss:

$$\hat{H} = - \sum_{ij} J_{ij} \hat{S}^a \cdot \hat{S}^b. \quad (2.39)$$

Meist genügt es jedoch nur die unmittelbaren Nachbarn zu betrachten. Man kann  $J_{ij}$  für diese als konstant und für alle anderen als verschwindend gering annehmen.



### 2.4.3 Mechanismen der Austauschwechselwirkung

Die Austauschwechselwirkung zwischen unmittelbar benachbarten Atomen wird als **direkter Austausch** bezeichnet. In den meisten Fällen ist jedoch der Überlapp der magnetisch relevanten Orbitale nur gering, so dass der direkte Austausch nur wenig effektiv ist.

Der sogenannte **Superaustausch** ist in einer Anzahl von Metalloxiden und -fluoriden für einen antiferromagnetischen Grundzustand verantwortlich. Superaustausch läßt sich als der indirekte Austausch zwischen zwei nicht benachbarten magnetischen Ionen über ein nichtmagnetisches Ion verstehen. Durch antiferromagnetische Ausrichtung der Metallionen können die Elektronen über die gesamte Struktur delokalisiert werden und so die Gesamtenergie absenken.

In Metallen kann eine indirekte Wechselwirkung zwischen den magnetischen Ionen durch die Leitungsbandelektronen moderiert werden: Ein spinpolarisiertes Ion polarisiert die Leitungsbandelektronen die wiederum ihre Polarisation auf die benachbarten Ionen übertragen. Dies wird als **Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida-Wechselwirkung** (kurz: **RKKY**) bezeichnet.

Ein weiterer Austauschmechanismus kann in Festkörpern mit gemischten Valenzuständen auftreten. Enthält ein Material magnetische Ionen die in unterschiedlichen Oxidationsstufen vorliegen, kann ein Valenzelektron zwischen diesen Ionen nur hin- und herwechseln, wenn die anderen Valenzelektronen den gleichen Spinzustand einnehmen. Andernfalls wäre ein Wechsel nach der 1. Hund'schen Regel energetisch nachteilig. Gleichzeitig ist jedoch das Springen zwischen den Ionen für die Gesamtenergie vorteilhaft. Das System von Ionen gemischter Valenzen orientiert sich also ferromagnetisch, was als **Doppelaustausch** bezeichnet wird.

Weiterhin führt die **anisotrope Austauschwechselwirkung** in einigen antiferromagnetischen Materialien zum Auftreten eines schwachen Ferromagnetismus senkrecht zur antiferromagnetischen Spin-Achse.

## 2.5 Das magnetische Moment des Atomkerns

Ausser den Elektronen besitzen auch die Nukleonen des Atoms, Protonen und Neutronen, einen Spin. Überraschenderweise resultiert daraus nicht nur für das Proton sondern auch für das ungeladene Neutron ein magnetisches Moment. Das magnetische Moment eines Atomkerns ist jedoch typischerweise um einen Faktor von mehr als 1000 kleiner als das Bohrsche Magneton. Die nur minimale Ausdehnung und das Ausbleiben stärkerer Wechselwirkungen von Kernen benachbarter Atome schließt magnetische Ordnungseffekte aufgrund der Kernmomente aus.

Das Kernmoment wechselwirkt allerdings mit dem Moment der Hüllenelektronen. Dies bewirkt die sogenannte Hyperfeinstrukturauspaltung, die zu einem wichtigen Dephasierungsmechanismus in nanostrukturierten Materialien führt (siehe Abschnitt 3.4.2).

### 2.6 Der magneto-optische Faraday-Effekt

Der Faraday-Effekt wurde im Jahr 1845 von Michael Faraday entdeckt. Er bezeichnet die Drehung der Polarisationssebene von Licht beim Durchgang durch ein Dielektrikum unter dem Einfluss eines Magnetfeldes parallel zur Ausbreitungsrichtung des Lichts. Empirisch stellte Faraday für den Rotationswinkel die Gleichung

$$\theta(\omega) = V(\omega) \cdot B \cdot l \quad (2.40)$$

auf, in der  $B$  die Stärke des Magnetfeldes,  $l$  die Länge des Mediums und  $V(\omega)$  die Verdetkonstante angibt. Die Verdetkonstante ist stark wellenlängen- und materialabhängig.

Für die Drehung der Polarisationssebene in Halbleitern sind zwei grundsätzliche Ursachen auszumachen: der Faraday-Effekt freier Ladungsträger und der Faraday-Effekt durch Interbandübergänge [Car62].

#### Der Faraday-Effekt freier Ladungsträger

In einem ansonsten isotropen Medium nimmt unter dem Einfluss eines externen Magnetfelds  $B$  die dielektrische Funktion die Form eines Tensors an. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit liege das Feld entlang der  $z$ -Achse. Dann ergibt sich für den Tensor der Dielektrizitätszahl die Form

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_x & \epsilon_{xy} & 0 \\ -\epsilon_{xy} & \epsilon_x & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_z \end{pmatrix}. \quad (2.41)$$

Daraus ergeben sich unterschiedliche Brechungsindizes für links bzw. rechts zirkular polarisiertes Licht mit der Beziehung

## 2.6 Der magneto-optische Faraday-Effekt

---

$$n_{\pm} = \sqrt{\epsilon_{\pm}} = \sqrt{\epsilon_x \mp i\epsilon_{xy}}. \quad (2.42)$$

Die Vorzeichen beziehen sich dabei auf die jeweilige Helizität der Polarisation. Durch die Anisotropie des Brechungsindex kommt es zur Polarisationsdrehung des transmittierten Lichts.

Die einzelnen Tensorelemente lassen sich durch Lösen der Bewegungsgleichungen für die freien Ladungsträger unter dem Einfluss einer elektromagnetischen Welle der Form  $E_x e^{i\omega t}$  bestimmen. Die Bewegungsgleichungen unter Einbeziehung der Lorentzkraft lauten

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{Be}{m^*} \frac{dy}{dt} = \frac{e}{m^*} E_x e^{i\omega t} \quad (2.43)$$

$$\frac{d^2 y}{dt^2} - \frac{Be}{m^*} \frac{dx}{dt} = 0. \quad (2.44)$$

Darin beschreibt  $m^*$  die effektive Masse der Teilchen und ist die Hauptursache der Dispersivität der Verdetkonstante.

Damit ergibt sich für den Brechungsindex

$$n_{\pm}^2 = \epsilon - \frac{Ne^2}{m^* \omega^2 \epsilon_0} \left( 1 \mp \frac{Be}{\omega m^*} \right) \quad (2.45)$$

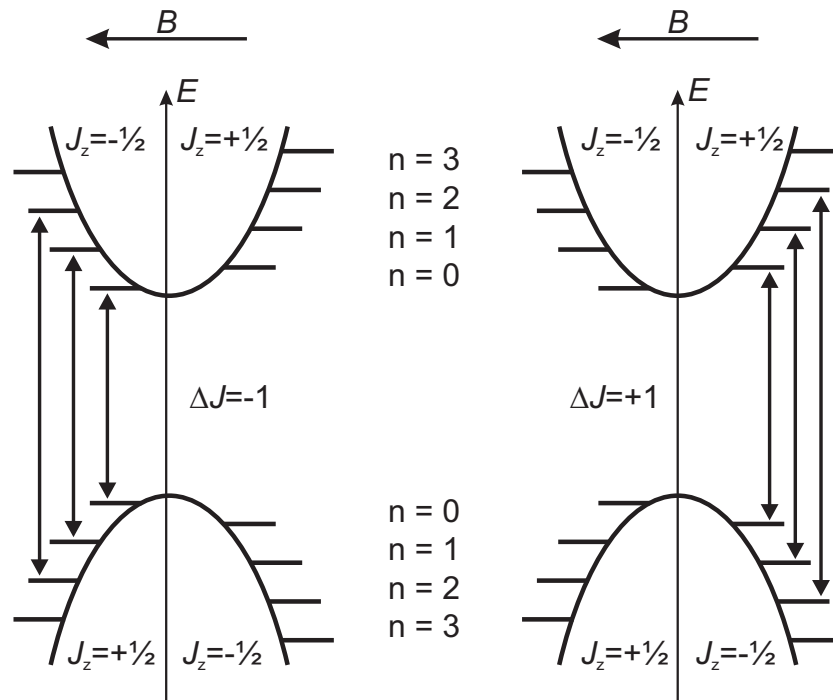
mit  $\epsilon$  als der dielektrischen Funktion ohne externes Feld. Für den Winkel der Faraday-Rotation normiert auf den Lichtweg erhält man daraus

$$\frac{\theta(\omega)}{l} = \frac{1}{2} \frac{\omega}{c} (n_- - n_+) \approx \frac{1}{4} \frac{\omega}{c} \frac{n_-^2 - n_+^2}{n^2} = \frac{Ne^3 B}{2cm^* n \epsilon_0 \omega^2} \quad (2.46)$$

mit  $n$  als dem Brechungsindex ohne externes Feld. Mit den Gleichungen (2.40) und (2.46) lässt sich somit die Verdetkonstante bestimmen.

Die gleiche Rechnung lässt sich auch auf Halbleiter mit anisotroper effektiver Masse durch Einführung einer mittleren effektiven Masse übertragen.

Experimentell wurde für dieses Modell an verschiedenen Halbleitern eine sehr gute Übereinstimmung gefunden. [Car62]



**Abbildung 2.4:** Energieniveaus und erlaubte Übergänge vom Valenzband ins Leitungsband für rechts- ( $\Delta J = +1$ ) bzw. linkszirkular ( $\Delta J = -1$ ) polarisiertes Licht unter dem Einfluss eines Magnetfeldes (nach [Car62]).

### Der Faraday-Effekt durch Interbandübergänge

Durch ein externes Magnetfeld wird die Dielektrizitätskonstante auch in der Nähe von Interbandübergängen beeinflusst. Dadurch wird ebenfalls ein Faraday-Effekt hervorgerufen. Dieser Effekt ist frequenzunabhängig bei Energien weit unterhalb der Bandlückenenergie und steigt mit der Annäherung an die Bandlückenenergie langsam an.

Abbildung 2.4 macht deutlich wie die Energieniveaus im Valenzband und im Leitungsband durch den Zeeman-Effekt verschoben werden. Die Spinentartung der Energieniveaus wird also unter dem Einfluss des externen Magnetfeldes aufgehoben. Das Ausmass dieser Verschiebung wird durch die  $g$ -Faktoren der Bänder bestimmt.

Übergänge aus dem Valenzband ins Leitungsband sind nur erlaubt, wenn die Vorschrift  $\Delta n = 0$  und  $\Delta J = \pm 1$  eingehalten wird. Als Folge wird die Übergangsenergie für eine der zirkularen Polarisationsrichtungen gegenüber der anderen vermindert. Dadurch ist eine höhere Polarisierbarkeit dieser Übergänge bereits für

## 2.6 Der magneto-optische Faraday-Effekt

---

Energien unterhalb der Bandlückenenergie zu erwarten. Beide, unterschiedliche Übergangsenergien und Polarisierbarkeiten, führen zu einer Drehung der Polarisationsrichtung. [Car62]

### Der magneto-optische Kerreffekt

Eine Polarisationsdrehung nach Art des Faraday-Effekts tritt auch bei der Reflexion von Lichtwellen an der Oberfläche von magnetisierten Materialien auf. In diesem Fall spricht man vom magnetooptischen Kerr-Effekt. Die Ursachen beider Effekte sind physikalisch identisch.



# 3

---

## Verdünnte magnetische Halbleiter

Die Herstellung verdünnter magnetischer Halbleiter hat zum Ziel, in ansonsten nichtmagnetischen Halbleitermaterialien durch gezieltes Dotieren mit magnetischen Ionen (zum Beispiel aus der Gruppe der Übergangsmetalle oder der seltenen Erden) ein magnetisches Verhalten zu erreichen. Trotzdem sollen die grundlegenden Eigenschaften des Wirtshalbleiters erhalten bleiben. Für die Verwendbarkeit des Materials in der Spintronik ist zudem eine Curietemperatur  $T_C$  über der Raumtemperatur wünschenswert.

Von theoretischer Seite sind Curietemperaturen über 300 K in Halbleitern weiter Bandlücke wie GaN und ZnO dotiert mit Mn vorhergesagt. Für den vorhergesagten Mechanismus eines durch Löcher moderierten Ferromagnetismus [Die00] z. B. in GaMnN fehlt jedoch bislang der eindeutige experimentelle Nachweis. Insbesondere die nach [Die00] geforderte Ladungsträgerkonzentration für die Löcher von  $p = 3.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  stellt für die Herstellung von GaMnN ein Problem dar.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher zunächst nur gering dotierte Proben untersucht, um sekundäre Phasen zu vermeiden. Man kann also von einem rein paramagnetischen Verhalten ausgehen, um die Mechanismen der magnetischen Wechselwirkung zu untersuchen.

Im folgenden werden die wichtigsten theoretischen Modelle für ferromagnetische

verdünnte Halbleiter kurz vorgestellt. Weiterhin wird auf die Grundlagen eingegangen, die für die Auswertung und Interpretation der bei der zeitaufgelösten Faraday Rotation erhaltenen Messergebnisse benötigt werden.

### 3.1 Mögliche Ursachen des Ferromagnetismus

Eine ferromagnetische Grundordnung kann in magnetisch verdünnten Halbleitern verschiedene Ursachen haben. Grundsätzlich lassen sich die Modelle jedoch mit den Mechanismen der Austauschwechselwirkung aus Abschnitt 2.4.2 verstehen.

#### 3.1.1 Ladungsträgervermittelte Austauschwechselwirkung

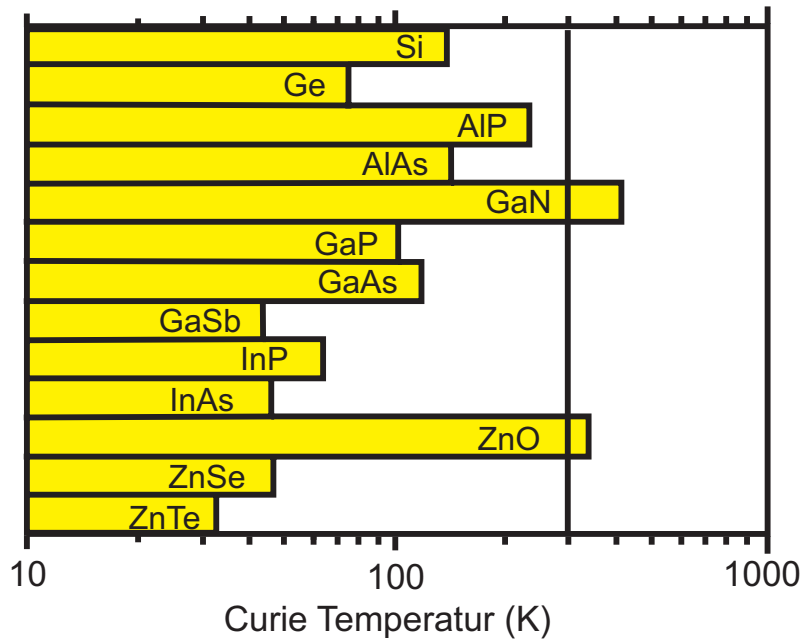
Für die ferromagnetische Wechselwirkung in verdünnten magnetischen Halbleitern kann ein Austausch nach Art der RKKY-Wechselwirkung in Betracht gezogen werden. T. Dietl et al. sagten im Jahr 2000 [Die00] eine Curietemperatur  $T_C > 300$  K für Mn-dotiertes GaN und ZnO voraus. Ihre Berechnungen beruhen auf dem Zener Modell [Zen51a, Zen51b], das auf einer ladungsträgervermittelten Austauschwechselwirkung ähnlich der RKKY-Wechselwirkung basiert. Das Zener-Modell erwies sich für magnetische Metalle als unzureichend, die Erweiterung im RKKY-Modell sei jedoch im allgemeinen in verdünnten magnetischen Halbleitern vernachlässigbar [Die00].

Abbildung 3.1 zeigt die für die gleichen Parameter berechneten Curietemperaturen in verschiedenen Wirtshalbleitern. Schwierigkeiten in der experimentellen Umsetzung ergeben sich vor allem daraus, dass für die Berechnungen eine ladungsträgervermittelte Austauschwechselwirkung allein durch die Löcher zu Grunde gelegt wurde. Eine Lochkonzentration in dieser Größenordnung ist jedoch nicht in jedem Wirtshalbleiter umstandslos zu erreichen.

Weitere Untersuchungen ergaben ausserdem, dass beispielsweise in GaMnAs anders als von Dietl et al. vorausgesagt durchaus noch höhere Curietemperaturen als 110 K durch ladungsträgervermittelte Austauschwechselwirkung erreichbar sind [Mac05]. Der genaue Mechanismus eines ladungsträgervermittelten Ferromagnetismus in verdünnten magnetischen Halbleitern bleibt demnach auch von theoretischer Seite her weiterhin Gegenstand der aktuellen Forschung.



### 3.1 Mögliche Ursachen des Ferromagnetismus



**Abbildung 3.1:** Berechnete Curietemperaturen für verschiedene Wirtshalbleiter mit p-Dotierung in Höhe von  $p = 3.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  und einer Mn-Konzentration von  $c_{\text{Mn}} = 5\%$  [Die00].

#### Der Riesen-Zeeman-Effekt

Die Austauschwechselwirkung wird in verdünnten magnetischen Halbleitern beobachtbar durch den sogenannten Riesen-Zeeman-Effekt. Wenn die freien, delokalisierten Ladungsträger des Leitungs- und Valenzbands ( $s$ - und  $p$ -Elektronen) mit den  $d$ -Elektronen der lokalisierten magnetischen Ionen in Wechselwirkung treten, führt dies zugleich zu einer erhöhten Aufspaltung der Energieniveaus zwischen den Spin-Zuständen. Die zusätzliche Energie der Zeeman-Aufspaltung durch die  $s,p$ - $d$ -Wechselwirkung ist gegeben durch die Gleichungen

$$\Delta E_A = xN_0\alpha \langle S \rangle, \quad (\text{Leitungsbandelektronen}) \quad (3.1)$$

$$\Delta E_A = xN_0\beta \langle S \rangle, \quad (\text{leichte Löcher}) \quad (3.2)$$

$$\Delta E_A = 3xN_0\beta \langle S \rangle. \quad (\text{schwere Löcher}) \quad (3.3)$$

Darin sind  $N_0\alpha$  beziehungsweise  $N_0\beta$  die Austauschintegrale für die Wechselwirkung zwischen den Elektronen beziehungsweise den leichten und schweren Löchern

und den magnetischen Ionen analog zu  $J$  in Abschnitt 2.4.2. Der Anteil an magnetischen Ionen wird durch den Faktor  $x$  berücksichtigt.  $\langle S \rangle$  gibt den Anteil der in Feldrichtung orientierten Spins der magnetischen Ionen an. Diese ergibt sich aus der Brillouin-Funktion  $B_S(B, T)$  (siehe Abschnitt 2.3.2) multipliziert mit dem Spin  $S$  der magnetischen Ionen:

$$\langle S \rangle = S \cdot B_S(B, T). \quad (3.4)$$

Unter Umständen können sich jedoch Paare oder Komplexe von magnetischen Ionen bilden, die antiferromagnetisch koppeln und so nicht mehr effektiv zur Magnetisierung und Austauschwechselwirkung in einer Probe beitragen. Dieser Umstand kann durch Einführen eines effektiven Spins  $S_{\text{eff}}$  und einer effektiven Temperatur  $T_{\text{eff}}$  berücksichtigt werden [Gaj79]. Diese Parameter können nur experimentell in Magnetisierungsmessungen bestimmt werden. Nautrgemäß steigt der Anteil antiferromagnetisch koppelnder Ionen mit dem Gesamtgehalt an magnetischen Ionen. Für sehr kleine Konzentrationen kann diese Korrektur daher vernachlässigt werden.

### 3.1.2 Gebundene magnetische Polaronen

Zur Erklärung des Ferromagnetismus bei verdünnten magnetischen Halbleitern im isolierenden Zustand wurde die Wechselwirkung gebundener magnetischer Polaronen vorgeschlagen [Tor72, Die82]. Dabei bewirken an eine Störstelle gebundene lokalisierte Ladungsträger die Bildung eines Polarons. Die magnetischen Ionen innerhalb der Ausdehnung des Polarons wechselwirken mit diesen Ladungsträgern, so dass sich eine Domäne von spinpolarisierten Ladungsträgern ausbildet. Es wurde theoretisch gezeigt, dass sich überlappende gebundene magnetische Polaronen in bestimmten Temperaturbereichen ferromagnetisch koppeln [Dur02].

### 3.1.3 Ferromagnetismus durch sekundäre Phasen

Bei der Dotierung mit magnetischen Ionen kann es zur Ausbildung sekundärer Phasen im Halbleiter kommen, das heißt, es bilden sich rein metallische magnetische Nanokristalle innerhalb des Wirtshalbleiters. Der so auftretende Ferromagnetismus wird als extrinsisch im Gegensatz zu den zuvor genannten intrinsischen Mechanismen bezeichnet.

### 3.2 Einfluss des Wirtshalbleiters auf die magnetischen Fremdatome

Beim Einbau von Fremdatomen in einen Halbleiter nimmt der Wirtshalbleiter entscheidenden Einfluss auf die Elektronenkonfiguration der Fremdatome, die wiederum entscheidend für deren magnetische Eigenschaften ist.

#### Kristallfeldtheorie

In der Kristallfeldtheorie werden die benachbarten Atome des Fremdatoms als negative Punktladungen angenommen. Dadurch wird insbesondere die Entartung der  $d$ -Orbitale der inkorporierten Fremdatome aufgehoben. Aufgrund ihrer Geometrie spalten die  $d$ -Orbitale in zwei Klassen, die  $e_g$ - und die  $t_{2g}$ -Orbitale, auf. Die  $t_{2g}$ -Orbitale zeigen in einem geeignet gewählten Koordinatensystem zwischen die  $x$ -,  $y$ - und  $z$ - Achsen, die  $e_g$ -Orbitale liegen auf diesen Achsen. Je nach der Form des Kristallgitters kommt es für die beiden Klassen zu einer Änderung ihrer Energieniveaus. In einer oktaedrischen Anordnung der nächsten Nachbarn eines Fremdatoms beispielsweise wird die Energie der  $e_g$ -Orbitale gegenüber der Ausgangskonfiguration erhöht und die der  $t_{2g}$ -Orbitale abgesenkt. In einer tetraedrischen Anordnung ist es gerade umgekehrt.

Je nach Stärke des Kristallfeldes fällt die Besetzung des Orbitale unterschiedlich aus und kann nicht mehr allein durch die Hundschen Regeln bestimmt werden.

Bei magnetischen Wechselwirkungen spielen auch oft die  $4f$ -Orbitale eine wichtige Rolle. Diese liegen jedoch sehr viel dichter am Atomkern und wechselwirken dementsprechend weniger mit den Nachbaratomen, so dass die Hundschen Regeln in diesem Fall im Allgemeinen wieder greifen.

