

Re–Entrance–Phasenbildung und elektronische Eigenschaften epitaxialer Schichten des Kondo–Halbmetalls CeSb

Dissertation

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

am Fachbereich Physik

der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

von

Holger Meffert

geb. in Diez/Lahn

**UNIVER
SITÄT 
MAINZ**

Mainz, 2000

D77

Tag der mündl. Prüfung: 12.01.2000

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Präparation	5
1.1 Aufbau der Präparationsapparatur	5
1.2 Die Verdampfertypen	8
1.3 Die Prozeßführung	11
1.3.1 Die Analyse der kristallinen Güte	12
1.3.2 Bestimmung der Schichtdicke	15
2 Wachstum und Charakterisierung	17
2.1 Die Substratwahl	17
2.2 Wachstumseigenschaften	22
2.2.1 Substratbehandlung	22
2.2.2 Der Wachstumsprozeß in der MBE	26
2.3 Das Near-Surface Transition Layer-Konzept	28
2.3.1 Physikalische und Chemische Adsorption	28
2.3.2 Modell für das Wachstum von III-V-Verbindungen	29
2.4 Experimentelle Ergebnisse	33
2.4.1 Einfluß der Substrattemperatur	33
2.4.2 Filmwachstum für hohe Antimonraten	35
2.4.3 Filmwachstum für niedrige Antimonraten	38
2.4.4 Untersuchung der In-plane-Orientierung	42
2.5 Zusammenfassung der Wachstumscharakteristik für Saphir ($11\bar{2}0$)	46

3	Wachstum auf Saphir (0001)–Substraten	49
3.1	In–plane–Orientierung	54
3.2	Bestimmung der Kristallparameter	57
3.2.1	Analyse der Zweikreisdiffraktometerdaten	57
3.2.2	Analyse der Gitterverzerrung mittels Vierkreisdiffraktometrie	59
4	Elektronische Eigenschaften	61
4.1	Kristallfeldaufspaltung	61
4.2	Elektronische Struktur	63
4.2.1	Bandstruktur	64
4.2.2	Experimentelle Bestimmung der Bandstruktur	66
4.3	Elektronischer Transport in Volumenproben	69
4.4	Elektronischer Transport dünner Schichten	70
4.5	Erklärung des Widerstandsverhaltens	
	dünner Schichten	73
4.5.1	Empirische Beschreibung des Widerstandsverlaufes	75
5	Magnetische Eigenschaften	81
5.1	Magnetische Struktur von CeSb Volumenproben	81
5.1.1	Theoretische Beschreibung: ANNNI–Modell und frustriertes Kondogitter	85
5.2	Meßaufbau zur Bestimmung des Magnetowiderstandes	87
5.3	Die Winkelabhängigkeit des Magnetowiderstandes	88
5.4	Der Magnetotransport in (100)–orientierten Filmen	93
5.4.1	Das magnetische Phasendiagramm für (100)–orientierte Schichten	97
5.5	Der Magnetotransport in (111)–orientierten Schichten	100
5.5.1	Das magnetische Phasendiagramm für (111)–orientierte Schichten	103
6	Halleffekt	105
6.1	Anomaler Hallbeitrag durch Skewscattering	105
6.2	Der Halleffekt in CeSb–Einkristallen	107
6.3	Der Hallwiderstand in dünnen Schichten	109

6.4	Der Hallkoeffizient in dünnen Schichten	112
6.5	Analyse und Vergleich der ermittelten Hallkoeffizienten	115
7	Magnetooptischer Kerreffekt	121
7.1	Theoretische Grundlagen des magnetooptischen Kerreffektes . . .	122
7.2	MOKE-Messungen an CeSb-Volumenproben	125
7.2.1	Aufbau zur Messung des magnetooptischen Kerreffektes . .	125
7.2.2	Experimentelle Ergebnisse an CeSb	126
7.3	MOKE-Messungen an CeSb-Dünnschichten	131
	Zusammenfassung und Ausblick	135
	Literaturverzeichnis	139

Abbildungsverzeichnis

1	Übersicht über die Präparationsanlage	3
1.1	Schnittskizze der Präparationsanlage	6
1.2	Substratheizung	7
1.3	Elektronenkanone	8
1.4	Bragg–Brentano–Geometrie	13
1.5	Kleinwinkelaufnahme einer (100)–orientierten Schicht	15
2.1	CeSb–Einheitszelle	18
2.2	Vergleich der Schichten auf SrTiO ₃ und TiO ₂	19
2.3	SEM–Aufnahme einer Schicht auf TiO ₂	20
2.4	Vergleich der Schichten auf MgO und Al ₂ O ₃	21
2.5	Anpassung der (111)–Phase an Saphir–Substrat	23
2.6	RHEED–Analyse des Temperprozesses für Saphir–Substrate	24
2.7	Schematische Darstellung der Gleichgewichtsbereiche beim Wachstum in einer MBE	26
2.8	Adsorptionsmodell für As ₄	30
2.9	Haftkoeffizient für As ₂ und As ₄ in Abhängigkeit des Ga–Flusses	32
2.10	Binäres Phasendiagramm von Ce _{1–x} Sb _x	34
2.11	Vergleich der Röntgendiffraktogramme für Schichten mit geringer Sub- strattemperatur	35
2.12	Vergleich der Rockingkurven für Schichten bei hoher Substrattemperatur	36
2.13	Verlauf der Verdampfungsraten für Ce und As ₂	37
2.14	Röntgendiffraktogramme für Schichten auf Saphir (a–Fläche)	39
2.15	Rockingkurven für eine (100)– und eine (111)–orientierte Probe auf Saphir (a–Fläche)	40

2.16	Reflektometrieaufnahmen für Schichten mit differierendem (111)–Anteil	41
2.17	Vergleich der Ebenenscans für Schichten mit unterschiedlicher Depositionstemperatur	43
2.18	Kreisscan für verschiedene Substrattemperaturen	44
2.19	AFM–Aufnahmen zweier Schichten mit unterschiedlichen Substrattemperaturen	45
2.20	Linienscans für Schichten mit unterschiedlicher Sb–Zellentemperatur .	45
2.21	Darstellung der Korrelation von Verdampfertemperatur und Bildungsrate der CeSb–Phase	47
3.1	Röntgendiffraktogramm für eine CeSb–Schicht auf Saphir (0001) . . .	49
3.2	Rockingkurven für den (222)–Peak auf Saphir (c–Fläche)	50
3.3	Rockingkurven des (222)–Reflexes einer Probe in Abhängigkeit der Substratorientierung	52
3.4	Analyse der verschiedenen Anteile der Rockingkurven	53
3.5	Ebenenscan für die (222)–Ebene einer Schicht auf Saphir (0001) . . .	55
3.6	Phiscans für die {200}–Reflexe von CeSb und die {104}–Reflexe von Al