#### Der Jahn-Teller-Effekt

Neben dem Kristallfeld kann auch das Fremdatom selbst Einfluss auf die Symmetrie seiner Umgebung und damit auf seine elektronische Konfiguration nehmen. In einigen Fällen kann es durch eine Gitterverzerrung zu einer Energieabsenkung kommen die größer ausfällt als die damit aufgenommene elastische Energie. Diese Gitterverzerrung verschiebt wiederum die Energieniveaus der Fremdatome. Entscheidend dafür ist die Ausgangskonfiguration der implantierten Ionen. Zum Beispiel zeigen  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen diesen Jahn-Teller Effekt, während er bei  $\text{Mn}^{2+}$ - und  $\text{Mn}^{4+}$ -Ionen nicht zu beobachten ist.

### 3.3 Optische Anregung spinpolarisierter Ladungsträger im Halbleiter

Bei der Anregung von Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband mit zirkular polarisiertem Licht sind nur dreimpulserhaltende Übergänge erlaubt [D'Y71]. Das bedeutet, dass für linkszirkular polarisiertes Licht mit Spin  $S = -1$  die Differenz zwischen den Spins des Grundzustandes und des angeregten Zustandes ebenfalls  $\Delta S = -1$  betragen muss. Für rechtszirkular polarisiertes Licht mit Spin  $S = 1$  gilt dementsprechend die Vorschrift  $\Delta S = +1$ . Abbildung 3.3 illustriert diese Auswahlregeln für einen Halbleiter mit einem Schwerlochband mit Spin  $S = \pm\frac{3}{2}$  und einem Leichtlochband mit Spin  $S = \pm\frac{1}{2}$ . Im Leitungsband beträgt der Spin  $S = \pm\frac{1}{2}$ . Aus Fermis Goldener Regel lassen sich weiterhin die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen Schwer- beziehungsweise Leichtlochband und dem Leitungsband als 3:1 ableiten [D'Y71]. Daraus ergibt sich für die Anregung eine maximal erreichbare Polarisation  $P$  der angeregten Ladungsträger von 50 % nach dem Zusammenhang

$$P = \frac{n(\uparrow) - n(\downarrow)}{n(\uparrow) + n(\downarrow)}. \quad (3.5)$$

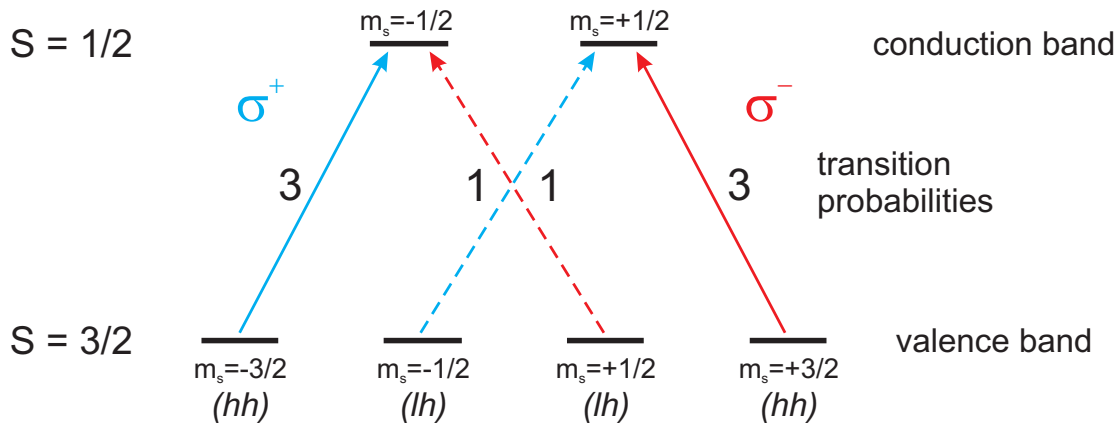
In Halbleiter-Nanotrukturen mit quantenmechanischem Einschluss wird die Entartung von Schwer- und Leichtlochband i. A. aufgehoben. Dann ist eine wesentlich höhere Polarisation bis zu 100 % von resonant angeregten Ladungsträger zu erzielen.

Durch optische Anregungen nahe der Bandkantenenergie sind in Volumenhalbleiterproben mit Femtosekunden-Laserimpulsen Ladungsträgerkonzentrationen von  $n \propto 10^{16} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  zu erzielen. Die damit durch zirkulare Anregung erzielte Magnetisierung durch die spinpolarisierten Elektronen mit  $S = \frac{1}{2}$  und  $g = 2$  liegt in der Größenordnung

$$M = ng\mu_B S \approx 1 \times 10^{-3} \frac{\text{A}}{\text{m}}. \quad (3.6)$$

Die Magnetisierung durch die Lochspins wurde dabei vernachlässigt, unter der Annahme, dass diese sofort nach der Anregung dephasieren. Die Magnetisierung kann mit einer internen magnetischen Flussdichte  $B_i$  verknüpft werden über die Beziehung

### 3.4 Dynamik eines Systems spinpolarisierter Ladungsträger



**Abbildung 3.2:** Mögliche Übergänge für die optische Anregung von Elektronen mit rechts- ( $\sigma^+$ ) bzw. linkszirkular ( $\sigma^-$ ) polarisiertem Licht aus den Bändern der leichten (lh) bzw. schweren (hh) Löcher in das Leitungsband in Volumenhalbleitern mit den zugehörigen Übergangswahrscheinlichkeiten.

$$B_i = \mu_0 M \approx 1.25 \times 10^{-9} \text{ T.} \quad (3.7)$$

Damit liegt die Flussdichte in der Probe durch optische spinpolarisierende Anregung deutlich unter den in der vorliegenden Arbeit angelegten externen Flussdichten der Größenordnung  $B \propto 1 \text{ T}$  und kann bei der Interpretation als kleine Störung vernachlässigt werden.

Gleichzeitig führt diese Magnetisierung in Strahlrichtung jedoch zu einer Drehung der linearen Polarisation des Abtaststrahls bei der zeitaufgelösten Faraday-Rotationsmessung (siehe Abschnitt 2.6 und 4.1).

### 3.4 Dynamik eines Systems spinpolarisierter Ladungsträger

Die zeitliche Veränderung der Magnetisierung nach einer kurzzeitigen Störung des Systems wird durch die Dynamik des Spinsystems beschrieben. Eine Störung kann auf verschiedene Arten hervorgerufen werden, beispielweise durch Anlegen eines Magnetfeldes. In der vorliegenden Arbeit wurde die Störung durch die ultrakurze spinpolarisierte Anregung von Ladungsträgern in Halbleitern erzeugt.

Die Dynamik einer Magnetisierung  $\vec{M}$  in einem Magnetfeld  $\vec{B}$  wird durch die Landau-Lifschitz-Gilbert Gleichung [Gil55] beschrieben:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = g \frac{\mu_B}{\hbar} (\vec{M} \times \vec{B}_{eff}) - \frac{\alpha}{M_s} (\vec{M} \times \frac{d\vec{M}}{dt}). \quad (3.8)$$

Der erste Term beschreibt die Präzessionsbewegung der magnetischen Momente im effektiven Magnetfeld (siehe auch Abschnitt 2.2.2). Der zweite Term beschreibt die Dämpfung der Magnetisierung mit  $\alpha$  als Dämpfungsfaktor und  $M_s$  als Sättigungsmagnetisierung. Die Dämpfung führt dazu, dass die magnetischen Momente parallel zum äusseren Magnetfeld ausgerichtet werden. Dieser Prozess hat verschiedene Ursachen, die durch die verschiedenen Relaxationsmechanismen nachfolgend erläutert werden. Die Dämpfung wird durch zudem verschiedene Dämpfungszeiten charakterisiert.

### 3.4.1 Spinrelaxation und Spindephasierung

#### Die Spinrelaxationszeit $T_1$

Die Spinrelaxationszeit  $T_1$  beschreibt die Zeit in der eine erzeugte Spinpopulation wieder das thermische Gleichgewicht mit der Umgebung erreicht hat. Im Falle einer senkrecht zu einem externen Magnetfeld induzierten Magnetisierung ist nach Ablauf der Zeit  $T_1$  der Anteil  $1/e \cdot n$  der  $n$  Spins wieder in Feldrichtung ausgerichtet. In Bezug auf Gleichung (3.8) ergibt sich für ein Magnetfeld entlang der  $z$ -Achse:

$$\frac{dM_z}{dt} = g \frac{\mu_B}{\hbar} (\vec{M} \times \vec{B})_z - \frac{M_z - M_{z0}}{T_1}. \quad (3.9)$$

Dabei beschreibt  $M_{z0}$  die Ausrichtung der Magnetisierung bei Ausrichtung aller Spins in  $z$ -Richtung.  $T_1$  wird auch als longitudinale Relaxationszeit bezeichnet. [Zut04]

#### Die Spindekohärenzzeit $T_2$

Die Spindekohärenzzeit oder transversale Relaxationszeit  $T_2$  beschreibt die Zeit in der ein präzedierender Spin spontan seine Phase verliert. In Bezug auf die zuvor angesprochene Konfiguration mit einem externen Magnetfeld in  $z$ -Richtung ergeben sich die Gleichungen

$$\frac{d\vec{M}_x}{dt} = g \frac{\mu_B}{\hbar} (\vec{M} \times \vec{B})_x - \frac{M_x}{T_2}, \quad (3.10)$$

$$\frac{d\vec{M}_y}{dt} = g \frac{\mu_B}{\hbar} (\vec{M} \times \vec{B})_y - \frac{M_y}{T_2}. \quad (3.11)$$

Obwohl die beiden Relaxationsmechanismen nicht direkt in Verbindung stehen, gilt im Allgemeinen

$$\frac{1}{2}T_1 \geq T_2, \quad (3.12)$$

wobei  $T_1 = T_2$  gilt, wenn kein äußeres Feld anliegt und das Gitter absolut isotrop und kubisch ist. [Yaf63, Zut04]

#### Die Spindephasierungszeit $T_2^*$

Wird ein Ensemble von Spins anstatt eines einzelnen Spins betrachtet, kann die Kohärenzzeit durch verschiedene Dephasierungsprozesse weiter verkürzt werden. Beispielsweise durch Variationen des  $g$ -Faktors durch die mikroskopischen Unregelmäßigkeiten des Kristallfeldes oder ähnlichem kommt es zu inhomogenen Linienverbreiterungen. In Halbleiternanostrukturen ist der  $g$ -Faktor zudem in der Regel abhängig vom Einschluss der Wellenfunktion. Folglich gilt [Zut04]

$$T_2 \geq T_2^*. \quad (3.13)$$

Aufgrund der Geometrie des Aufbaus der zeitaufgelösten Faraday-Rotation und der Messung an einem Ensemble von Ladungsträgern wird dabei die Spindephasierungszeit  $T_2^*$  gemessen (siehe Abschnitt 4.1).

### 3.4.2 Spinrelaxationsmechanismen in Halbleitern

Vier Hauptmechanismen der Spinrelaxation in Halbleitermaterialien werden unterschieden.

#### Elliot-Yafet-Mechanismus

Durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung (siehe Abschnitt 2.2.1) mischen in Halbleitern die Spinzustände der Leitungsbandelektronen. In einem Energieband der Breite  $\Delta E$  erhält jeder Spinzustand „up“ eine „down“-Komponente der Größenordnung  $b = \lambda/\Delta E$ . Üblicherweise ist  $\lambda$  sehr klein gegenüber der Energiebandbreite, so dass die einzelnen Spinzustände immer noch einwandfrei unterschieden werden können. Eine Relaxation durch Überführung der Spinzustände ineinander wird erst durch Wechselwirkung mit Störstellen, Phononen [Ell54] oder anderen Ladungsträgern [Bog80] erreicht. Für Temperaturen oberhalb der Debye-Temperatur  $T_D$  gilt für die daraus resultierende Relaxationsrate  $1/\tau \propto T$ , darunter gilt  $1/\tau \propto T^5$ . [Yaf63]

#### D'yakonov-Perel-Mechanismus

In Kristallen ohne Inversionssymmetrie (wie z. B. Zinkblende) wird die Entartung der Spinzustände durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung aufgehoben. Daraus resultiert ein richtungsabhängiges internes Magnetfeld  $B(\vec{k})$  in dem die Spins zu präzedieren beginnen. Durch Streuung in einen anderen Impulszustand erfährt ein Elektron ein anderes Magnetfeld und ändert entsprechend seine Präzessionsfrequenz. Die daraus resultierende Spinrelaxationsrate  $1/\tau$  ist proportional zur mittleren Zeit zwischen zwei Streuprozessen. [D'Y71]

#### Bir-Aronov-Pikus-Mechanismus

Ein ähnlicher Prozess wie bei D'yakonov-Perel führt zum Bir-Aronov-Pikus Mechanismus der Spinrelaxation [Bir76]. Der Spin von Löchern wirkt auf die Elektronen wie ein lokales magnetisches Feld und bringt sie zum Präzedieren. In vielen Fällen ist die Rate, mit der sich die Orientierung der Lochspins ändert, noch höher als die Präzessionsfrequenz der Elektronen, was zu starken Fluktuationen der lokalen Felder führt. Die Spinrelaxationsrate der Elektronen wird damit proportional zu der der Löcher. Dieser Effekt ist vor allem in p-dotierten Halbleitern mit



### 3.4 Dynamik eines Systems spinpolarisierter Ladungsträger

---

signifikantem Überlapp der Wellenfunktionen von Löchern und Elektronen von Bedeutung.

#### **Hyperfein-Wechselwirkungsmechanismus**

In Halbleiter-Quantenfilmen und -Quantenpunkten mit magnetischen Kernmomenten tritt ein weiterer Relaxationsmechanismus zu Tage. Die Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten der Elektronen und der Kerne, die Hyperfeinwechselwirkung, dominiert in diesen Strukturen die Spindephasierung [D'Y73]. In Volumenhalbleitern spielt dieser Effekt im wesentlichen nur bei Störstellengebundenen Ladungsträgern eine Rolle, da die Wechselwirkung zu schwach ist, um auf freie Ladungsträger effektiv dephasierend einzuwirken.[Zut04]



# 4

---

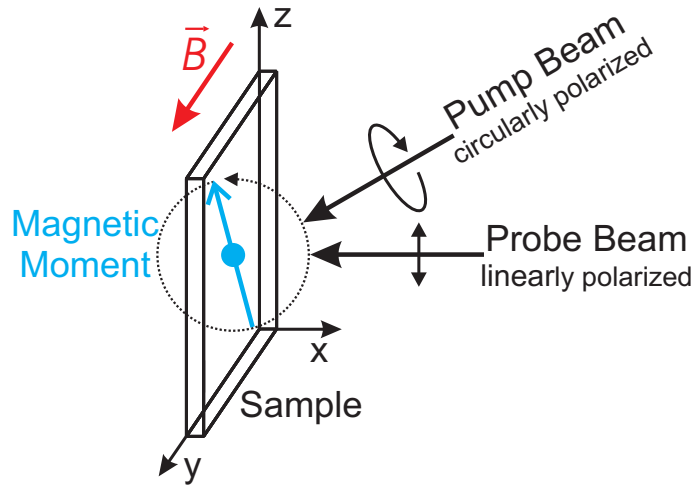
## Zeitaufgelöste Faraday-Rotation

Die Versuchsanordnung der zeitaufgelösten Faraday-Rotation basiert auf einem klassischen Anrege-Abfrage (engl.: Pump-Probe) Experiment. Dabei kommen zwei ultrakurze Laserimpulse zum Einsatz: Ein erster, intensiverer Anregungs-Impuls versetzt die zu untersuchende Probe in einen angeregten Zustand, mit dem eine Änderung der optischen Eigenschaften (beispielsweise der Transmission) der Probe einhergeht. Ein zweiter, zeitverzögert eintreffender Abfrage-Impuls wird zur Messung der sich verändernden optischen Eigenschaft verwendet. Durch Variation der Zeitverzögerung zwischen Anrege- und Abfrageimpuls kann so deren zeitlicher Verlauf aufgezeichnet werden. Die zeitaufgelöste Faraday-Rotation stellt einen Spezialfall dieser Technik dar.

Im folgenden Kapitel wird zunächst das Messprinzip im Detail erläutert. Anschließend werden die einzelnen Komponenten des experimentellen Aufbaus beschrieben.

### 4.1 Messprinzip

Durch einen zirkular polarisierten Anregeimpuls wird, wie in Abschnitt 3.3 beschrieben, eine spinpolarisierte Population von Ladungsträgern in der Halbleiter-



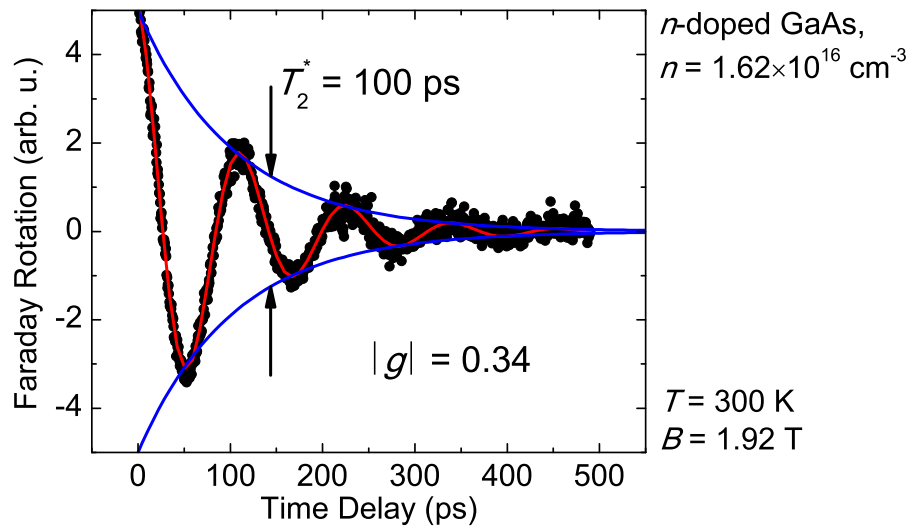
**Abbildung 4.1:** Geometrie der Orientierung von Magnetfeld, Anrege- und Abfrageimpuls und der resultierenden Präzessionsbewegung der induzierten magnetischen Momente relativ zur untersuchten Probe.

probe induziert. Diese führt zu einer internen Magnetisierung entlang der Strahlrichtung des Anregeimpulses.

Ein transversal zur Strahlrichtung angelegtes externes Magnetfeld führt zur Aufhebung der Spinentartung der Energiezustände durch den Zeeman-Effekt. Das dadurch auf den Spin wirkende Drehmoment führt zur Larmorpräzession der Spins um die externe magnetische Feldrichtung (siehe Abschnitt 2.2.2) mit der Präzessionsfrequenz aus Gleichung (2.13). Abbildung 4.1 zeigt schematisch die Geometrie von Magnetfeldrichtung, Strahlrichtung von Anrege- und Abfrageimpuls und der Präzessionsbewegung der magnetischen Momente relativ zur untersuchten Probe. Der zeitverzögert eintreffende Abfrageimpuls besitzt lineare Polarisation. Bei der Transmission durch die Probe wird die Polarisationsebene durch den Faradayeffekt gedreht. Durch Variation der zeitlichen Verzögerung zwischen Anrege- und Abfrageimpuls kann somit der zeitliche Verlauf der Larmorpräzession aufgezeichnet werden. Das Messsignal lässt sich im einfachsten Fall durch eine exponentiell gedämpfte Sinuskurve beschreiben:

$$FR(t) = e^{-t/T_2^*} \cdot \sin(\omega_L \cdot t) \quad (4.1)$$

Durch Auswerten der aufgenommenen Messkurve erhält man somit den Betrag des effektiven  $g$ -Faktors und die Dephasierungszeit  $T_2^*$  der Polarisation des Spinsensibles (siehe Abb.4.2).



**Abbildung 4.2:** Signal der zeitaufgelösten Faradayrotation in n-dotiertem GaAs. Schwarz markiert sind die einzelnen Messpunkte, in blau ist die einhüllende abfallende Exponentialfunktion der gedämpften Sinusfunktion (rot) abgebildet (siehe Gl. 4.1). Aus der Frequenz der angepassten Sinusfunktion läßt sich der Betrag des effektiven  $g$ -Faktors bestimmen.

## 4.2 Experimenteller Aufbau

Abbildung 4.2 zeigt schematisch den Aufbau der zeitaufgelösten Faradayrotation. In der dargestellten Konfiguration wird die Probe in Transmission und somit der magnetooptische Faradayeffekt gemessen. Alternativ ist es möglich, eine Drehung der Polarisationssebene auch in Reflexion zu messen. In diesem Fall spricht man vom magneto-optischen Kerreffekt.

Als Quelle der ultrakurzen Laserimpulse kommt ein Ti:Saphir-Oszillator zum Einsatz. Als Element negativer Gruppengeschwindigkeitsdispersion (GVD) kompensiert eine Prismenstrecke die weitgehend positive GVD der übrigen optischen Elemente des Aufbaus. Hinter dem Strahlteiler können Anrege- und Abfrageimpuls mittels einer mechanisch variierbaren Verzögerungsstrecke gegeneinander zeitlich verzögert werden. Zur Frequenzverdopplung werden nichtlineare Kristalle aus  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  (kurz BiBO) verwendet. Die zirkulare Polarisation des Anregeimpulses wird durch einen photoelastischen Modulator (PEM) gewährleistet; die Helizität der Polarisation (rechts-/linkszirkular) wird dabei mit einer Frequenz von 84 kHz periodisch umgekehrt. Diese Modulation des Anregeimpulses wird gleichzeitig als Referenzfre-

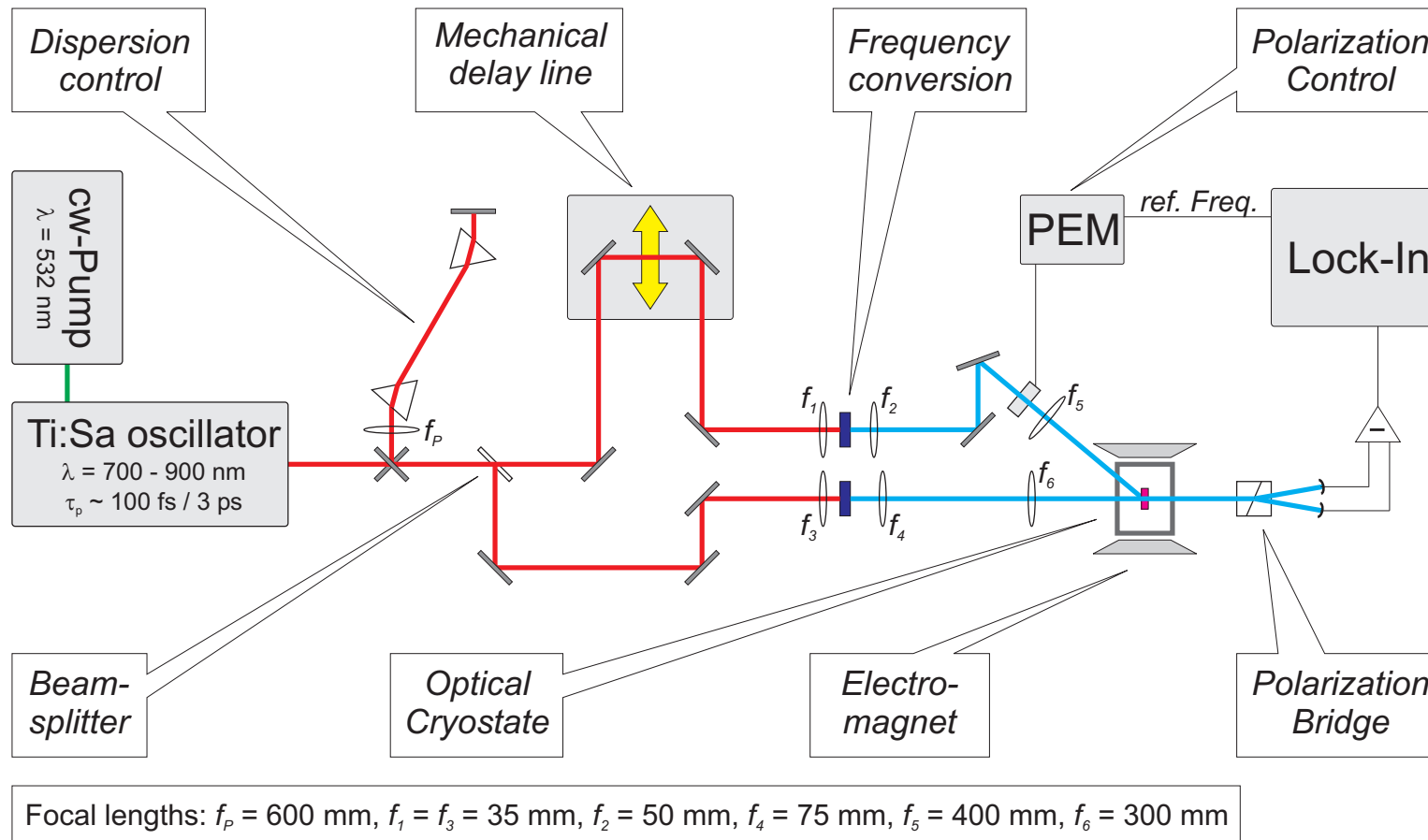


Abbildung 4.3: Schematischer Versuchsaufbau der zeitaufgelösten Faraday-Rotation.

quenz in den Lock-In Verstärker gespeist. Ein optischer He-Durchfluss-Kryostat gewährleistet einen Temperaturbereich von 5 K bis 300 K, der Elektromagnet externe Felder bis zu 1,4 T. Die optische Poarisationsbrücke erlaubt eine hintergrundfreie differentielle Detektion des Messignals mittels zweier Si-Photodioden. Im folgenden wird auf die besonderen Komponenten der zeitaufgelösten Ultrakurzzeitspektroskopie, auf die Rolle der Poarisationskontrolle bei der zeitaufgelösten Faradays-Rotation und die differentielle Detektion eingegangen.

### 4.2.1 Grundlagen der zeitaufgelösten Anrege-Abfrage-Spektroskopie

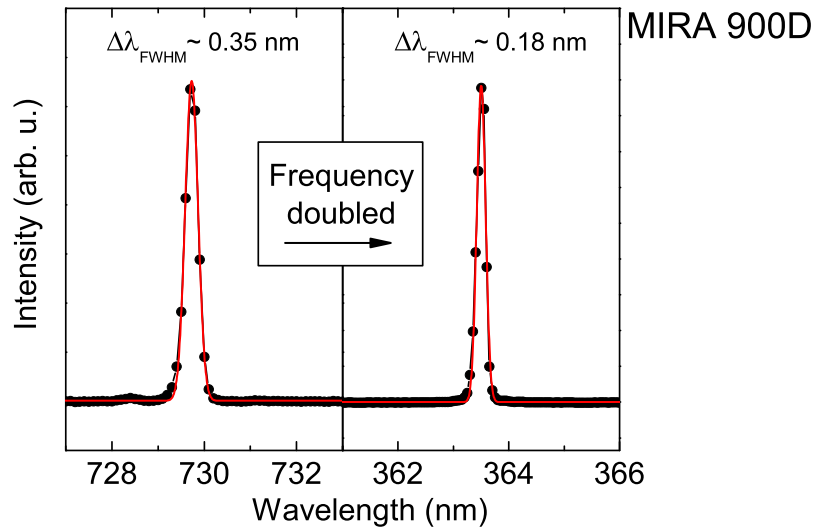
#### Femto- / Pikosekundenlasersystem

Als Quelle für die ultrakurzen Laserimpulse kam in der vorliegenden Arbeit ein kommerziell erhältliches Lasersystem der Firma Coherent zum Einsatz (MIRA 900D). Das System besteht aus einem frequenzverdoppeltem Nd:YVO<sub>4</sub> Pumplaser (Verdi V10) mit einer Ausgangsleistung von maximal 10 Watt bei 532 nm. Damit wird ein Titan:Saphir-Laser, im folgenden kurz Ti:Sa genannt, gepumpt. Das Lasermedium besteht dabei aus dem Wirtskristall Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Saphir) mit einer Dotierung von Titan-Atomen, welche die Laserübergänge bereitstellen. Der Ti:Sa-Kristall besitzt eine Verstärkerbandbreite von ca. 660 nm bis 1180 nm. Die im Lasersystem verwendeten hochreflektiven Spiegel sind dabei für eine Bandbreite von 700 nm bis 1000 nm optimiert. Zur Selektion der zu verstärkenden Wellenlänge ist der Oszillator mit einem doppelbrechenden Filter (BRF) ausgestattet. Über den gesamten Spektralbereich liefert das Lasersystem eine minimale Ausgangsleistung von ca.  $P_{min} = 1$  W im gepulsten Betrieb bei einer Repetitionsrate von 76 MHz.

#### Modenkoppeln

Der Resonator des verwendeten Ti:Sa ist darauf ausgelegt, via KerrlinsenModenkoppeln ultrakurze Laserimpulse zu formen. Der Kerrlinseneffekt ist ein nichtlinearer optischer Effekt, der sich in einem intensitätsabhängigen Brechungsindex äussert. Der Impulszug hoher Intensität erfährt dadurch eine Selbstfokussierung im Lasermedium. Die daher räumlich weiter ausgedehnte Dauerstrichmode wird durch eine harte Blende im Resonator gedämpft, während die kurzen Laserimpulse praktisch ungedämpft hindurchtreten.

Die Besonderheit des verwendeten Resonators liegt darin, dass Laserimpulse mit



**Abbildung 4.4:** Ausgangsspektrum und frequenzverdoppeltes Spektrum des Ti:Sa Lasersystems in Pikosekundenoptik mit angepasster Gaussfunktion (rot)

Impulslängen sowohl im Femto- als auch im Pikosekundenbereich erzeugt werden können. Hierzu ist lediglich eine kleine Modifikation des Oszillators vonnöten; während in der Femtosekundenoptik eine Prismenstrecke als dispersionsausgleichendes Element zum tragen kommt, wird im Pikosekundenmodus ein Gire-Tournoirs-Interferometer (GTI) verwendet. Damit erlaubt es das verwendete Lasersystem, Experimente entweder mit hoher Zeitauflösung (Femtosekundenimpulsdauer  $\tau_p \approx 100$  fs) oder mit hoher Frequenzaufösung (Pikosekundenbandbreite  $\Delta\lambda_{\text{FWHM}} \approx 0.3$  nm) durchzuführen.

Abbildung 4.4 zeigt beispielhaft das Ausgangsspektrum für die Pikosekundenoptik des Lasersystems sowie das frequenzverdoppelte Spektrum (siehe nächster Abschnitt). Beide lassen sich hinreichend genau durch die Kurven einer Gaussfunktion anpassen. Für derartige gaussförmige Spektren besteht zwischen der minimalen Impulsdauer und der spektralen Bandbreite der Zusammenhang

$$\Delta f * \tau_p \approx 0.44, \quad (4.2)$$

der auch als Zeit-Bandbreite-Produkt bezeichnet wird.

Zusätzlichen Komfort des Lasersystems erzeugt ein integrierter Starter, der den Laser automatisch modenkoppelt.



### Nichtlineare Frequenzverdopplung

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Halbleitermaterialien weisen durchweg eine Bandlückenenergie im ultravioletten Bereich des elektromagnetischen Spektrums auf. Um mit dem verwendeten Ti:Sa-Lasersystem eine Anregung von Ladungsträgern in das Leitungsband zu erreichen, bedient man sich der Technik der nichtlinearen Frequenzverdopplung.

Die Polarisation eines Mediums unter dem Einfluss eines Lichtfeldes folgt für niedrige Intensitäten in guter Näherung einem linearem Zusammenhang gemäß

$$P(t) = \epsilon_0 \chi_1 E(t), \quad (4.3)$$

wobei  $\chi$  die elektrische Suszeptibilität beschreibt. Die elektrische Suszeptibilität ist im Allgemeinen sowohl material- als auch richtungsabhängig. Im Bereich der nichtlinearen Optik, wie sie bei hohen Feldstärken zum tragen kommt, muss die Polarisation dagegen als eine Potenzreihe formuliert werden:

$$P(t) = \epsilon_0 [\chi_1 E(t) + \chi_2 E^2(t) + \chi_3 E^3(t) + \dots] = \epsilon_0 \sum_n \chi_n E^n(t). \quad (4.4)$$

Für das elektrische Feld einer elektromagnetischen Welle der Form

$$E(t) = E_0 e^{-i\omega t} + E_0^* e^{+i\omega t} \quad (4.5)$$

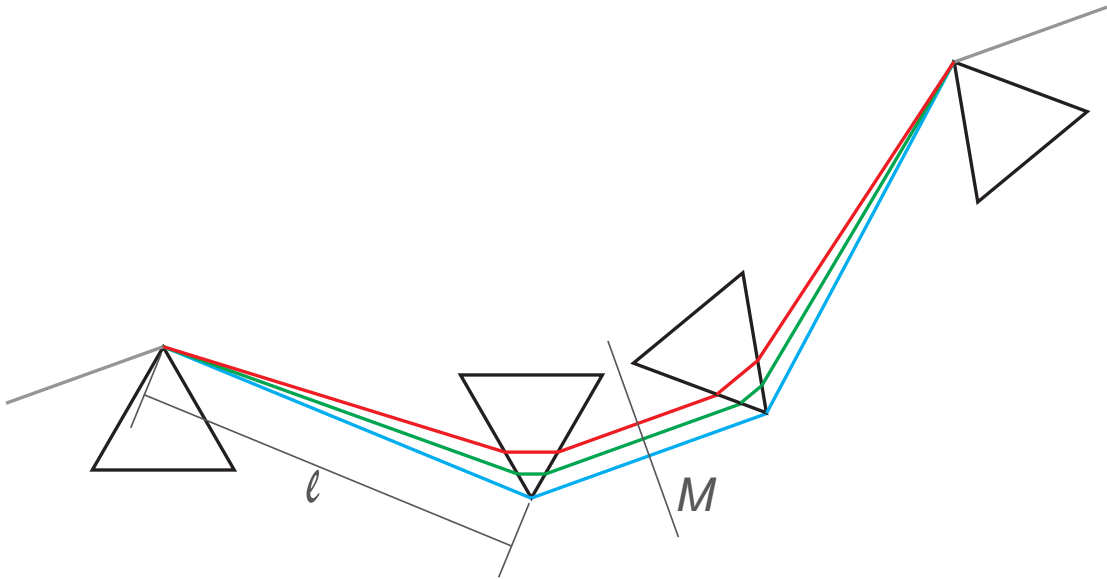
führt diese Potenzreihe in zweiter Ordnung zu einer zusätzlichen Polarisation im Medium:

$$P_2(t) = 2\epsilon_0 \chi_2 E_0 E_0^* + \epsilon_0 [\chi_2 E_0^2 \exp^{-i2\omega t} + \chi_2 E_0^{*2} \exp^{i2\omega t}]. \quad (4.6)$$

Der erste Term ist zeitlich konstant und wird als optische Gleichrichtung bezeichnet. Der zweite Term beinhaltet die Erzeugung der sogenannten „zweiten Harmonischen“, also einer elektromagnetischen Welle mit der doppelten Frequenz der Eingangswelle.

Die Größenordnung der Suszeptibilitäten höherer Ordnung liegen bei  $\chi_2 \approx 1 \times 10^{-11} \frac{\text{m}}{\text{V}}$  bzw.  $\chi_3 \approx 1 \times 10^{-29} \frac{\text{m}^2}{\text{V}^2}$  gegenüber  $\chi_1 \approx 1$ . Dies macht deutlich, warum nichtlineare optische Effekte erst bei hohen Intensitäten, wie sie vor allem durch den Laser zur Verfügung gestellt werden, beobachtet werden können.

In der vorliegenden Arbeit wurde als nichtlineares Material  $\text{BiB}_3\text{O}_6$  (kurz BiBO)



**Abbildung 4.5:** Schema eines Prismenkompressors: Durch die spezielle geometrische Anordnung ist der Lichtweg für die kurzwelligere Seite des Eingangsspektrums kürzer als für die langwelligere Seite. Die Länge  $\ell$  bezeichnet den Abstand zwischen den Prismen. Entlang der Ebene  $M$  kann der hintere Arm aufgrund der Symmetrie des Aufbaus durch einen Spiegel ersetzt werden. (nach [For84])

verwendet, mit dem Konversionseffizienzen bei der Frequenzverdopplung von bis zu 25% erreicht wurden. Die verwendeten Kristalle der Firma Red Optronics wurden für eine Zentralwellenlänge von 800 nm geschnitten und mit einer breitbandigen Antireflexbeschichtung versehen. Für die Verdopplung der Femtosekunden-Impulse nutzten wir BiBO-Kristalle mit einer Dicke von  $100\ \mu\text{m}$ , für die Pikosekunden-Impulse solche mit  $500\ \mu\text{m}$  bzw.  $1000\ \mu\text{m}$  Dicke.

### Externe Impulskompression

Praktisch alle dielektrischen Medien weisen im Bereich von ultravioletter bis infraroter Strahlung ein hohes Maß an vorwiegend positiver Gruppengeschwindigkeitsdispersion (GVD) auf. Für ultrakurze Lichtimpulse ist dies von besonderer Bedeutung, da sie durch die damit einhergehenden unterschiedlichen Phasengeschwindigkeiten der einzelnen spektralen Komponenten zeitlich auseinander laufen. Zur Rekompensation der Impulse fügt man daher Elemente mit negativer GVD in den Strahlengang ein. In Bereichen negativer Dispersion dielektrischer Medien

ist als Nebeneffekt im Allgemeinen jedoch ein hohes Mass an Absorption zu verzeichnen. In der vorliegenden Arbeit kam daher zur Dispersionskompensation ein sogenannter Prismenkompressor nach Fork et al. [For84] zum Einsatz, der allein durch seine geometrische Anordnung zu einer Umkehr der Phasenverschiebung zwischen kurzwelligerem und langwelligerem Licht führt. Abbildung 4.5 zeigt die Anordnung der einzelnen Komponenten einer Prismenstrecke. Zu beachten ist die Achsensymmetrie die dergestalt ausgenutzt wird, dass in der Mitte ein Spiegel eingesetzt wird und somit statt der letzten beiden Prismen die ersten beiden mit derselben Wirkung ein zweites mal durchlaufen werden. Um die Wirksamkeit zu erhöhen, ist es zudem anzuraten mit einer langbrennweitigen Linse auf den Spiegel zu fokussieren. Dadurch wird eine bessere Trennung der einzelnen spektralen Komponenten erreicht. Zur Minimierung von Reflexionsverlusten sind die Prismen nahe dem Brewsterwinkel geschnitten.

Entscheidend für das absolute Mass an akkumulierter Phase zwischen den beiden Randfrequenzen des Eingangsspektrums ist der Abstand zwischen den Prismen sowie deren Brechungsindexdispersion. In unserem Aufbau kamen zwei Prismen aus SF10 in einem Abstand von  $\ell = 50$  cm zum Einsatz. Zudem waren die Prismen auf Linearverstellern installiert, so dass die effektiv erzielte negative GVD auf den übrigen optischen Aufbau eingestellt werden konnte.

### 4.2.2 Der photoelastische Modulator

Zur Polarisationskontrolle des Anregeimpulses wurde ein Photoelastischer Modulator (PEM) eingesetzt. Die Funktionsweise des PEM beruht auf dem photoelastischen Effekt bzw. der Spannungsdoppelbrechung.

Als Doppelbrechung bezeichnet man im Allgemeinen die Anisotropie des Brechungsindex bestimmter Kristalle. Diese führt unter anderem dazu, dass zueinander senkrechte Komponenten der Polarisation des gleichen Lichtstrahls unterschiedliche Laufzeiten aufweisen. In sogenannten Wellenplättchen wird dieser Effekt durch geeignete Orientierung und Dicke dieser Kristalle ausgenutzt um z.B. die Polarisationsachse zu drehen (sog.  $\lambda/2$ -Plättchen) oder eine lineare Polarisation in eine zirkuläre umzuwandeln und umgekehrt (sog.  $\lambda/4$ -Plättchen).

In ansonsten isotropen Materialien kann durch mechanischen Stress (sowohl Druck als auch Zug) entlang einer Achse ebenfalls Doppelbrechung hervorgerufen werden. Diese Spannungsdoppelbrechung wird z.B. in sogenannten optischen Spannungsprüfern ausgenutzt, um in beliebigen transparenten Bauteilen im belasteten Zustand die Stellen stärkster Beanspruchung auszumachen.

Nützt man die Spannungsdoppelbrechung, um die Polarisation eines Lichtstrahls

zu beeinflussen, kann man dies entweder durch statischen oder periodisch modulierten Stress erreichen. Der Vorteil einer periodischen Modulation liegt dabei in zwei Punkten vor [Kem69]:

- In den meisten Fällen ist es eher von Vorteil mit einem modulierten Signal zu arbeiten als mit einem statischen (z. B. zur Lock-In-Detektion).
- Man kann den mechanischen  $Q$ -Faktor eines Materials ausnutzen. Um die gleiche Amplitude modulierter Spannungsdoppelbrechung aufrechtzuerhalten, reduzieren sich die aufzubringenden Kräfte gegenüber einer gleichwertigen statischen Amplitude um den Faktor  $Q$ . Dieser Faktor beschreibt die Dämpfungseigenschaften eines Materials bezüglich einer internen akustischen Oszillation. Für einige in der Praxis verwendete Materialien liegt  $Q$  zwischen  $10^2$  bis  $10^4$  für den Bereich des akustischen Spektrums bis hin zu 100 kHz.

Der in der vorliegenden Arbeit verwendete PEM ist kommerziell von der Firma Hinds erhältlich (Hinds PEM90). Durch einen piezoelektrischen Kristall wird eine stehende akustische Welle in einem Siliziumdioxid-Kristall erzeugt. Ein entsprechend kalibriertes Steuergerät stimmt dabei die Amplitude ab auf die eingestellte Wellenlänge des Lichts und die gewünschte optische Verzögerung. Die Modulationsfrequenz ist gegeben durch die Eigenfrequenz des eingesetzten  $\text{SiO}_2$ -Kristalls und liegt unserem Fall bei 84 kHz. Diese Frequenz wird zudem als Referenzfrequenz in den Lock-In Verstärker gespeist.

Durch die periodische Umkehrung der Helizität des Anregungsimpulses wird als weiterer Effekt die langzeitliche Polarisierung eventuell vorhandener Kernspins in der Probe vermieden (siehe Abschnitt 2.5).

### 4.2.3 Die optische Polarisationsbrücke und Lock-In Detektion

Zur Detektion der Faradayrotation wird zunächst die Polarisation des linear polarisierten Abfrageimpulses durch ein Wollaston-Prisma in zwei zueinander senkrechte Komponenten zerlegt. Die Eingangspolarisation wird dabei so eingestellt, dass beide Komponenten bei ausgeschaltetem Anregungsimpuls die gleiche Intensität aufweisen.

Die Umwandlung der Lichtintensität in ein elektrisches Signal geschieht mit zwei unverstärkten, balancierten Si-Photodioden. Beide Signale werden direkt dem Lock-In Verstärker zugeführt und dort zunächst voneinander subtrahiert. Auf diese Weise ist gewährleistet, dass ein nahezu untergrundfreies Signal detektiert wird. Der

## 4.2 Experimenteller Aufbau

---

Lock-In Verstärker gewährleistet durch seine Bauart ein hohes Mass an Rauschunterdrückung. Das Ausgangssignal wird durch einen Computer ausgelesen und mit den Positionsdaten der Verzögerungsstrecke verknüpft, um so die endgültige Messkurve aufzunehmen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Rauschanalyse durchgeführt und der Detektor in Hinblick auf Schrotrauschen und thermisches Rauschen optimiert.



# 5

---

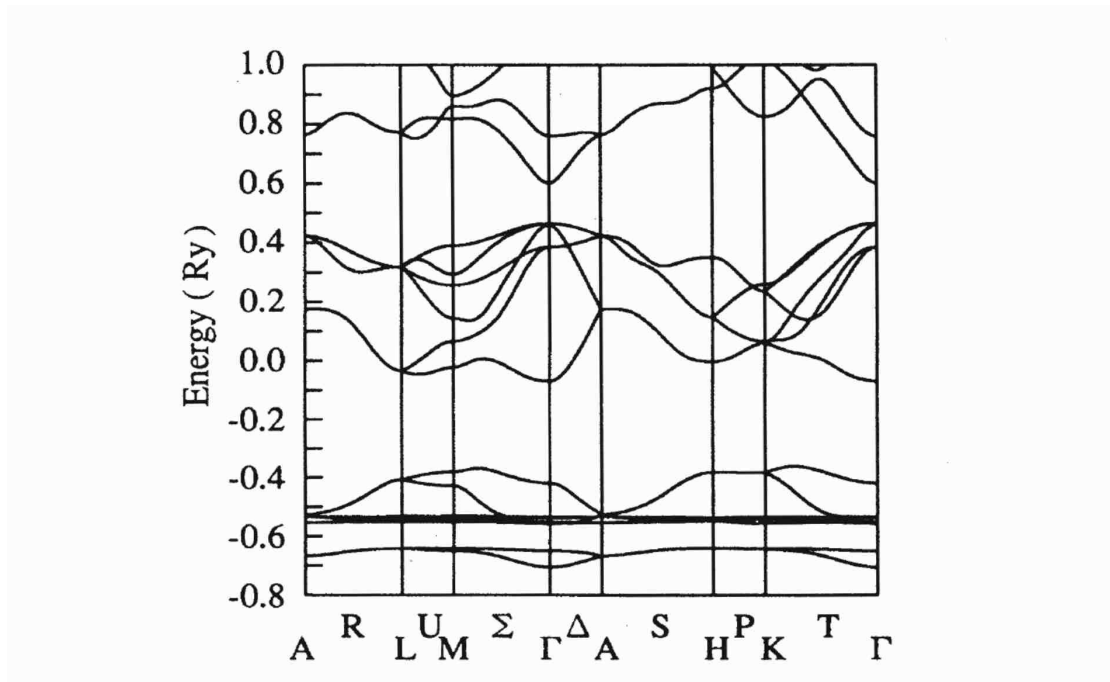
## Ultraschnelle Spindynamik in Ga(Mn,Si)N

In diesem Kapitel werden unsere experimentellen Ergebnisse der zeitaufgelösten Faraday-Rotation an GaMnN und codotiertem Ga(Mn,Si)N vorgestellt. GaMnN gilt als einer der vielversprechendsten Kandidaten für einen bei Raumtemperatur ferromagnetischen Halbleiter.

### 5.1 Der Halbleiter GaN

GaN gehört zur Gruppe der III-V Halbleiter mit weiter Bandlücke und ist ein direkter Halbleiter. Bei Normalbedingungen liegt GaN in einer stabilen Phase als Wurtzitstruktur ( $\alpha$ -GaN) vor. Durch epitaktisches Wachstum auf einem geeigneten Substrat ist auch die Zinkblendestruktur ( $\beta$ -GaN) erreichbar.

Nominell undotiertes GaN weist in der Regel eine Hintergrund-n-Dotierung durch Verunreinigungen oder Gitterfehler auf. Als Verunreinigungen der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Proben können vor allem Sauerstoff und Silizium identifiziert werden. Daraus kann eine Ladungsträgerdichte in der Größenordnung von



**Abbildung 5.1:** Berechnete Bandstruktur von GaN ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung [Suz95]

$n \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  Elektronen im Leitungsband abgeschätzt werden.

GaN ist in der industriellen Anwendung vor allem im Bereich blauer Leuchtdioden vertreten.

### 5.1.1 Bandstruktur

Die Bandstruktur von GaN weist ein näherungsweise parabolisches Leitungsband mit Spin  $S = \pm \frac{1}{2}$  und einer effektiven Elektronenmasse von  $m_e^* = 0.18 m_e$  auf. Das Valenzband ist ohne Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung mehrfach entartet. Durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung wird jedoch die Entartung des Bandes  $\Gamma_6$  teilweise aufgehoben. Das Band spaltet in die Bänder  $\Gamma_9$ , das Schwerlochband, mit Spin  $S = \pm \frac{3}{2}$  und  $\Gamma_7$ , das Leichtlochband, mit Spin  $S = \pm \frac{1}{2}$  auf. Das zuvor abgespaltene Band  $\Gamma_1$  wird ebenfalls in  $\Gamma_7$  umbenannt, da es in einigen Kristallrichtungen mit dem Leichtlochband mischt. Daraus resultieren drei Exzitonen-Übergänge (A,B und C) mit den in Tabelle 5.1 angegebenen Anregungsenergien.



Exziton	Anregungsenergie	Wellenlänge
A	3.4751 eV	356.8 nm
B	3.4815 eV	356.1 nm
C	3.493 eV	354.9 nm

**Tabelle 5.1:** Anregungsenergien für die Exzitonen A,B und C aus den Valenzbändern  $\Gamma_9$  und  $\Gamma_7$  und die entsprechenden Vakuumwellenlängen bei  $T = 1.6$  K [Mad04].

### Temperaturabhängigkeit der Bandlückenenergie

Für Temperaturen  $T < 300$  K errechnet sich die Bandlückenenergie nach folgender Formel [Mon74]:

$$E_g(T) = E_0 - \frac{\alpha T^2}{\beta - T} \text{ eV} \quad (5.1)$$

mit

$$E_0 = 3.503, \alpha = 5.08 \times 10^{-4}, \beta = 996.$$

Die meisten Messungen in der vorliegenden Arbeit wurden bei  $T = 10$  K oder bei Raumtemperatur durchgeführt. Die entsprechenden Bandlückenenergien betragen  $E_g(10 \text{ K}) = 3.5029 \text{ eV}$  (dies entspricht einer Vakuumwellenlänge  $\lambda_V = 354 \text{ nm}$ ) und  $E_g(\text{RT}) = 3.44 \text{ eV}$  ( $\lambda_V = 360 \text{ nm}$ ).

### 5.1.2 Der $\text{Mn}^{2+/3+}$ - Akzeptorzustand in GaN

Über den Akzeptorzustand von Mn in GaN wurden über mehrere Jahre unterschiedliche Ansichten publiziert. Insbesondere stellte sich die Frage, ob Mn in GaN im Oxidationszustand  $\text{Mn}^{2+}$  oder  $\text{Mn}^{3+}$  vorliegt.

In GaAs liegen die  $d$ -Niveaus des Mn-Ions innerhalb des Valenzbandes. Vom Valenzband geht ein Elektron auf das Mn-Ion über, so dass für das Mn die Konfiguration  $3d^5$  ( $\text{Mn}^{2+}$ ) erreicht wird. Die Fermi-Energie wird dadurch abgesenkt, das freie Loch im Valenzband wird jedoch schwach durch Coulombwechselwirkung an das Mn-Ion gebunden. Man spricht für GaMnAs von der Bildung eines „Mn + h“-Komplexes. Durch diese Löcher wird der ferromagnetische Austausch in GaMnAs vermittelt.

	Mn <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>
$S$	2	5/2
$g_{  }$	1.91	1.9994
$g_{\perp}$	1.98	1.9994

**Tabelle 5.2:** Literaturwerte für den Spin und die  $g$ -Faktoren der Mn<sup>2+/3+</sup>-Ionen [Mar06].

Zunächst ging man davon aus, dass in GaN eine ähnliche Konfiguration vorliegt, allerdings mit den Energiezuständen der  $d$ -Elektronen in der Mitte der Energielücke gelegen. Es stellte sich jedoch heraus, dass das Mn vielmehr in der  $3d^4$ -Konfiguration (Mn<sup>3+</sup>) in das GaN-Gitter eingebaut wird. Der Anteil an Mn<sup>2+</sup>-Ionen liegt unter 2% [Gra02, Gra03a, Gra03b]. Abbildung 5.2 zeigt die elektronische Konfiguration von Mn<sup>3+</sup> in GaN mitsamt der durch das Kristallfeld hervorgerufenen Aufspaltung der  $d$ -Niveaus der Mn-Ionen (siehe Abschnitt 3.2). Die Verteilung der Spins auf Energieniveaus der Mn-Ionen erfolgt entsprechend den Hundschen Regeln (siehe Abschnitt 2.3.3).

Durch Codotierung mit Si kann eine Reduktion der Mn-Ionen erreicht werden, so dass der Anteil an Mn<sup>2+</sup>-Ionen steigt. Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Ga(Mn,Si)N-Proben sind jeweils vollständig kompensiert, so dass man darin ausschließlich von Mn<sup>2+</sup>-Ionen ausgehen kann [Gra02, Gra03a, Gra03b].

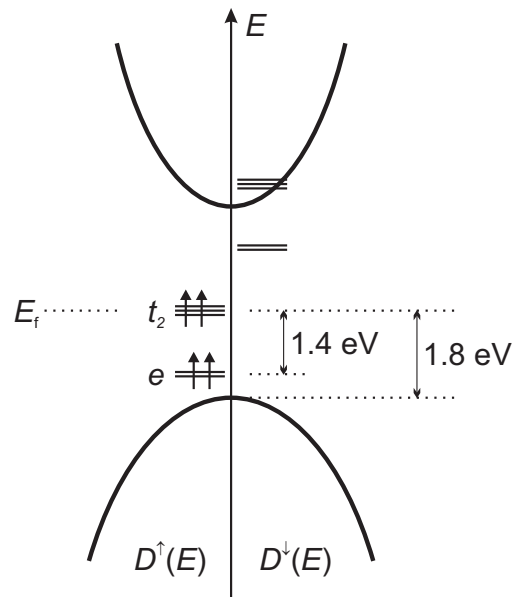
Der effektive  $g$ -Faktor von Mn<sup>3+</sup>-Ionen in GaN weist eine leichte Anisotropie auf. In Tabelle 5.2 sind die  $g$ -Faktoren und Spins der Mn<sup>3+</sup>- und Mn<sup>2+</sup>-Ionen aufgelistet.

## 5.2 Probenübersicht und -herstellung

In der vorliegenden Arbeit wurde nominell undotiertes GaN, sowie GaN dotiert mit Silizium, Mangan und codotiertes Ga(Mn,Si)N untersucht. Eine Übersicht der untersuchten Proben gibt Tabelle 5.3.

Die Proben wurden per Molekularstrahlepitaxie (engl. Molecular Beam Epitaxy, MBE) am Walter-Schottky-Institut der TU München hergestellt und von Prof. Dr. Martin Brandt zur Verfügung gestellt. Von dort wurden auch die Probennamen (Herstellungsdatum) übernommen.

Bei der Molekularstrahlepitaxie wird die Halbleiterschicht in einem Ultrahochvakuum erzeugt, um Verunreinigungen durch Fremdatome weitgehend auszuschließen.



**Abbildung 5.2:** Schematische Darstellung der elektronischen Struktur von  $\text{Mn}^{3+}$  in GaN. Durch das tetraedische Kristallfeld werden die  $d$ -Niveaus der  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen in die abgebildeten  $t_2$ - und  $e$ -Niveaus aufgespalten (nach [Pop04]).

Name	Typ	$c_{\text{Mn}}$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$c_{\text{Mn}^{2+}}$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$c_{\text{Si}}$ ( $\text{cm}^{-3}$ )
060301	GaN (Ref.)	-	-	-
250100	GaSiN	-	-	$2.4 \times 10^{16}$
140301	GaMnN	$1.2 \times 10^{20}$	$1.9 \times 10^{18}$	-
190301	GaMnN	$6.2 \times 10^{20}$	$2.9 \times 10^{18}$	-
210301	GaMnN	$1.1 \times 10^{20}$	$1.9 \times 10^{18}$	-
230301	GaMnN	$2.3 \times 10^{20}$	$5.3 \times 10^{18}$	-
270401	GaMnN (sek. Ph.)	$4.4 \times 10^{20}$	$2.8 \times 10^{19}$	-
060901	GaMnSiN	$2.4 \times 10^{19}$	$2.0 \times 10^{19}$	$3.0 \times 10^{19}$

**Tabelle 5.3:** Übersicht der untersuchten Ga(Mn,Si)N-Proben, die von Prof. Martin Brandt vom Walter-Schottky-Institut der Technischen Universität München zur Verfügung gestellt wurden. Der Gesamtgehalt an Mangan wurde durch ERD (Elastic Recoil Detection) und die Konzentration der  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen wurde durch ESR (Electron Spin Resonance) von Tobias Graf und Mario Gjukic in der Gruppe von Martin Brandt bestimmt [Gra03a].

Die Ausgangsmaterialien werden dabei in sogenannten Effusionszellen erhitzt und gelangen dann als gerichteter Strahl auf ein geeignetes Substrat. Durch Anpassen der Parameter wie Substrattemperatur und Flussdichte lassen sich so Volumenhalbleiter und Halbleiterheterostrukturen in hervorragender Qualität herstellen.

### 5.3 Spindynamik optisch angeregter Ladungsträger in Ga(Mn,Si)N

Die Messungen der zeitaufgelösten Faraday-Rotation in Ga(Mn,Si)N wurden mit durchschnittlichen Anregungsleistungen von  $P_{\text{Pump}} \approx 2 - 15 \text{ mW}$  durchgeführt bei einer Spotgröße von  $D_{\text{Pump}} \approx 50 - 75 \mu\text{m}$  auf der Probe. Die Durchschnittsleistung des Abfragestrahls lag bei  $P_{\text{Probe}} \approx 100 - 500 \mu\text{W}$  bei einer Spotgröße von  $D_{\text{Probe}} \approx 25 - 50 \mu\text{m}$ . Dies entspricht einer Leistungsdichte der Größenordnung von  $10 - 250 \text{ W cm}^{-2}$ .

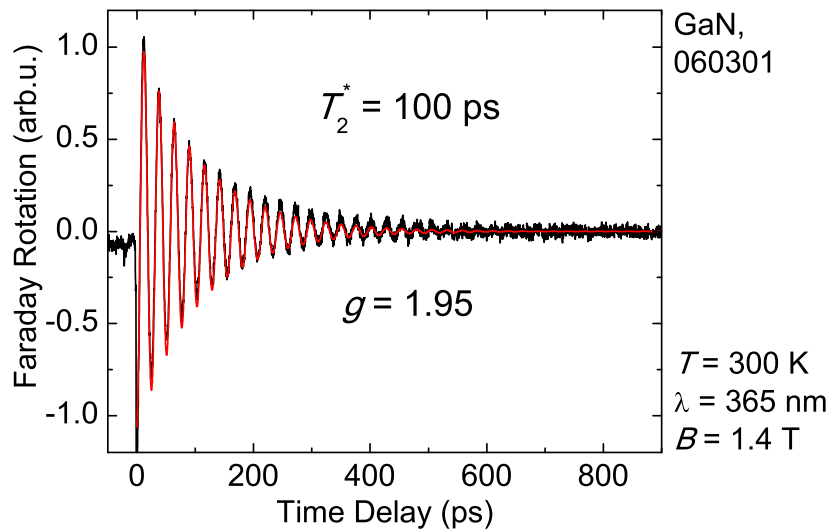
#### 5.3.1 Nominell undotiertes GaN und n-dotiertes GaSiN

Die Spindynamik an nominell undotiertem GaN wurde durch die Technik der Elektronen-Spin-Resonanz (ESR) [Car93] sowie durch zeitaufgelöste Faraday- und Kerr-Rotation [Bes01, Hu05] experimentell eingehend untersucht. Dabei wurde für die Elektronen im Leitungsband ein effektiver  $g$ -Faktor von  $g = 1.94 \pm 0.01$  [Bes01] mittels zeitaufgelöster Faraday-Rotation bestimmt. Durch zeitaufgelöste Kerr-Rotation wurde die leichte Anisotropie des  $g$ -Faktors vermessen: Parallel zur  $c$ -Achse des Wurzitgitters wurde ein Wert von  $g_{\parallel} = 1.9508 \pm 0.0008$  und senkrecht dazu  $g_{\perp} = 1.9492 \pm 0.0008$  bestimmt [Hu05]. In  $p$ -dotierten Proben wurden für die Löcher  $g$ -Faktoren von  $g_{\parallel} = 2.27 \pm 0.03$  und  $g_{\perp} = 2.17 \pm 0.03$  ebenfalls mittels zeitaufgelöster Kerrrotation bestimmt, die den B-Exzitonen zugeordnet werden konnten [Hu05].

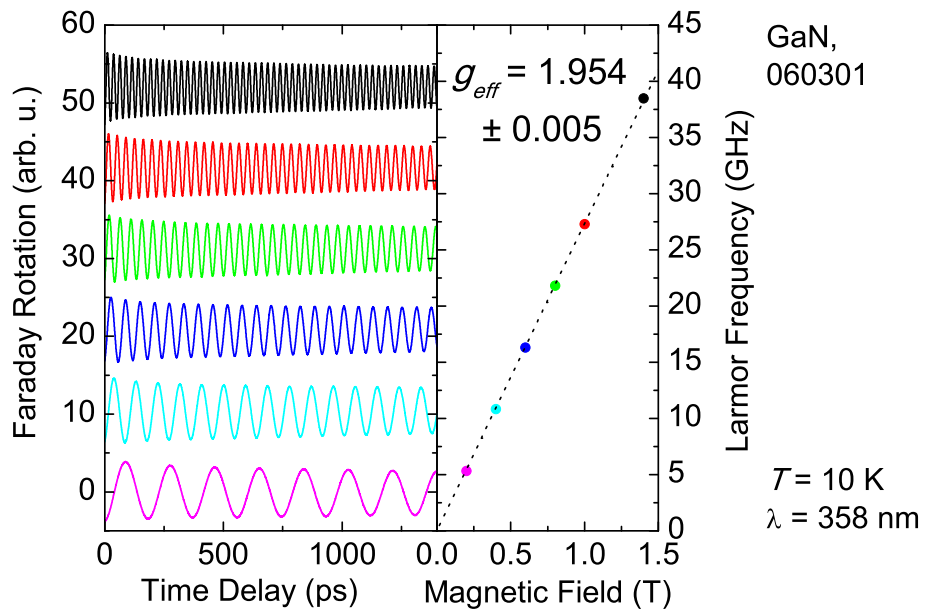
Abbildung 5.3 zeigt das Signal der zeitaufgelösten Faradayrotation bei Raumtemperatur an der Referenzprobe 060301 (nominell undotiertes GaN) mit Femtosekundenlaserimpulsen. Durch Anpassen einer exponentiell gedämpften Sinusschwingung gemäß Gl. (4.1) kann eine Spindephasierungszeit von  $T_2^* = 100 \text{ ps}$  und ein effektiver  $g$ -Faktor von  $g = 1.95$  bestimmt werden.

Für eine exaktere Bestimmung des  $g$ -Faktors wurde bei tiefen Temperaturen und verschiedenen magnetischen Feldstärken gemessen. Bei GaN ist bekannt, dass der effektive elektronische  $g$ -Faktor temperaturunabhängig ist. Abbildung 5.4 zeigt die

### 5.3 Spindynamik optisch angeregter Ladungsträger in Ga(Mn,Si)N



**Abbildung 5.3:** Signal der zeitaufgelösten Faraday-Rotation an nominell undotiertem GaN bei Raumtemperatur. Durch Anpassen einer exponentiell gedämpften Sinusschwingung lässt sich eine Spindephasierungszeit von  $T_2^* = 100$  ps und ein effektiver  $g$ -Faktor von  $g = 1.95$  bestimmen.



**Abbildung 5.4:** (links) Zeitaufgelöste Faraday-Rotation an nominell undotiertem GaN bei  $T = 10$  K in Abhängigkeit von der externen magnetischen Feldstärke. (rechts) Aus der Präzession ermittelte Larmorfrequenz mit angepasster Ursprungsgerade. Es ergibt sich ein effektiver  $g$ -Faktor von  $g_{eff} = 1.954 \pm 0.005$ .

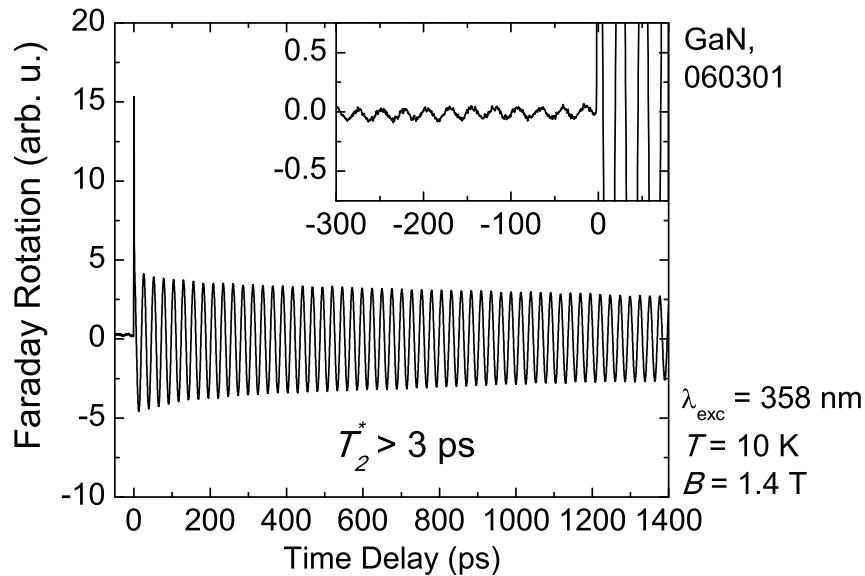
entsprechenden Messkurven und die daraus ermittelten Larmorfrequenzen über der Magnetfeldstärke aufgetragen. Deutlich ist ein linearer Zusammenhang durch den Ursprung zu erkennen, so dass man von einem rein paramagnetischem Verhalten der Spins ausgehen kann. Durch Anpassung einer Ursprungsgeraden erhält man einen  $g$ -Faktor von  $g = 1.954 \pm 0.005$  in guter Übereinstimmung mit bisherigen Publikationen [Mad04, Bes01, Hu05].

Die Spindephasierungszeit liegt bei tiefen Temperaturen deutlich über dem Messfenster unseres experimentellen Aufbaus von maximal 2 ns. Es lässt sich jedoch für die Dämpfung ein Wert von  $T_2^* \gg 3$  ns abschätzen. Abbildung 5.5 zeigt, dass bei genügend hohen Anregungsleistungen von  $P = 15$  mW (bzw.  $250 \text{ W cm}^{-2}$ ) die Schwingungen der Larmopräzession auch vor dem Zeitnullpunkt noch deutlich über dem Rauschen auszumachen sind. Die Repetitionsrate des verwendeten Lasersystems liegt bei 76 MHz. Das Spinensemble verliert demnach über mindestens 13 ns die Phase nicht.

Nach [Bes01] ist die Spindephasierungszeit stark abhängig von der Dotierung. Nahe dem Übergang zwischen isolierendem und metallischem Zustand in GaN mit  $n \approx 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  Ladungsträgern werden die längsten Spindephasierungszeiten von  $T_2^* > 10$  ns beobachtet [Bes01]. Dies liegt in guter Übereinstimmung mit der Abschätzung der freien Ladungsträger in der untersuchten Probe 060301.

Die in den Abbildungen 5.4 und 5.5 gezeigten Daten wurden mit Laserimpulslängen von  $\tau \approx 200$  fs und einer spektralen Breite von  $\Delta\lambda \approx 6$  nm bei der fundamentalen Wellenlänge gemessen. Im frequenzverdoppelten Spektrum im UV ergibt sich daraus eine spektrale Breite von  $\Delta\lambda \approx 3$  nm (entsprechend  $\Delta E \approx 30$  meV bei  $\lambda = 358$  nm). Das bedeutet, dass bei der Anregung und Abtastung um die Zentralwellenlänge von  $\lambda = 358$  nm sowohl freie Ladungsträger im Leitungs- und Valenzband als auch lokalisierte Elektronen in den Niveaus flacher Störstellen erzeugt und beobachtet werden. Zur Vermeidung dieses Umstandes wurden daher in weiteren Messungen mit Laserimpulslängen von ca.  $\tau \approx 3$  ps angestellt. Für diese Impulse wurde eine spektrale Breite  $\Delta\lambda \leq 0.2$  nm im UV gemessen in guter Übereinstimmung mit dem entsprechenden Zeit-Bandbreite-Produkt (siehe Abschnitt 4.2.1). Die beobachteten Larmorfrequenzen von  $f_L < 40$  GHz können dabei immer noch mit diesen Laserimpulsen aufgelöst werden, da man sich weit genug von der zuzuordnenden Nyquist-Frequenz von  $f_N(\tau = 3 \text{ ps}) \approx 166$  GHz entfernt hält.

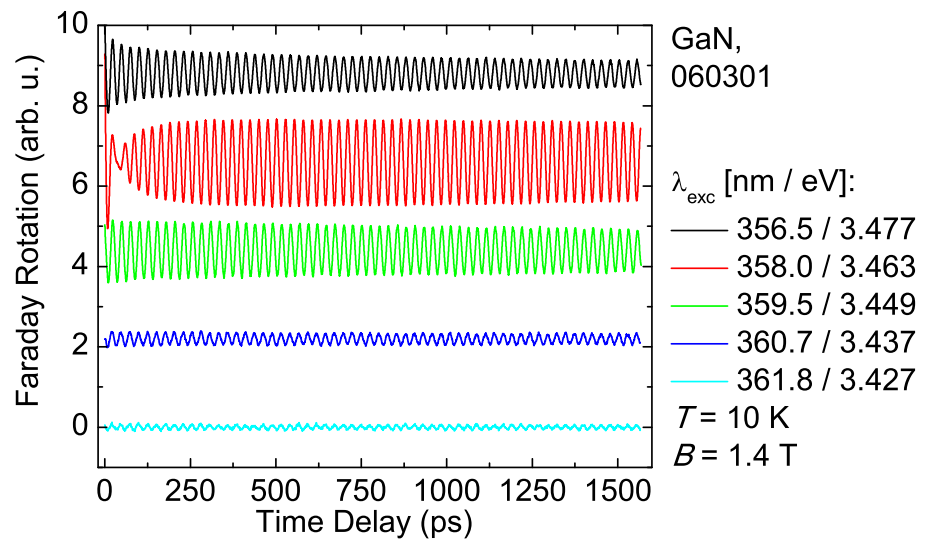
Abbildung 5.6 zeigt die zeitaufgelösten Faraday-Rotationskurven an der zuvor vorgestellten Probe aus nominell undotiertem GaN (Probe 060301) bei  $T = 10$  K und unterschiedlichen Anregungswellenlängen mit Pikosekundenimpulsen. In Abbildung 5.7 sind die extrahierten  $g$ -Faktoren und Dephasierungszeiten  $T_2^*$  der Messkurven dargestellt. Deutlich ist zu erkennen, dass für die drei längsten Anregungs- und Abtastwellenlängen, die energetisch unter der Bandlückenenergie von 3.5 eV bei  $T = 10$  K liegen, der  $g$ -Faktor leicht vermindert ist. Bei diesen Wellenlängen



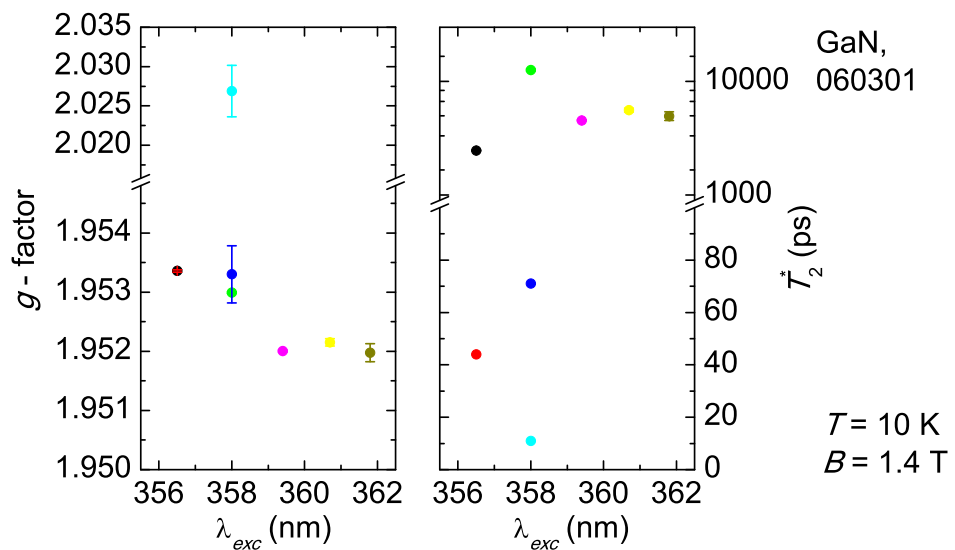
**Abbildung 5.5:** Zeitaufgelöste Faraday-Rotation an nominell undotiertem GaN bei  $T = 10\text{ K}$  bei hohen Anregungsdichten von  $P \approx 25\text{ W cm}^{-2}$ . In der klein eingefügten Grafik ist deutlich ein Faradayrotationssignal auch vor dem Zeitnullpunkt zu erkennen.

werden lediglich Ladungsträger in das Störstellenband angeregt. Durch deren Lokalisierung interagieren die Elektronen in diesen Zuständen in Hyperfeinwechselwirkung mit den Kernspinmomenten der Ga- und N-Ionen, wodurch sich der  $g$ -Faktor verändert. Diese Tatsache wurde bereits durch Elektronenspinresonanz-Messungen eingehend untersucht [Car93]. Auf eine explizite quantitative Untersuchung dieses Effekts wurde daher in der vorliegenden Arbeit verzichtet.

Bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 358\text{ nm}$  ist eine Mischung aus den zuvor genannten noch teilweise lokalisierten und freien Energiezuständen der Elektronen im Leitungsband zu beobachten. Insbesondere das Vorzeichen der Amplitude der Larmorpräzessionen dieser Zustände ist gerade gegensätzlich, sodass es zu einer Schwebung zwischen den beiden Signalen in den ersten hundert Pikosekunden kommt. Abbildung 5.8 zeigt die drei isolierten Schwingungskomponenten mit den ermittelten  $g$ -Faktoren und Dephasierungszeiten. Dabei ist noch eine zusätzliche, sehr stark gedämpfte Komponente mit einer Dephasierungszeit von lediglich  $T_2^* \approx 10\text{ ps}$  und einem  $g$ -Faktor von  $2.027 \pm 0.003$  auszumachen. Dieser Wert ist zu gering, um den Löchern im Valenzband ( $g = 2.17 \pm 0.03$  [Hu05]) zugeordnet werden zu können. Es kann vermutet werden, dass es sich hier um Spin-Spin Wechselwirkung von Löchern und Elektronen innerhalb der Exzitonen handelt. In der Literatur findet man für die Zustände ebenfalls sehr kurze Dephasierungszeiten in der Grö-

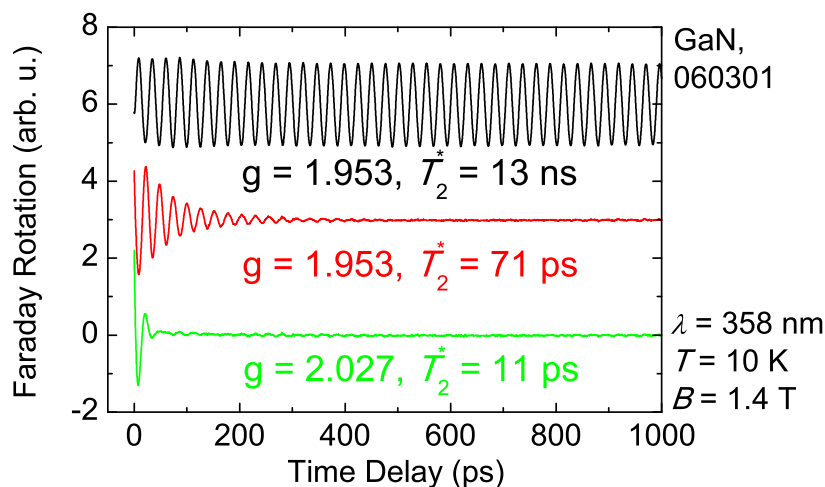


**Abbildung 5.6:** Signal der zeitaufgelösten Faradayrotation an nominell undotiertem GaN bei  $T = 10$  K und verschiedenen Anregungsenergien.



**Abbildung 5.7:** Aus Abbildung 5.6 extrahierte  $g$ -Faktoren und Dephasierungszeiten. Deutlich ist ein Sprung des  $g$ -Faktors beim Übergang von den lokalisierten Zuständen zu den Zuständen freier Elektronen bei  $\lambda = 358$  nm zu erkennen.





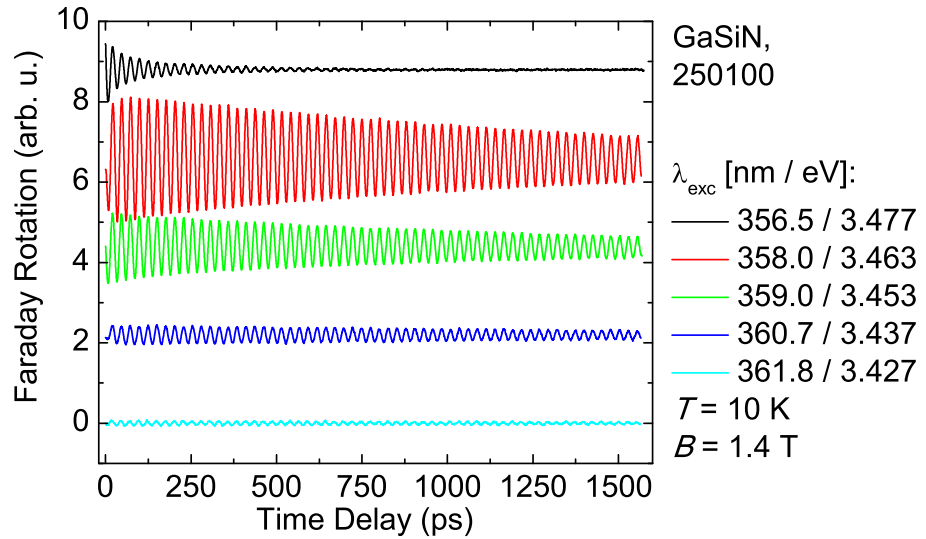
**Abbildung 5.8:** Aus Abbildung (5.6) bei  $\lambda = 358 \text{ nm}$  isolierte Schwingungskomponenten der freien und lokalisierten Elektronenzustände ( $g = 1.953$ ) sowie des vermutlich exzitonischen Zustandes ( $g = 2.027$ ).

Benordnung von einer Pikosekunde [Ish07].

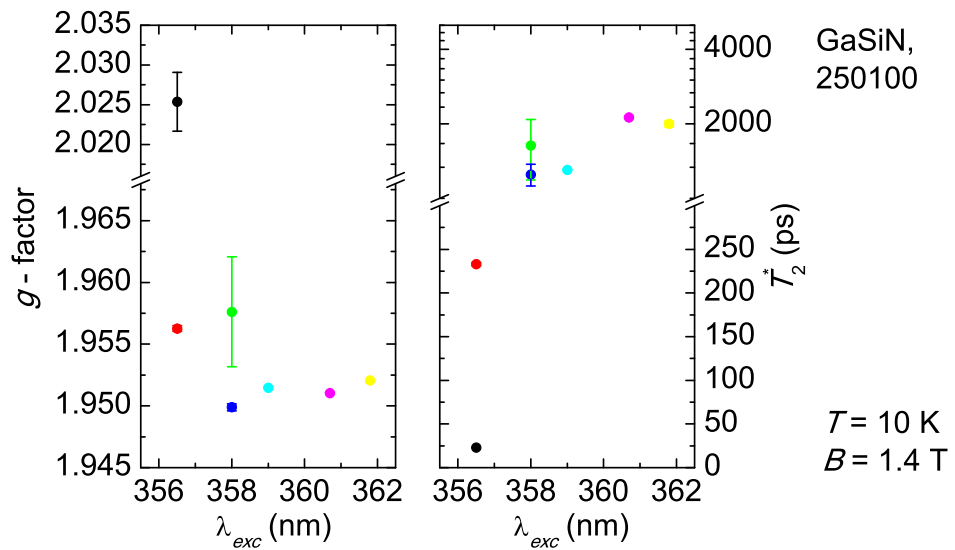
Bei einer Anregungswellenlänge von  $\lambda = 356.5 \text{ nm}$  ist schließlich wiederum nur der reine elektronische  $g$ -Faktor der freien Elektronen im Leitungsband zu beobachten. Deutlich ist die Differenz zum leicht verminderten  $g$ -Faktor der lokalisierten Zustände zu erkennen. Weiterhin weist das Signal eine biexponentielle Dämpfung auf. Die schnelle Dephasierung zu Beginn kann der Rekombination von Elektronen und Löchern zugeordnet werden [Bes01], die folgende, schwach gedämpfte Präzession rührt vom  $n$ -artigen Charakter der Probe her.

Die gleiche Messreihe wurde auch an einer Si-dotierten Probe (Probe 250100) vorgenommen (Abbildung 5.9 und 5.10). Deutlich fallen sofort die verkürzten Dephasierungszeiten insbesondere der freien Elektronen auf. Dieses Verhalten wurde bereits in früheren Messungen für GaN bestätigt [Bes01]. Die längsten Dephasierungszeiten werden demnach nur bei Dotierungen nahe dem Metall-Isolator Übergang gemessen. Die Probe 250100 weist gegenüber der zuvor vorgestellten Referenzprobe 060301 offensichtlich einen stärker metallischen Charakter auf.

Zusätzlich ist zu beobachten, dass der  $g$ -Faktor der freien Elektronen leicht höher liegt als bei der nominell undotierten Referenzprobe. Dieser Umstand ist vermutlich der Energiedispersion des  $g$ -Faktors durch die Verschiebung der Absorptionskante durch die  $n$ -Dotierung zuzuwenden. Ein ähnliches Verhalten war auch bereits in  $n$ -dotiertem GaAs zu beobachten [Kik98]. Auch bei dieser Si-dotierten Probe ist eine Schwingung mit stark erhöhtem  $g$ -Faktor ( $g = 2.025 \pm 0.003$ ) und schneller

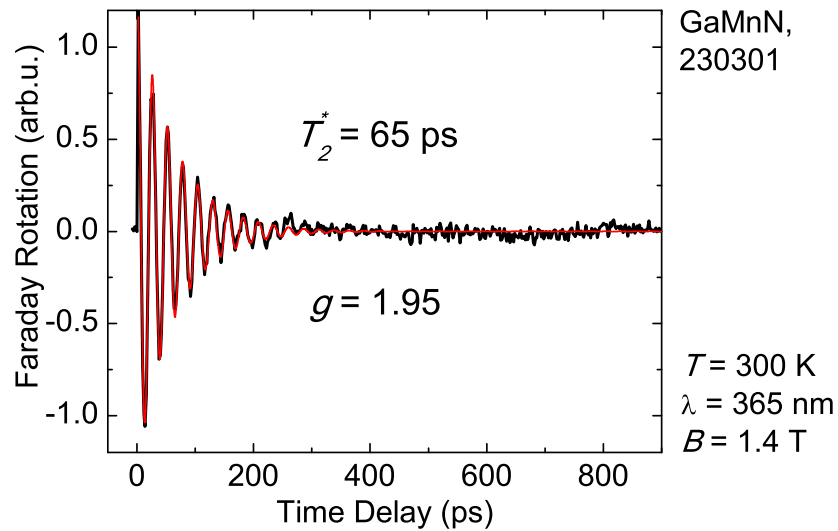


**Abbildung 5.9:** Zeitaufgelöste Faradayrotation an nominell n-dotiertem GaSiN bei  $T = 10$  K und verschiedenen Anregungsenergien.



**Abbildung 5.10:** Aus Abbildung 5.9 extrahierte  $g$ -Faktoren und Dephasierungszeiten. Das Verhalten bezüglich des  $g$ -Faktors zeigt die gleichen Tendenzen wie bei der Referenzprobe 060301.

### 5.3 Spindynamik optisch angeregter Ladungsträger in Ga(Mn,Si)N



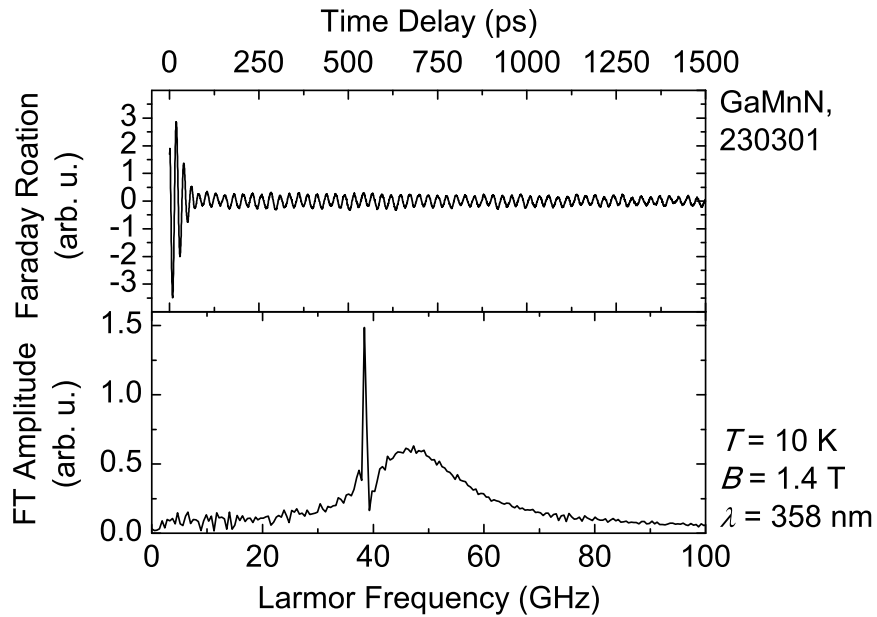
**Abbildung 5.11:** Signal der zeitaufgelösten Faraday-Rotation an magnetisch verdünntem GaMnN (Probe 230301) mit  $c_{\text{Mn}} = 0.5\%$  bei Raumtemperatur. Durch Anpassen einer exponentiell gedämpften Sinusschwingung lässt sich eine Spindephasierungszeit von  $T_2^* = 65 \text{ ps}$  und ein effektiver  $g$ -Faktor von  $g = 1.95$  bestimmen.

Dephasierung ( $T_2^* \approx 23 \text{ ps}$ ) zu beobachten. Allerdings liegt diese spektral leicht verschoben bei  $\lambda = 356.5 \text{ nm}$ . Folgt man der Vermutung, dass es sich hierbei um einen exzitonischen Zustand handelt, lässt sich argumentieren, dass dessen Resonanz durch die Si-Dotierung ebenfalls leicht verschoben wurde.

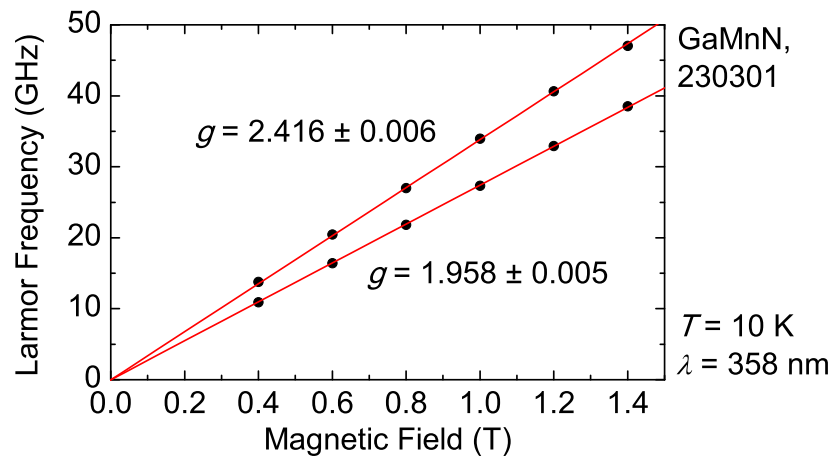
#### 5.3.2 Magnetisch verdünntes GaMnN

Unter den zu Verfügung stehenden magnetisch verdünnten GaN-Proben wies die Probe 230301 die beste Signalqualität der Faraday-Rotationsmessung auf. Die Mn-Konzentration von  $c_{\text{Mn}} = 2.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  entspricht einem Mn-Anteil von ca. 0.5 % der Gitteratome. Alle folgenden Messungen wurden mit Femtosekundenlaserimpulsen mit einer spektralen Bandbreite von ca.  $\Delta\lambda = 3 \text{ nm}$  aufgenommen.

Abbildung 5.11 zeigt das Signal der zeitaufgelösten Faraday-Rotation bei Raumtemperatur. Es ergibt sich der gleiche  $g$ -Faktor wie bei der nominell undotierten Referenzprobe (vergleiche Abbildung 5.3). Die Dephasierungszeit ist jedoch leicht verkürzt. Dies lässt sich auf die eingebrachten Akzeptorzustände der Mn-Dotierung zurückführen, da diese die Anzahl der freien Elektronen im Leitungsband vermindern und einen zusätzlichen Rekombinationskanal bilden.



**Abbildung 5.12:** (oben) Zeitaufgelöste Faraday-Rotation an magnetisch verdünntem GaMnN (Probe 230301) mit  $c_{\text{Mn}} = 0.5\%$  bei  $T = 10 \text{ K}$ . (unten) In der Fouriertransformierten des Signals sind deutlich zwei Schwingungskomponenten mit unterschiedlichen Frequenzen und Abklingzeiten von  $T_2^* \approx 30 \text{ ps}$  und  $T_2^* \gg 2 \text{ ns}$  auszumachen.



**Abbildung 5.13:** Larmorfrequenzen der beiden Schwingungskomponenten aus Abbildung 5.12 in Abhängigkeit von der externen magnetischen Feldstärke. Die Anpassung einer Ursprungsgeraden macht deutlich, dass beide Schwingungskomponenten ein rein paramagnetisches Verhalten mit den eingetragenen  $g$ -Faktoren aufweisen.

Bei tiefen Temperaturen weist die Probe eine neue Komponente in der Larmorpräzession mit stark erhöhtem  $g$ -Faktor auf. Abbildung 5.12 zeigt das Messsignal mit der zugehörigen Fouriertransformierten. In einer magnetfeldabhängigen Messung wurden die  $g$ -Faktoren beider Schwingungen genauer bestimmt. In Abbildung 5.13 ist deutlich ein rein paramagnetisches Verhalten für beide Komponenten abzulesen. Der Schwingungskomponente mit dem unveränderten  $g$ -Faktor von  $g = 1.958 \pm 0.005$  ist dabei eine lange Dephasierungszeit  $T_2^* > 2$  ns zuzuweisen. Die schnelle Dephasierungszeit beträgt ca.  $T_2^* \approx 30$  ps bei einem  $g$ -Faktor von  $g = 2.426 \pm 0.006$ .

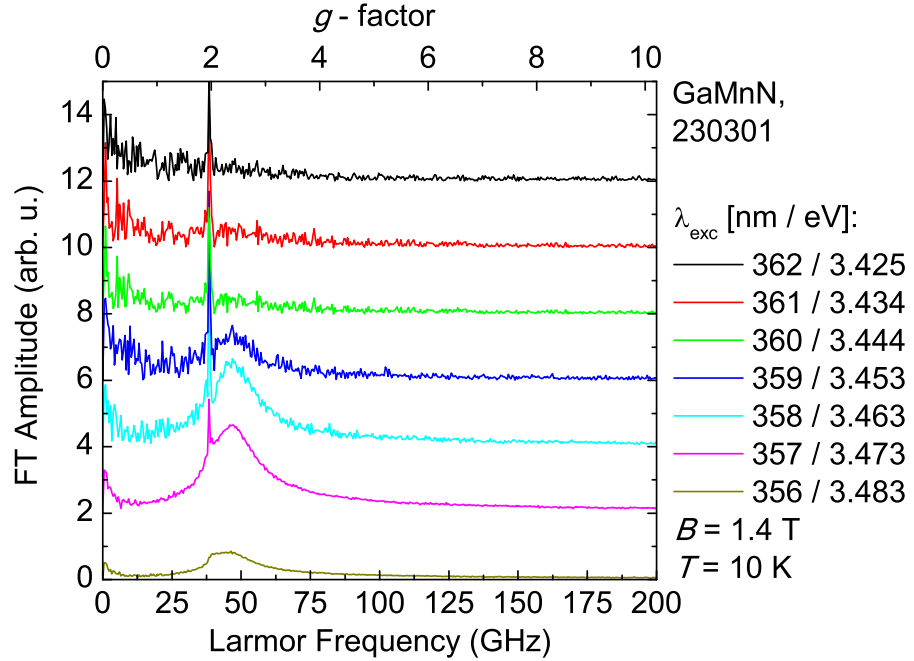
Ein Vergleich mit den Daten der zeitaufgelösten Faraday-Rotation an nominell undotiertem GaN führt zu dem Schluss, dass wiederum zwischen den lokalisierten und freien Zuständen der angeregten Elektronen unterschieden werden muss. Abbildung 5.14 zeigt die Ergebnisse einer Messreihe mit unterschiedlichen Anregungswellenlängen. Sofort fällt ins Auge, dass die Schwingungskomponente mit dem erhöhten  $g$ -Faktor nur bei den höheren Anregungsenergien deutlich auszumachen ist. Umgekehrt werden bei den niedrigeren Anregungsenergien lediglich Signale mit dem unveränderten  $g$ -Faktor von  $g \approx 1.96$  aufgenommen.

Dieser Umstand legt die Vermutung nahe, dass der erhöhte  $g$ -Faktor durch Austauschwechselwirkung der freien Leitungsband-Elektronen mit den  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen Zustände kommt. Dadurch wird gleichzeitig erklärt, warum nach wie vor die zweite Komponente mit unverändertem  $g$ -Faktor beobachtet werden kann: Dieses Signal rührt von den Elektronen in den lokalisierten Energienniveaus der flachen Donatoren her. Durch deren Lokalisierung ist eine Austauschwechselwirkung mit den Mn-Ionen nicht wirksam.

Diese These wird auch durch den Vergleich der Dephasierungszeiten in magnetischem und unmagnetischem GaN gestützt. Die schnelle Dephasierungszeit von  $T_2^* \approx 30$  ps liegt in der gleichen Größenordnung wie die schnelle Komponente der Dephasierung in nominell undotiertem GaN bei der höchsten Anregungsenergie (siehe Abbildungen 5.6 und 5.7).

Die Austauschwechselwirkung wurde in GaMnN bereits mit magneto-optischer Spektroskopie nachgewiesen [Hei01, Wol03, Fer05, Mar06, Pac07], allerdings bislang nicht in zeitaufgelösten Messungen.

In sämtlichen unserer Messungen wurde lediglich die Spindynamik der Leitungsbandelektronen bzw. lokalisierter Elektronen beobachtet. Daher kann man davon ausgehen, dass es sich im vorliegenden Fall um eine reine  $s - d$  Austauschwechselwirkung handelt und keine Löcher aus dem Valenzband involviert sind. Um einen möglichst exakten Wert für das Austauschintegral  $N_0\alpha$  zu erhalten, wurden temperaturabhängige Messungen des  $g$ -Faktors unternommen. Abbildung 5.15 zeigt die entsprechenden Messdaten für den  $g$ -Faktor von  $T = 10 - 300$  K mit der angepassten Funktion der Austauschwechselwirkung nach Gleichung (3.1) umgerechnet auf

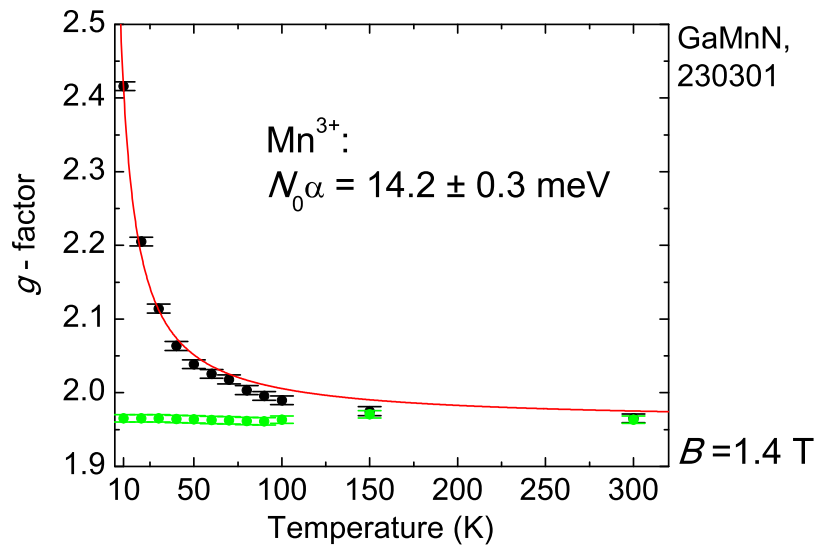


**Abbildung 5.14:** Fouriertransformierte Signale der zeitaufgelösten Faraday-Rotation an magnetisch verdünntem GaMnN (Probe 230301) mit  $c_{\text{Mn}} = 0.5\%$  bei  $T = 10$  K bei verschiedenen Anregungswellenlängen. Das Signal mit dem erhöhten  $g$ -Faktor ist nur bei den höheren Anregungsenergien auszumachen und verschwindet ab  $\lambda = 360$  nm vollständig. Die langsame Komponente mit hoher Abklingzeit ist dagegen bis  $\lambda = 357$  nm deutlich zu erkennen und wird erst bei der höchsten Anregungsenergie von der schnellen Komponente nahezu vollständig überdeckt.

die Erhöhung des  $g$ -Faktors:

$$\Delta g = \Delta E_A / (\mu_B B) = x N_0 \alpha \langle S \rangle / (\mu_B B). \quad (5.2)$$

Für die angepasste Funktion wurden die Parameter aus Tabelle 5.2 für die Brillouin-Funktion und den Spin in  $\langle S \rangle$  verwendet. Aufgrund der geringen Konzentration an Mn-Ionen von  $x = 0.005$  wurden eventuell vorzunehmende Korrekturen für den Spin und die Temperatur vernachlässigt (siehe Abschnitt 3.1.1). Man erhält daraus für das  $s - d$  Austauschintegral  $N_0 \alpha = 14.2 \pm 0.3$  meV. Dieser Wert passt sehr gut in die Größenordnung bisheriger Messungen an III-V Halbleitern. Für GaMnAs konnte ein Wert von  $N_0 \alpha \approx 20$  meV bestimmt werden [Hei01]. In GaMnN mit hoher  $n$ -Dotierung wurde ebenfalls ein Wert von  $N_0 \alpha = 14$  meV festgestellt [Wol03].

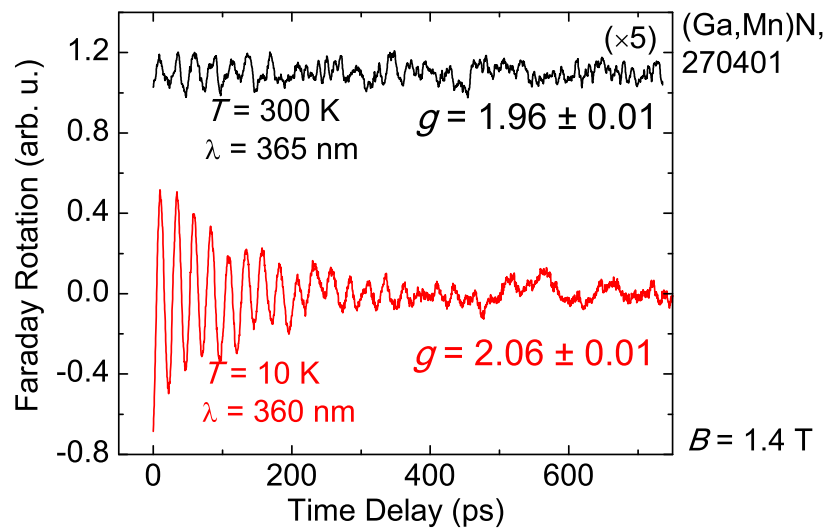


**Abbildung 5.15:** Temperaturabhängigkeit der  $g$ -Faktoren (schwarz) der Mn-dotierten Probe mit  $c_{\text{Mn}} = 0.5\%$  mit angepasstem Verlauf der Austauschwechselwirkung (rot). In grün sind die temperaturunabhängigen  $g$ -Faktoren der lokalisierten Störstellenniveaus eingezeichnet.

Durch die hohe  $n$ -Dotierung handelt es sich hierbei jedoch um die Austauschwechselwirkung zwischen Leitungsbandelektronen und  $\text{Mn}^{2+}$ -Ionen.

In [Fer05, Mar06, Pac07] wurde die exzitonische Austauschwechselwirkung und damit das Austauschintegral  $N_0(\alpha - \beta)$  von Elektronen und Löchern zusammen vermessen. Hierbei wurden Werte bis zu  $N_0(\alpha - \beta) = 1.2 \text{ eV}$  erhalten. Wie erwartet ist die  $p - d$  Austauschwechselwirkung zwischen magnetischen Ionen und Löchern also deutlich ausgeprägter. Offensichtlich wird also für GaMnN wie bei GaMnAs nur ein durch Löcher moderierter Ferromagnetismus zu erzielen sein.

Die Messungen an den weiteren Proben ergaben leider keine konsistenten Ergebnisse, weder im Kontext mit den Vergleichsproben noch mit über die einzelnen Proben räumlich verteilten Messungen. Die Probe 140301 mit einem Mn-Gehalt von ca. 0.25 % wies praktisch kein verändertes Verhalten gegenüber einer undotierten Probe auf. In den Proben 190301 und 210301 variiert der nominelle Mn-Gehalt von 1.35 % bzw. 0.24 % möglicherweise stark in der räumlichen Verteilung. Eventuell haben sich auch einzelne metallische Nanokristalle gebildet, sogenannte sekundäre Phasen, die die Spinpolarisation der freien Ladungsträger unkontrollierbar beeinflussen.



**Abbildung 5.16:** Zeitaufgelöste Faraday-Rotation an GaN mit einem Mn-Gehalt von  $c = 0.95\%$  in sekundären Phasen bei Raumtemperatur (schwarz) und bei  $T = 10\text{ K}$  (rot).

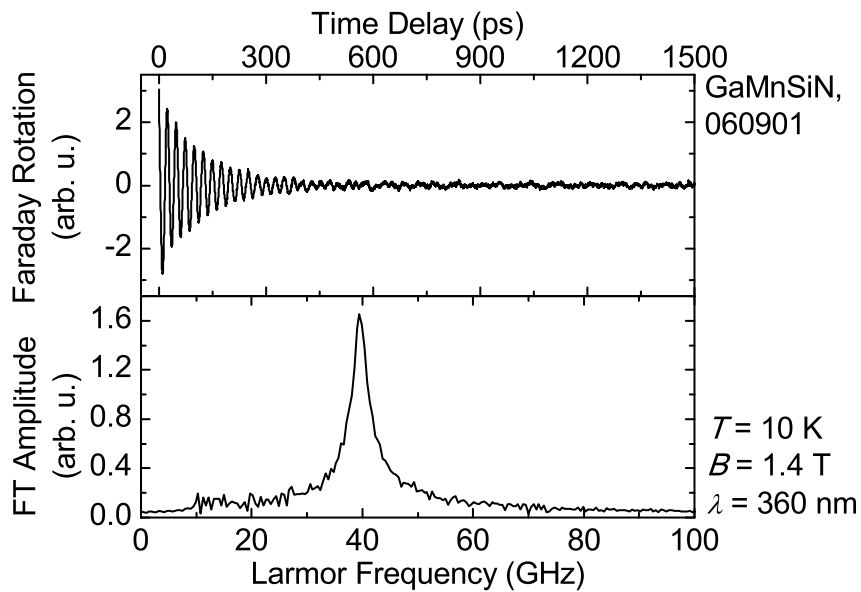
### 5.3.3 GaN mit Mn in sekundären Phasen

Durch eine bewusst niedrig gehaltene Substrattemperatur wurde in der Probe 270401 gezielt das Wachstum von metallischen Nanokristallen in der Probe angestrebt. Dies beeinflusst wie zuvor beschrieben die Spinpolarisation der im Experiment beobachteten Ladungsträger auf zunächst unbekannt Weise. Die sekundären Phasen aus reinem Mn oder GaMn verhalten sich wie metallische Inseln in der Matrix des sie umgebenden Halbleiters. Zu vermuten ist daher, dass sie die interne Magnetisierung der Probe unter dem Einfluss eines externen Magnetfeldes erhöhen. Abbildung 5.16 zeigt die zeitaufgelöste Faraday-Rotation bei Raumtemperatur und bei einer Temperatur von  $T = 10\text{ K}$ .

Bei Raumtemperatur ist lediglich ein sehr schwaches Signal mit gegenüber der undotierten Probe unverändertem  $g$ -Faktor auszumachen. Eine exakte Dephasierungszeit ist an dieser Kurve nicht zu bestimmen. Offensichtlich ist jedoch die Spinkohärenz nach spätestens 200 ps abgeklungen.

Das Faraday-Rotationssignal bei  $T = 10\text{ K}$  weist einen erhöhten  $g$ -Faktor von  $g = 2.06$  auf. Dies ist wohl auf die Anwesenheit der metallischen, paramagnetischen Nanokristalle zurückzuführen. Die Dephasierungszeit beträgt etwa  $T_2^* = 120\text{ ps}$ . Eine zweite Komponente mit längerer Dephasierungszeit und unverändertem  $g$ -Faktor, wie in den Abschnitten 5.3.1 und 5.3.2 zuvor beschrieben, konnte nicht





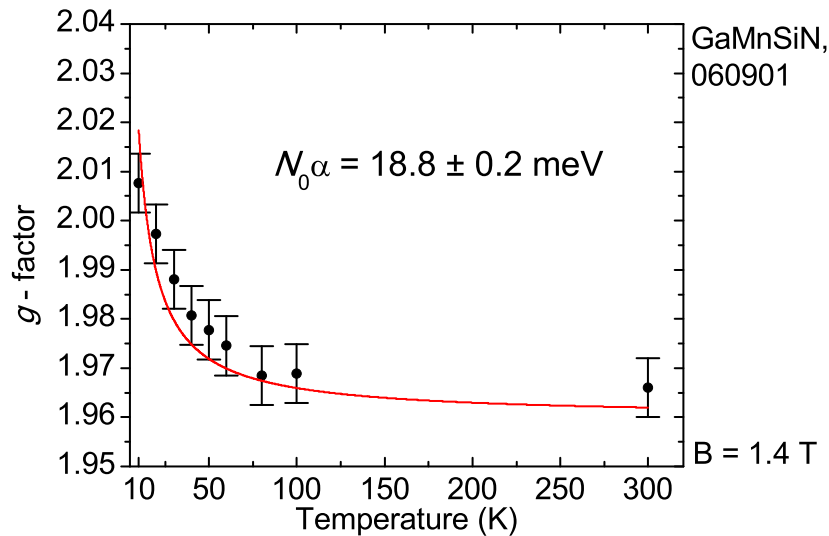
**Abbildung 5.17:** Zeitaufgelöste Faraday-Rotation an codotiertem GaMnSiN mit einem Gehalt von  $c_{Mn} = 0.04\%$  bei  $T = 10$  K. Lediglich eine einzelne exponentiell gedämpfte Schwingungskomponente mit  $g = 2.07$  ist zu erkennen.

ausgemacht werden. Ebenso konnte keinerlei Abhängigkeit von der Wellenlänge der Anregungs- und Abfrageimpulse beobachtet werden. Es ist also möglich, dass die Oberflächen der metallischen Nanokristalle zusätzliche Rekombinationskanäle für die angeregten Ladungsträger zur Verfügung stellen, so dass die beobachteten Dephasierungszeiten massiv verkürzt werden.

#### 5.3.4 Codotiertes GaMnSiN

Wie in Abschnitt 5.1.2 beschrieben wurde, kann durch eine Codotierung mit Si eine Erhöhung des Anteils der  $Mn^{2+}$ -Ionen in Mn-dotierten GaN-Proben erreicht werden. Die Probe 060901 weist einen Anteil von  $c_{Mn} = 2.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  oder 0.04 % Mn-Ionen auf. Die Dotierung mit Si von  $c_{Si} = 3.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  übersteigt diesen Anteil noch einmal (siehe Tabelle 5.3), so dass man von einem entarteten Zustand des Halbleiters ausgehen kann. Das bedeutet das Fermi-Niveau der Probe liegt bei einem Gehalt freier Ladungsträger von  $n \approx 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  unmittelbar an oder über der Leitungsbandkante.

Abbildung (5.17) zeigt die zeitaufgelöste Faraday-Rotation an dieser Probe. Im



**Abbildung 5.18:** Temperaturabhängigkeit des  $g$ -Faktors der codotierten Probe mit angepasstem Verlauf der Austauschwechselwirkung.

Gegenüber zur Probe 230301 mit quasi reinem  $\text{Mn}^{3+}$  Gehalt weist die Messkurve lediglich eine einzelne Schwingungskomponente mit einem leicht erhöhtem  $g$ -Faktor von  $g = 2.07$  auf. Eine Wellenlängenabhängigkeit dieses Verhaltens war nicht festzustellen. Die Komponente der beobachteten Larmor-Präzession, die zuvor den Niveaus der flachen Donatoren zugewiesen wurde, ist ebenfalls nicht auszumachen. Dieser Umstand ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass durch die Entartung des Halbleiters die lokalisierten Zustände vollständig besetzt sind.

Abbildung 5.18 zeigt wiederum die Temperaturabhängigkeit des  $g$ -Faktors mit dem angepassten Verlauf der Austauschwechselwirkung wie in Abbildung 5.15. Man erhält daraus einen Wert für das Austauschintegral von  $N_0\alpha_{\text{Mn}^{2+}} = 18.8 \pm 0.2 \text{ meV}$ , wiederum in guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert von 14 meV [Wol03].

# 6

---

## Ultraschnelle Spindynamik in kolloidalen ZnO Nanokristallen

Die ultraschnelle Ladungsträger- und Spindynamik in Halbleiter-Nanostrukturen stellt ein derzeit wichtiges Forschungsgebiet dar. Insbesondere im Hinblick auf die mögliche Realisierung eines „qbits“ durch *einzelne* Elektronenspins in Halbleiterquantenpunkten als Informationsträger ist die Spindynamik in diesen Systemen von entscheidender Bedeutung [Cer05].

In Halbleiter-Nanostrukturen sind die Wellenfunktionen der Ladungsträger auf einen Raumbereich von wenigen Nanometern beschränkt. Wird diese Längenskala mit der *de-Broglie* Wellenlänge der Teilchen vergleichbar, prägen Quanteneffekte ihre elektronischen Eigenschaften. In der Spinelektronik bieten insbesondere Quantenpunkte, in denen sich der Einschluss der Ladungsträger auf alle drei Raumrichtungen erstreckt, vielversprechende Möglichkeiten.

Im folgenden werden Beobachtungen mittels zeitaufgelöser Faradayrotation zur Spindynamik von Elektronen in ZnO-Quantenpunkten vorgestellt [Jan08]. Zum Vergleich werden zudem die Ergebnisse der Untersuchung von ZnO - Volumenhalbleitern dargestellt.

### 6.1 Der Halbleiter ZnO

Der Halbleiter ZnO wird der Gruppe der Halbleiter mit weiter Bandlücke zugeordnet. Die Übergangsenergie zwischen Valenzband und Leitungsband beträgt ca. 3.44 eV bei  $T = 0$  K, dies entspricht einer Vakuumwellenlänge von ca. 360 nm und liegt damit im ultravioletten Bereich des Spektrums der elektromagnetischen Wellen. Zudem weist ZnO eine Exzitonenbindungsenergie von bis zu 60 meV auf. Da die freie thermische Energie bei Raumtemperatur bei lediglich 25 meV liegt, sind die Exzitonen bei dieser Temperatur noch stabil. ZnO gilt dadurch als eines der vielversprechendsten Materialien für die Anwendung in funktionellen Bauteilen in der Spinelektronik.

Weiterhin stellt ZnO dotiert mit beispielweise Mn oder Co einen Kandidaten unter den magnetisch verdünnten Halbleitern für Ferromagnetismus mit einer Curie-Temperatur über der Raumtemperatur dar [Die00].

#### 6.1.1 Abhängigkeit der Bandlückenenergie von der Kristallgröße bei ZnO-Nanokristallen

Durch den Einschluss der Wellenfunktion ansonsten freier Ladungsträger in Nanokristallen wird die benötigte Energie für den Übergang eines Elektrons vom Valenzband ins Leitungsband erhöht. In einem einfachen Modell wird die Übergangsenergie in den niedrigsten angeregten Zustand durch die Gleichung [Bru86]

$$E^* = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left[ \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right] - \frac{1.8e^2}{\epsilon R} \quad (6.1)$$

beschrieben. Darin ist  $E_g$  die Bandlückenenergie des Volumenhalbleiters. Der zweite Term erhöht die Übergangsenergie durch den Einschluss der Wellenfunktionen der Teilchen. Der dritte Term berücksichtigt die Coulombwechselwirkung zwischen dem positiv geladenen Loch und dem negativen Elektron, wodurch die Übergangsenergie wieder vermindert wird.  $\epsilon$  steht dabei für die Dielektrizitätskonstante des Materials. Insgesamt wird die Übergangsenergie für Nanokristalle der Größenordnung  $d < 10$  nm jedoch erhöht. Dieses einfache Modell zeigt gute Übereinstimmung mit experimentellen Beobachtungen [Bru86].

### 6.1.2 Dispersivität des $g$ -Faktors bei ZnO-Nanokristallen

In ZnO-Nanokristallen werden durch die Einschränkung der Wellenfunktion des Elektrons nicht nur dessen energetische Zustände sondern auch der effektive  $g$ -Faktor beeinflusst. Aus der  $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ -Theorie lässt sich folgende Beziehung zwischen dem  $g$ -Faktor des freien Elektrons ( $g_e = 2.0023$ ) und dem effektiven  $g$ -Faktor  $g^*$  eines Leitungsbandelektrons in einem ZnO-Nanokristall ableiten:

$$g^* = g_e - \frac{2}{3} \left( \frac{P^2 \Delta_{\text{SO}}}{E_g (E_g + \Delta_{\text{SO}})} \right). \quad (6.2)$$

Die Parameter  $P^2$  und  $\Delta_{\text{SO}}$  wurden durch EPR-Messungen an ZnO-Nanokristallen mit Größen zwischen 3.0 nm und 7.0 nm bestimmt [Whi08].

## 6.2 Herstellung von ZnO-Nanokristallen und Probenpräparation

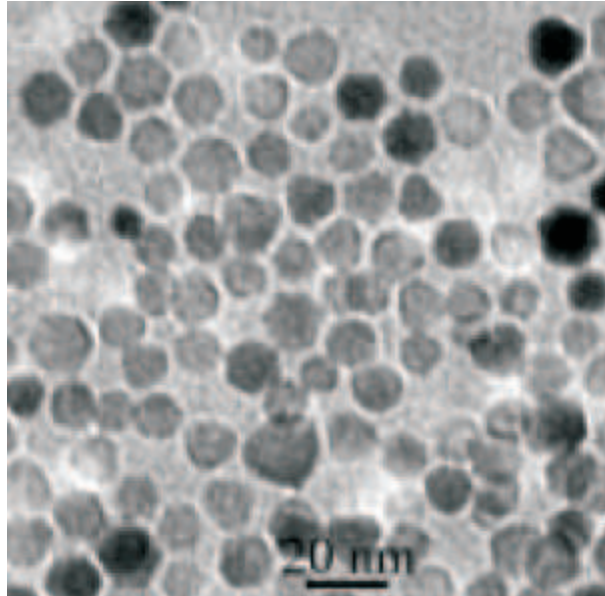
### Herstellung von ZnO-Nanokristallen

In der vorliegenden Arbeit kamen kolloidale ZnO-Nanokristalle zur Anwendung. Diese werden üblicherweise nasschemisch in wässriger Lösung hergestellt. Die von uns untersuchten ZnO-Nanokristalle wurden in der Gruppe von Prof. Daniel R. Gamelin (University of Washington in Seattle, USA) synthetisiert.

Als Edukte kommen bei der als Kondensationsreaktion bezeichneten Synthese Zinkacetat und Tetramethylammoniumhydroxid in Lösung (Dimethylsulfoxid bzw. Ethanol) zum Einsatz. Die Reaktion folgt dabei folgender schematischer Gleichung:



Als Produkte fallen dabei Wasser, Tetramethylammoniumacetat sowie die ZnO Nanokristalle an. Die Größe der entstehenden Nanokristalle hängt dabei direkt von der Akkumulationszeit ab. Die Wachstumsrate kann über die Konzentration der Edukte gesteuert werden. Um Kristalle mit Durchmessern von 7 nm zu erhalten, sind üblicherweise Reaktionszeiten von ein bis zwei Tagen anzusetzen.



**Abbildung 6.1:** Transmissionselektronenmikroskopische-Aufnahme (TEM) eines Ensembles von ZnO-Nanokristallen in DDA.

Der Wachstumsprozess wird schließlich durch die Zugabe eines hydrophoben Lösemittels unterbrochen. Die hydrophilen ZnO-Nanokristalle fallen dadurch aus der Lösung. Die Kristalle werden anschließend mehrfach gewaschen und zentrifugiert, um schließlich durch Zugabe von Liganden an der weiteren Akkumulation gehindert zu werden. In der vorliegenden Arbeit wurde Dodecylamin (DDA) für die Liganden verwendet. DDA liegt in seiner Reinform als Feststoff vor. Endgültig liegen die Nanokristalle dann in hydrophober Lösung (z.B. Toluol) vor. Abbildung 6.1 zeigt die TEM-Aufnahme eines Ensembles von ZnO-Nanokristallen in DDA.

### Probenpräparation

Für die zeitaufgelöste Faraday-Rotation wurde ein Substrat aus Saphir (Dicke  $d = 500 \mu\text{m}$ ) mit einer geringen Menge (ca.  $60 \mu\text{l}$ ) Lösung mit ZnO-Nanokristallen benetzt. Ausgewählt wurden Nanokristalle der Größe  $d = 7.0 \pm 1.7 \text{ nm}$ . Durch Verdunsten des Lösungsmittels entstand eine amorphe Matrix aus DDA, in welcher die Nanokristalle eingebettet sind. Entscheidend für die erfolgreiche Spektroskopie war es hierbei, einen gleichmäßigen Film zu erhalten, der möglichst geringe

Streuung des transmittierten Lichts und eine optische Dichte von etwa 0.3 bis 0.5 oberhalb der Bandlückenenergie aufwies.

### 6.3 Herstellung von ZnO als Volumenhalbleiter

Für Vergleichsmessungen wurden zwei Volumenhalbleiterproben aus ZnO herangezogen, die nach den folgend vorgestellten Verfahren hergestellt wurden.

#### Magnetron-Sputterdeposition

ZnO als Volumenhalbleiter wurde mittels Magnetron-Sputterdeposition in der Gruppe von Prof. Ulrich Rüdiger an der Universität Konstanz durch Erwin Biegger hergestellt. Dabei wird ein sogenanntes Sputtergas (z.B. Argon) durch freie Elektronen in einem elektrischen Feld ionisiert, d.h. es wird ein Plasma zwischen Anode und Kathode gezündet. Die so entstehenden Ionen werden in Richtung auf das Target beschleunigt und zerstäuben es. Diese Partikel lagern sich auf dem Substratmaterial (z. B. Saphir) ab. Durch Heizen des Substratträgers können die Wachstumsbedingungen zusätzlich kontrolliert werden, so dass Volumenproben von guter optischer Qualität mithilfe dieses Verfahrens herstellbar sind.

In Volumenproben aus ZnCoO, die mittels Sputterdeposition hergestellt wurden, konnte bereits erfolgreich Ferromagnetismus bei tiefen Temperaturen festgestellt werden [Bie07].

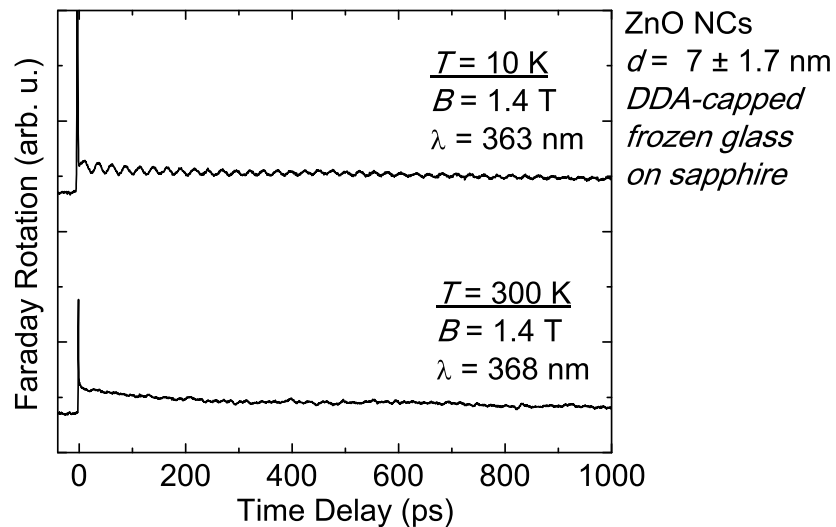
#### MOVPE

Weiterhin stand ein epitaktisch gewachsener ZnO-Film auf GaN zur Verfügung. Dieser war mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie (engl. metal organic vapour phase epitaxy, MOVPE) in der Gruppe von Prof. Andreas Waag von der Universität Braunschweig hergestellt worden. Als Edukte kommen dabei gasförmige metallorganische Verbindungen zum Einsatz, die in temperierten Bädern ausserhalb des Reaktorraums bereitgestellt werden. Mit einem Inertgas (zum Beispiel Ar, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>) werden sie in den Reaktor transportiert und reagieren unter definierten Bedingungen bezüglich Druck, Temperatur und Strömungsverhalten zu einer kristallinen Abscheidung auf einem geheizten Substrat und einem abzutransportierenden Restgas.

## 6.4 Spindynamik optisch angeregter Ladungsträger in ZnO-Nanokristallen

Der wie in Abschnitt 6.2 beschrieben hergestellte Film aus ZnO-Nanokristallen wurde zunächst bei Raumtemperatur und dann bei tiefen Temperaturen ( $T = 10$  K) untersucht. Abbildung 6.2 zeigt beiden Messkurven bei einer magnetischen Feldstärke von  $B = 1.4$  T. Bei Raumtemperatur war keinerlei Larmorpräzession zu erkennen, die optisch angeregten Spins dephasieren offensichtlich innerhalb einer Pikosekunde. Bei tiefen Temperaturen liegt die Dephasierungszeit dagegen deutlich über einer 1 ns.

Alle Messungen wurde mit ps-Laserimpulsen mit einer Bandbreite von  $\Delta\lambda \approx 0.3$  nm durchgeführt.

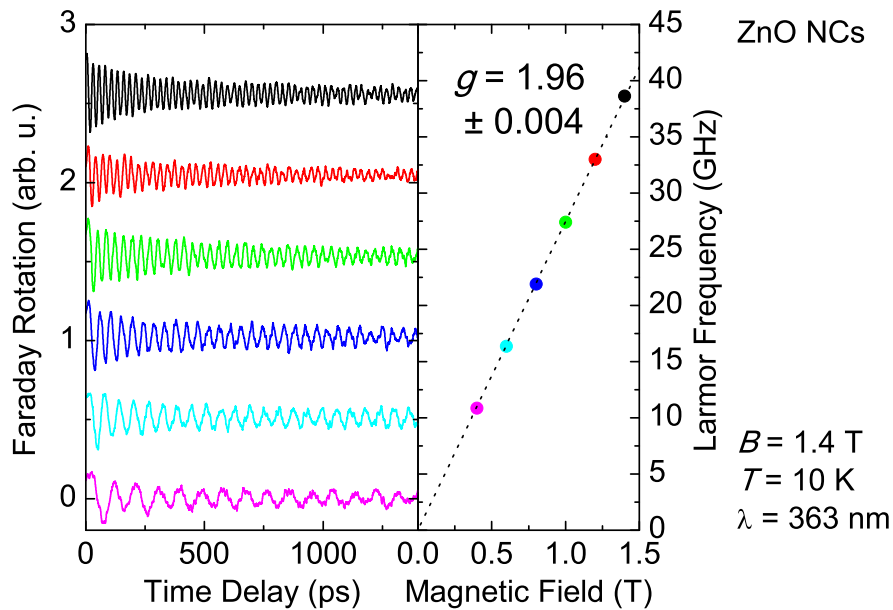


**Abbildung 6.2:** Zeitaufgelöste Faraday-Rotation in kolloidalen ZnO-Nanokristallen mit einem Durchmesser von ca.  $7.0 \pm 1.7$  nm bei tiefen Temperaturen (oben) und bei Raumtemperatur (unten). Die Dephasierungszeit bei  $T = 10$  K liegt deutlich sichtbar über einer Nanosekunde, während bei Raumtemperatur keinerlei Larmorpräzession der Elektronen-Spins zu beobachten ist.

### 6.4.1 Bestimmung des $g$ -Faktors

Zur exakten Bestimmung des  $g$ -Faktors wurde eine Messreihe mit unterschiedlichen magnetischen Feldstärken aufgenommen. Abbildung 6.3 zeigt die entspre-



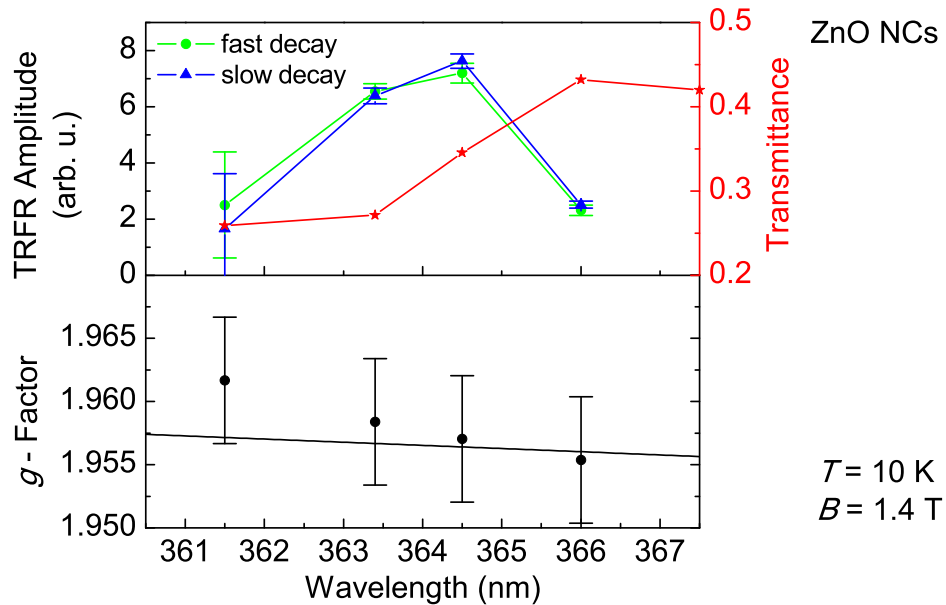


**Abbildung 6.3:** (links) Zeitaufgelöste Faraday-Rotation von kolloidalen ZnO-Nanokristallen in Abhängigkeit von der magnetischen Feldstärke bei  $T = 10$  K. (rechts) Aus der Präzession ermittelte Larmorfrequenz mit angepasster Ursprungsgerade. Es ergibt sich ein effektiver  $g$ -Faktor von  $g = 1.96 \pm 0.004$ .

chenden Messkurven und die daraus extrahierten  $g$ -Faktoren. Es ergibt sich eine lineare Abhängigkeit vom Magnetfeld mit  $g = 1.96 \pm 0.004$  in guter Übereinstimmung mit bisherigen Veröffentlichungen zu Spinresonanzmessungen an kolloidalen ZnO-Nanokristallen [Liu07, Liu06].

An Volumenhalbleitern wurde demgegenüber ein  $g$ -Faktor von  $g = 2.03$  mittels zeitaufgelöster Faraday-Rotation gemessen [Gho05]. Gleichzeitig wurde gezeigt, dass man bei epitaktisch gewachsenen Filmen  $g$ -Faktoren von lediglich  $g = 1.9$  misst. Dies lässt sich auf Verspannungen des Gitters durch das epitaktische Wachstum auf Substrate mit abweichenden Gitterkonstanten zurückführen [Gho05]. Dies deckt sich mit unseren Vergleichsmessungen an Volumenhalbleitern, die wie in Abschnitt 6.3 beschrieben hergestellt wurden. Bei diesen Proben wurde ein elektronischer  $g$ -Faktor von  $g = 1.95$  (MOVPE) bzw.  $g = 1.96$  (Magnetronspütern) gemessen (siehe Abbildung 6.5).

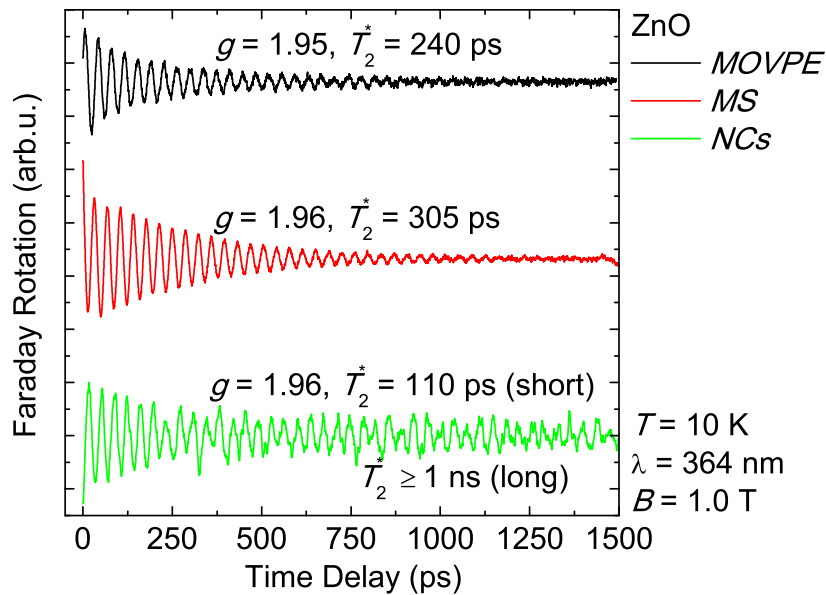
In Nanostrukturen wird der  $g$ -Faktor zudem wie bereits angeführt durch den Einschluss der elektronischen Wellenfunktion beeinflusst (siehe Abschnitt 6.1.2). Die verwendeten Nanokristalle wiesen eine Durchschnittsgröße von  $d = 7.0$  nm mit Abweichungen von bis zu  $\pm 1.7$  nm auf. Durch die geringe Bandbreite der Laserim-



**Abbildung 6.4:** (oben) Amplituden der Larmorpräzession in Abhängigkeit von der Anregungs- und Abtastwellenlänge zusammen mit der Transmission bei der jeweiligen Wellenlänge. (unten) In Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge experimentell bestimmte  $g$ -Faktoren. Die durchgezogene Linie entspricht den nach Gleichung (6.2) theoretisch vorhergesagten  $g$ -Faktoren in Abhängigkeit von der Bandlückenenergie.

pulse wurde jeweils nur das Subensemble der Nanokristalle angeregt, das gerade die zur verwendeten Anregungswellenlänge resonante Übergangsenergie aufwies. Abbildung 6.4 zeigt die relativen Amplituden der Faraday-Rotation bei verschiedenen Anregungswellenlängen. Deutlich ist ein Maximum zwischen  $\lambda = 363$  nm und  $\lambda = 364$  nm zu erkennen. An dieser Stelle ist damit vermutlich das zahlenmäßig größte Subensemble resonanter Nanokristalle auszumachen. Bei höheren und niedrigeren Wellenlängen als den angezeigten Datenpunkten ging die Amplitude der Faraday-Rotation gegen Null. Die durch Gleichung (6.1) bestimmbare Bandbreite resonanter Subensembles für Quantenpunkte der Größe  $d = 7.0 \pm 1.7$  nm ergibt die gleiche Größenordnung von  $\Delta\lambda \approx 5$  nm wie die angezeigten Datenpunkte. Die mit eingezeichneten Transmissionswerte bei verschiedenen Wellenlängen zeigen ebenfalls das Verhalten einer durch die Größendispersivität der Nanokristalle „ausgeschmierten“ Bandkante. Unterhalb der fundamentalen Übergangsenergie ist die Transmission durch starke Lichtstreuung vermindert, so dass ein Ansteigen bis auf 100 % nicht zu erwarten war.

In Abbildung 6.4 unten sind die zugehörigen  $g$ -Faktoren und der abgeschätzte

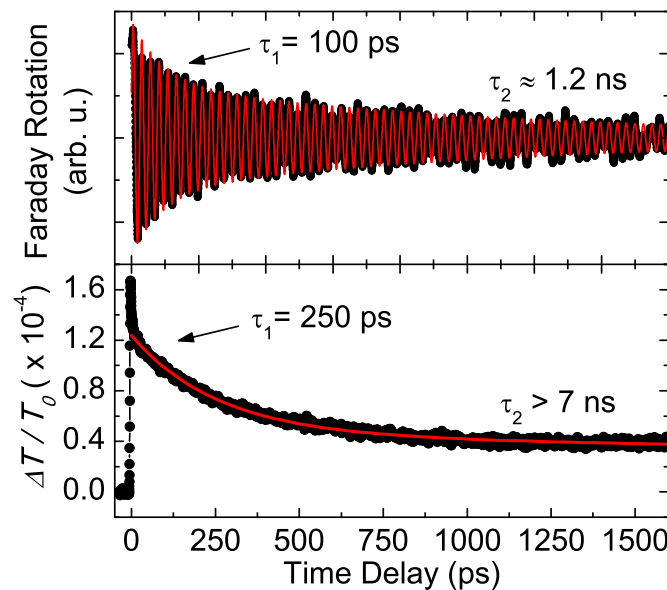


**Abbildung 6.5:** Extrahierte oszillierende Signale der zeitaufgelösten Faraday-Rotation an drei verschiedenen ZnO Probenotypen. Die epitaktische Schicht weist einen leicht verminderten  $g$ -Faktor auf, was auf die Verspannung des Gitters durch das epitaktische Wachstum des Gitters auf GaN zurückzuführen ist. Bei beiden Volumenhalbleiterproben ist ein einfach exponentieller Abfall der Spinkohärenz zu verzeichnen, während die Nanokristalle eine bi-exponentielle Dephasierung mit deutlich längerer Dephasierungszeit aufweisen.

Messfehler aufgetragen. Der mögliche Messfehler dieser Werte ist zwar relativ hoch, doch ist eindeutig der Trend zu erkennen, dass die Messwerte der nach Gleichung (6.2) berechneten Kurve folgen. Der mittels EPR-Messungen gewonnene Nachweis der Dispersivität des  $g$ -Faktors in ZnO-Nanokristallen [Whi08] wird somit auch mit der Technik der zeitaufgelösten Faraday-Rotation beobachtet.

### 6.4.2 Mechanismen der Dephasierung

Eine eingehende Untersuchung der Dephasierungszeiten in den kolloidalen ZnO-Nanokristallen ergab, dass die zeitliche Entwicklung der Amplitude der Faraday-Rotation nicht durch einen einfachen exponentiellen Abfall zu beschreiben ist, sondern bi-exponentiell abfällt. Eine erste schnelle Dephasierung findet in den ersten



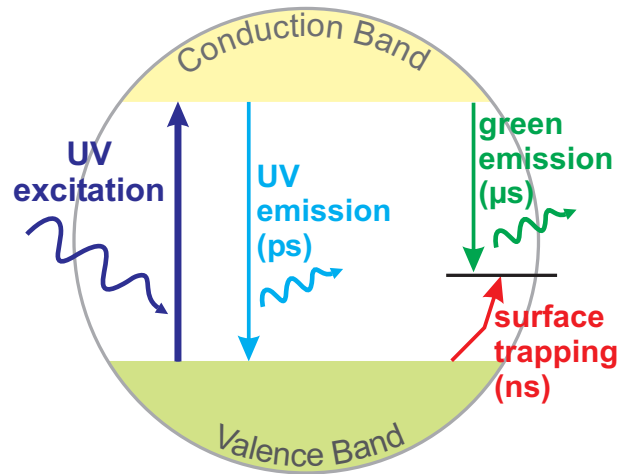
**Abbildung 6.6:** (oben) Extrahiertes oszillierendes Signal der zeitaufgelösten Faradayrotation aus Abb. 6.2 mit angepasster bi-exponentiell gedämpfter Sinusfunktion (rot) (unten) Zeitaufgelöste differentielle Transmission gemessen unter identischen Bedingungen wie oben mit angepasster biexponentieller Abklingfunktion (rot)

100 ps statt, gefolgt von einem zweiten Abschnitt mit  $T_2^* \approx 1.2 \text{ ns}$ . Eine magnetische Feldabhängigkeit der Dephasierungszeiten wurde nicht festgestellt.

Ein Vergleich mit Volumenproben ergab, dass eine bi-exponentielle Dephasierung offensichtlich nur in Nanokristallen vorliegt. Beide von uns untersuchten Volumenproben weisen eine Dephasierungszeit um 300 ps auf mit einfach exponentieller Dämpfung (siehe Abbildung 6.5).

An vergleichbaren Proben in der Literatur wurden ebenfalls Dephasierungszeiten zwischen ca. 300 ps bis über 2 ns gemessen. Alle zeigen jedoch einen einfach exponentiellen Dämpfungsverlauf [Gho05]. Die Variationen in den Dephasierungszeiten wurden dabei auf die unterschiedlichen Konzentrationen freier Ladungsträger in der Probe zurückgeführt. Zudem wurde in den Volumenproben eine starke Abhängigkeit der Dephasierungszeit von der externen magnetischen Feldstärke festgestellt [Gho05].

Um die Ursache des bi-exponentiellen Verlaufs der Dephasierung in ZnO-Nanokristallen zu verstehen, wurde zusätzlich die transiente differentielle Transmission in Resonanz mit der Bandlückenenergie gemessen. Die experimentellen Parameter



**Abbildung 6.7:** Schematische Darstellung der beiden strahlenden Rekombinationskanäle in kollektiven ZnO-Nanokristallen nach Anregung im UV. Die schnelle Dephasierungskomponente der Faraday-Rotation hat ihre Ursache in der Rekombination der Elektronen-Loch-Paare aus UV emittierenden Zuständen (i.e. des fundamentalen Exzitons). Der Zustand des in Oberflächenzuständen lokalisierten Lochs ist dagegen deutlich langlebiger, was zu entsprechend längeren Dephasierungszeiten des freien Elektrons im Leitungsband führt. Aus diesem Zustand wird die grüne Lumineszenz erzeugt.

waren dabei identisch mit denen der Faraday-Rotationsmessungen. In Abbildung 6.6 (unten) ist deutlich ein Ansteigen der Transmission nach dem Anregimpuls zu erkennen. Dieses Ausbleichen der Absorption kann aufgrund der verwendeten Wellenlänge in Resonanz mit der Bandlückenenergie eindeutig mit der Besetzung des Leitungsbandes assoziiert werden. Wie in der zeitaufgelösten Faraday-Rotation ist ein bi-exponentieller Verlauf des Transmissionsabfalls auszumachen mit den Abklingzeiten  $\tau_1 \approx 250$  ps und  $\tau_2 > 7$  ps.

Der schnelle Abfall kann mit der Rekombination der Elektron-Loch-Paare aus den ultraviolett emittierenden Zuständen kurz nach der Anregung assoziiert werden. Bei zeitaufgelösten Messungen der Photolumineszenz bei Raumtemperatur an ZnO-Volumenproben wurden für die ultraviolette Emission Abklingzeiten von 90 ps gemessen [Sch97]. In ZnO-Nanokristallen wurden in ähnlicher Weise für Temperaturen um 30 K Abklingzeiten von  $\tau < 300$  ps bestimmt [Yam07]. Für das Abnehmen der Besetzung aus dem ultraviolett emittierenden Zustand stehen sowohl der strahlende wie auch zahlreiche nichtstrahlende Kanäle zur Verfügung, wobei die nichtstrahlenden Prozesse überwiegen dürften. Dass die Spindephasierung in dieser ersten Phase mit  $T_2^* = 100$  ps gegenüber dem Populationsabbau mit

$\tau_1 = 250$  ps noch etwas schneller abläuft, lässt sich durch einen zusätzlichen Spin-Dephasierungsmechanismus erklären. Sowohl Löcher als auch Elektronen sind nur in dieser Phase zusammen im Inneren der Nanokristalle präsent, und können so eine effiziente Elektron-Loch-Streuung nach dem Bir-Aronov-Pikus-Mechanismus durchführen [Bir76].

Neben der Rekombination von Elektron-Loch-Paaren aus dem ultraviolett emittierenden Zustand ist eine zweite Konfiguration als äusserst effizient identifiziert worden. Löcher können aus dem Valenzband über nichtstrahlende Kanäle in Oberflächenzuständen der Nanokristalle lokalisiert werden. Diese liegen energetisch tief innerhalb der Bandlücke. Die fast immer zu beobachtende sichtbare Lumineszenz bei ZnO-Nanokristallen wird mit der Rekombination von Elektronen und derart lokalisierten Löchern erklärt [Dij00b]. Diese metastabile Konfiguration weist eine deutlich höhere Lebensdauer auf, was die zweite, lange Abklingzeit ( $\tau_2 > 7$  ns) in der Ladungsträgerdynamik (Abbildung 6.6) erklärt. Zusätzlich bewahrt das Elektron in dieser Konfiguration seinen Leitungsbandcharakter [Dij00a], womit die zweite, lange Phase der Dephasierung ( $T_2^* \approx 1.2$  ns) verstanden werden kann.

Der Zustand der Lokalisierung der Löcher an der Oberfläche ist von seiner Natur her empfindlich gegenüber Oberflächenmanipulation etwa durch die Anwesenheit funktioneller  $\text{OH}^-$ -Gruppen. Seine Existenz konnte daher in entsprechenden Experimenten zur Photolumineszenz nachgewiesen werden [Nor05, Zho02]. In ESR-Experimenten konnte zudem die Verlängerung der Spindephasierungszeit durch Zugabe eines Loch-Adsorbers wie Ethanol gezeigt werden [Liu06, Liu07].

Die zweite Phase der Dephasierung ist vermutlich auf eine Reihe von Dephasierungsmechanismen zurückzuführen. Die zuvor beschriebene Konfiguration mit einem angeregten Leitungsbandelektron im Inneren des Nanokristalls und dem zugehörigen Loch in einem lokalisierten Oberflächenzustand weist eine deutlich höhere Lebensdauer ( $\tau > 7$  ns) als die Dephasierungszeit ( $T_2^* \approx 1.2$  ns) auf. Da sich der beobachtete  $g$ -Faktor in der zweiten Phase der Dephasierung gegenüber der ersten nicht merklich ändert, kann die Betrachtung der Natur des Elektrons als leitungsbandartig als gesichert angesehen werden. Die beobachtbare Präzession des Elektrons zeigt somit das rein intrinsische Dephasierungsverhalten dieses Ladungsträgers im angeregten Zustand.

Mit  $T_2^*$  wird die Ensembledephasierungszeit vieler Spins gemessen, die auch durch die Dispersivität der  $g$ -Faktoren aufgrund der Größe und Form der Nanokristalle beeinflusst wird. Aufgrund der Schmalbandigkeit des Anregungsimpulses wird, wie zuvor angeführt, lediglich ein Subensemble von Nanokristallen ähnlicher Größe angeregt. Die diesem Subensemble innewohnende Dispersivität des  $g$ -Faktors kann mit Gleichung (6.1.2) auf einen Wert von lediglich  $\Delta g \approx 0.0002$  abgeschätzt werden. Die daraus resultierende Dephasierungszeit durch inhomogene Linienverbreiterung ergibt sich zu ca.  $T_2^* = 57$  ns und liegt damit deutlich höher als die

## 6.4 Spindynamik optisch angeregter Ladungsträger in ZnO-Nanokristallen

---

von uns gemessene Zeit. Die Größendispersivität der Nanokristalle reicht demnach nicht aus um die beobachtete Dephasierungszeit zu erklären.

Ein weiterer zu beachtender Dephasierungsmechanismus ist die Hyperfeinwechselwirkung mit eventuell vorhandenen Kernspinnmomenten. In ZnO liegt ein natürlich vorhandener Anteil von 4.1% des Isotops  $\text{Zn}^{67}$  mit einem Kernspin von  $I = 5/2$  vor. Der Einfluss der Hyperfeinwechselwirkung wurde bereits in EPR Messungen nachgewiesen [Liu07] und ist Gegenstand weitergehender Untersuchungen in zeitaufgelösten Faraday-Rotationsmessungen.

Abschließend ist anzumerken, dass die Abklingzeit des differentiellen Transmissionsanstieges nur unwesentlich kürzer als die Repetitionsrate des verwendeten Anregungslasersystems ( $\tau_{\text{rep}} = 13 \text{ ns}$ ) ist. Daher kann auch das Vorliegen einfach geladener Nanokristalle zum Zeitpunkt der Anregung in Betracht gezogen werden. Eine vergleichbare Situation liegt bei selbstorganisierten InAs-Quantenpunkten vor, die nur im einfach geladenen Zustand ein Faraday-Rotationssignal zeigten [Gre06].





# 7

---

## Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde die ultraschnelle Spindynamik in magnetisch verdünnten Volumenhalbleitern (GaMnN) und Halbleiter-Nanostrukturen (ZnO) weiter Bandlücke mittels zeitaufgelöster Faraday-Rotation untersucht.

In nominell undotiertem GaN sind zwei Zustände von resonant zur Bandlückenergie angeregten Ladungsträgern zu unterscheiden. Zum einen existieren in GaN durch Gitterfehler und Verunreinigungen flache Donatorenniveaus, die nur einige meV unterhalb der Leitungsbandkante liegen. Elektronen in diesen Zuständen zeichnen sich durch sehr hohe Dephasierungszeiten mit einem durchweg einfach-exponentiellen Abfall aus. Diese Ladungsträger sind stark lokalisiert. Diese Lokalisierung macht sich durch die Hyperfeinwechselwirkung mit den in GaN anteilig vorhanden Kernspinmomenten und einem dadurch leicht verminderten  $g$ -Faktor bemerkbar. Die freien Ladungsträger im Leitungsband lassen sich von den lokalisierten zweifelsfrei unterscheiden. Zum einen stimmt für diese Ladungsträger der  $g$ -Faktor mit den Literaturwerten überein, da eine Hyperfeinwechselwirkung mit den Kernspinmomenten für freie Ladungsträger nicht effektiv ist. Zum anderen weisen sie einen bi-exponentiellen Verlauf der Dephasierung auf.

Es konnte auch eine weitere Schwingungskomponente in einem spektral sehr schmalbandigen Intervall ausgemacht werden mit einem  $g$ -Faktor von  $g = 2.027$ . Diese

Beobachtung ist möglicherweise dem Exziton zuzuschreiben. Die sehr kurze Dephasierungszeit von  $T_2^* < 10$  ps liegt jedenfalls in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten [Ish07]. Eine Schwingungskomponente, die dem  $g$ -Faktor eines Valenzbandlochs zuzuschreiben wäre, konnte nicht beobachtet werden.

In einer  $n$ -dotierten GaN-Probe konnte die Erkenntnis bestätigt werden, dass die Spin-Dephasierungszeiten in GaN stark von ihrer Dotierung abhängig sind.

In magnetisch verdünntem GaMnN konnten die oben angeführten Ergebnisse zweifelsfrei wiedererkannt werden. Ladungsträger die in flachen Donatorenniveaus angeregt werden, weisen den unveränderten elektronischen  $g$ -Faktor von GaN auf. Ins Leitungsband angeregte freie Elektronen treten jedoch in Austauschwechselwirkung mit den Mn-Ionen und erzeugen so den Riesen-Zeeman Effekt. Das erstmalig ermittelte Austauschintegral der  $\text{Mn}^{3+}$ -Ionen in GaN von lediglich  $N_0\alpha = 14$  meV zeigt dabei zweifelsfrei, dass ein durch Elektronen vermittelter Ferromagnetismus in GaMnN mit schwacher Dotierung nicht zu erzielen ist. Die Untersuchung von  $p$ -dotiertem GaN und GaMnN stellt somit den nächsten Schritt dar, um Ferromagnetismus bei Raumtemperatur in GaMnN zu erzielen und zu verstehen.

Die Untersuchung von kolloidalen ZnO-Quantenpunkten profitierte besonders vom Einsatz spektral schmalbandiger ps-Laserimpulse. Durch Abstimmen der Wellenlänge der Anregelaserimpulse konnte die Größenabhängigkeit des  $g$ -Faktors qualitativ nachgewiesen werden.

Durch unsere Messungen konnten zwei konkurrierende Dephasierungsmechanismen identifiziert werden. Nach der optischen Anregung befindet sich das Elektron-Loch-Paar vereint im Inneren des Quantenpunkts. Durch strahlende oder nicht-strahlende Rekombination dieses Paares gemeinsam mit der Möglichkeit von Spin-Streuprozessen zwischen Elektron und Loch ist die Spinpolarisation auf  $T_2^* \approx 100$  ps begrenzt. In einem konkurrierenden Prozess kann das Loch jedoch auch in einem Oberflächenzustand gefangen werden. Das so im Inneren des Quantenpunktes allein präzedierende Elektron weist eine viel längere Dephasierungszeit von  $T_2^* > 1$  ns auf. Diese Interpretation wird durch die Messung eines ebenfalls bi-exponentiellen Verlaufs der differentiellen Transmission mit Abfallszeiten gleicher Größenordnung gestützt. Zusätzlich war neben ultravioletter Lumineszenz, die auf strahlende Interband-Rekombination zurückzuführen ist, auch die mit den in den Oberflächenzuständen lokalisierten Löchern assoziierte grüne Lumineszenz zu beobachten.

Diese Beobachtungen an ZnO-Quantenpunkten zeigen die mögliche Beeinflussung der Spindephasierung durch gezielte Manipulation der Oberflächenzustände auf. Weitergehende Experimente werden sich auch mit der Untersuchung von magnetisch dotierten Quantenpunkten befassen.

---

## Literaturverzeichnis

- [Bes01] B. Beschoten, E. Johnston-Halperin, D. K. Young, M. Poggio, J. E. Grimaldi, S. Keller, S. P. DenBaars, U. K. Mishra, E. L. Hu und D. D. Awschalom, *Spin coherence and dephasing in GaN*, Phys. Rev. B **63**, S. 121202 (2001). 54, 56, 59
- [Bie07] E. Biegger, M. Fonin, U. Rüdiger, N. Janssen, M. Beyer, T. Thomay, R. Bratschitsch und Y. S. Dedkov, *Defect induced low temperature ferromagnetism in  $Zn_{1-x}Co_xO$  films*, J. Appl. Phys. **101**, S. 073904 (2007). 73
- [Bir76] G. L. Bir, A. G. Aronov und G. E. Pikus, *Spin relaxation of electrons due to scattering by holes*, Sov. Phys. JETP **42**, S. 705 (1976). 34, 80
- [Blu01] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford University Press (2001). 13, 14
- [Bog80] P. Boguslawski, *Electron-electron spin-flip scattering and spin relaxation in III-V and II-VI semiconductors*, Solid State Commun. **33**, S. 389 (1980). 34
- [Bru86] L. Brus, *Electronic Wave Functions in Semiconductor Clusters: Experiment and Theory*, J. Phys. Chem. **90**, S. 2555 (1986). 70
- [Car62] M. Cardona, *Festkörperprobleme 1*, Kapitel Faraday Rotation in Semiconductors, S. 72–88, Springer (1962). 20, 21, 22, 23
- [Car93] W. E. Carlos, J. J. A. Freitas, M. A. Khan, D. T. Olson und J. N. Kuznia, *Electron-spin-resonance studies of donors in wurtzite GaN*, Phys. Rev. B **48**, S. 17878 (1993). 54, 57
- [Cer05] V. Cerletti, W. A. Coish, O. G. und D. Loss, *Recipes for spin-based quantum computing*, Nanotechnology **16**, S. R27 (2005). 3, 69

## Literaturverzeichnis

---

- [Die82] T. Dietl und J. Spalek, *Effect of Fluctuations of Magnetization on the Bound Magnetic Polaron: Comparison with Experiment*, Phys. Rev. Lett. **48**, S. 355 (1982). 28
- [Die00] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert und D. Ferrand, *Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors*, Science **287**, S. 1019 (2000). 2, 25, 26, 27, 70
- [Dij00a] A. van Dijken, E. A. Meulenkaamp, D. Vanmaekelbergh und A. Meijerink, *Identification of the transition responsible for the visible emission in ZnO using quantum size effects*, J. Lumin. **90**, S. 123 (2000). 80
- [Dij00b] A. van Dijken, E. A. Meulenkaamp, D. Vanmaekelbergh und A. Meijerink, *The Kinetics of the Radiative and Nonradiative Processes in Nanocrystalline ZnO Particles upon Photoexcitation*, J. Phys. Chem. **104**, S. 1715 (2000). 80
- [Dur02] A. C. Durst, R. N. Bhatt und P. A. Wolff, *Bound magnetic polaron interactions in insulating doped diluted magnetic semiconductors*, Phys. Rev. B **65**, S. 235205 (2002). 28
- [D'Y71] M. I. D'Yakonov und V. I. Perel, *Spin orientation of electrons associated with the interband absorption of light in semiconductors*, Sov. Phys. JETP **33**, S. 1053 (1971). 30, 34
- [D'Y73] M. I. D'Yakonov und V. I. Perel, *Optical orientation in a system of electrons and lattice nuclei in semiconductors Theory*, Sov. Phys. JETP **38**, S. 177 (1973). 35
- [Ell54] R. J. Elliott, *Theory of the Effect of Spin-Orbit Coupling on Magnetic Resonance in Some Semiconductors*, Phys. Rev. **96**, S. 266 (1954). 34
- [Fer05] D. Ferrand, S. Marcet, W. Pacuski, E. Gheeraert, P. Kossacki, J. A. Gaj, J. Cibert, C. Deparis, H. Mariette und C. Morhain, *Spin Carrier Exchange Interactions in (Ga,Mn)N and (Zn,Co)O Wide Band Gap Diluted Magnetic Semiconductor Epilayers*, J. Supercond. **1**, S. 15 (2005). 63, 64
- [For84] R. L. Fork, O. E. Martinez und J. P. Gordon, *Negative dispersion using pairs of prisms*, Opt. Lett. **9**(5), S. 150 (1984). 44, 45
- [Gaj79] J. A. Gaj, R. Planel und G. Fishman, *Relation of magneto optical properties of free excitons to spin alignment of Mn<sup>2+</sup> ions in Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te*, Solid State Commun. **29**, S. 435 (1979). 28

- 
- [Gho05] S. Ghosh, V. Sih, W. H. Lau, D. D. Awschalom, S.-Y. Bae, S. Wang, S. Vaidya und G. Chapline, *Room-temperature spin coherence in ZnO*, Appl. Phys. Lett. **86**, S. 232507 (2005). 75, 78
- [Gil55] T. L. Gilbert, *A Lagrangian formulation of the gyromagnetic equation of the magnetic field*, Phys. Rev. **100**, S. 1243 (1955). 31
- [Gra02] T. Graf, M. Gjukic, M. S. Brandt und M. Stutzmann, *The Mn<sup>3+/2+</sup> acceptor level in group III nitrides*, Appl. Phys. Lett. **81**, S. 5159 (2002). 52
- [Gra03a] T. Graf, *Spin-spin interactions of localized electronic states in semiconductors*, Dissertation, Walter Schottky Institut, Technische Universität München (2003). 52, 53
- [Gra03b] T. Graf, M. Gjukic, M. Hermann, M. S. Brandt und M. Stutzmann, *Spin resonance investigations of Mn<sup>2+</sup> in wurtzite GaN and AlN films*, Phys. Rev. B **67**, S. 165215 (2003). 52
- [Gre06] A. Greulich, R. Oulton, E. A. Zhukov, I. A. Yugova, D. R. Yakovlev, M. Bayer, A. Shabaev, A. L. Efros, I. A. Merkulov, V. Stavarache, D. Reuter und A. Wieck, *Optical Control of Spin Coherence in Singly Charged (In,Ga)As/GaAs Quantum Dots*, Phys. Rev. Lett. **96**, S. 227401 (2006). 81
- [Hei01] W. Heimbrodt, T. Hartmanna, P. J. Klara, M. Lampalzera, W. Stolza, K. Volza, A. Schapera, W. Treutmann, H. A. K. von Niddab, A. Loidlb, T. Rufc und V. F. Sapegac, *Monitoring the sign reversal of the valence band exchange integral in (Ga,Mn)As*, Physica E **10**, S. 175 (2001). 63, 64
- [Hu05] C. Y. Hu, K. Morita, H. Sanada, S. Matsuzaka, Y. Ohno und H. Ohno, *Spin precession of holes in wurtzite GaN studied using the time-resolved Kerr rotation technique*, Phys. Rev. B **72**, S. 121203 (2005). 54, 56, 57
- [Ish07] T. Ishiguro, Y. Toda und S. Adachi, *Exciton spin relaxation in GaN observed by spin grating experiment*, Appl. Phys. Lett. **90**, S. 011904 (2007). 59, 84
- [Jan08] N. Janssen, K. M. Whitaker, D. R. Gamelin und R. Bratschitsch, *Ultrafast Spin Dynamics in Colloidal ZnO Quantum Dots*, Nanoletters **8**, S. 1991 (2008). 69
- [Kem69] J. C. Kemp, *Piezo-Optical Birefringence Modulators: New Use for a Long-Known Effect*, JOSA **59**, S. 950 (1969). 46

## Literaturverzeichnis

---

- [Kik98] J. M. Kikkawa und D. D. Awschalom, *Resonant Spin Amplification in n-Type GaAs*, Phys. Rev. Lett. **80**, S. 4313 (1998). 59
- [Liu06] W. K. Liu, K. M. Whitaker, K. R. Kittilstved und D. R. Gamelin, *Stable Photogenerated Carriers in Magnetic Semiconductor Nanocrystals*, J. Am. Chem. Soc. **128**, S. 3910 (2006). 75, 80
- [Liu07] W. K. Liu, K. M. Whitaker, A. L. Smith, K. R. Kittilstved, B. H. Robinson und D. R. Gamelin, *Room-Temperature Electron Spin Dynamics in Free-Standing ZnO Quantum Dots*, Phys. Rev. Lett. **98**, S. 186804 (2007). 75, 80, 81
- [Mac05] A. H. MacDonald, P. Schiffer und N. Samarth, *Ferromagnetic semiconductors: moving beyond (Ga,Mn)As*, Nat. Mater. **4**, S. 195 (2005). 26
- [Mad04] O. Madelung, *Semiconductors: data handbook*, Springer, 3 Auflage (2004). 51, 56
- [Mar06] S. Marcet, D. Ferrand, D. Halley, S. Kuroda, H. Mariette, E. Gheeraert, F. J. Teran, M. L. Sadowski, R. M. Galera und J. Cibert, *Magneto-optical spectroscopy of (Ga,Mn)N epilayers*, Phys. Rev. B **74**, S. 125201 (2006). 52, 63, 64
- [Mon74] B. Monemar, *Fundamental energy gap of GaN from photoluminescence excitation spectra*, Phys. Rev. B **10**, S. 676 (1974). 51
- [Moo65] G. E. Moore, *Cramming more componentes onto integrated circuits*, Electronics **38** (1965). 1
- [Nor05] N. S. Norberg und D. R. Gamelin, *Influence of Surface Modification on the Luminescence of Colloidal ZnO Nanocrystals*, J. Phys. Chem. **109**, S. 20810 (2005). 80
- [Pac07] W. Pacuski, D. Ferrand, J. Cibert, J. A. Gaj, A. Golnik, P. Kossacki, S. Marcet, E. Sarigiannidou und H. Mariette, *Excitonic giant Zeeman effect in GaN:Mn<sup>3+</sup>*, Phys. Rev. B **76**, S. 165304 (2007). 63, 64
- [Pop04] Z. S. Popovic, S. Satpathy und W. C. Mitchel, *Electronic structure of the substitutional versus interstitial manganese in GaN*, Phys. Rev. B **70**, S. 161308 (2004). 53
- [Sch97] M. Schubnell, I. Kamber und P. Beaud, *Photochemistry at high temperatures - potential fo ZnO as a high temperature photocatalyst*, Appl. Phys. A **64**, S. 109 (1997). 79

- [Sch99] M. Schulz, *The end of the road for silicon?*, Nature **399**, S. 729 (1999). 1
- [Suz95] M. Suzuki, T. Uenoyama und A. Yanase, *First-principles calculations of effective-mass parameters of AlN and GaN*, Phys. Rev. B **52**, S. 8132 (1995). 50
- [Tor72] J. B. Torrance, M. W. Shafer und T. R. McGuire, *Bound Magnetic Polarons and the Insulator-Metal Transition in EuO*, Phys. Rev. Lett. **29**, S. 1168 (1972). 28
- [Whi08] K. M. Whitaker, S. T. Ochsenbein, V. Z. Pollinger und D. R. Gamelin, *Electron Confinement Effects in the EPR Spectra of Colloidal n-Type ZnO Quantum Dots*, J. Phys. Chem. **112**, S. 14331 (2008). 71, 77
- [Wol03] A. Wolos, M. Palczewska, Z. Wilamowski, M. Kaminska, A. Twardowski, M. Bockowski, I. Grzegory und S. Porowski, *S-d exchange interaction in GaN:Mn studied by electron paramagnetic resonance*, Appl. Phys. Lett. **83**, S. 5428 (2003). 63, 64, 68
- [Yaf63] Y. Yafet, *g-Factors and Spin-Lattice Relaxation of Conduction Electrons*, Solid State Physics **14**, S. 1 (1963). 33, 34
- [Yam07] S. Yamamoto, H. Yano, T. Mishina und J. Nakahara, *Decay dynamics of ultraviolet photoluminescence in ZnO nanocrystals*, J. Lumin. **126**, S. 257 (2007). 79
- [Zen51a] C. Zener, *Interaction Between the d Shells in the Transition Metals*, Phys. Rev. **81**, S. 440 (1951). 26
- [Zen51b] C. Zener, *Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure*, Phys. Rev. **82**, S. 403 (1951). 26
- [Zho02] H. Zhou, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis und B. K. Meyer, *Behind the weak excitonic emission of ZnO quantum dots: ZnO/Zn(OH)<sub>2</sub> core-shell structure*, Appl. Phys. Lett. **80**, S. 210 (2002). 80
- [Zut04] I. Zutic, J. Fabian und S. D. Sarma, *Spintronics: Fundamentals and applications*, Rev. Mod. Phys. **76**, S. 323 (2004). 32, 33, 35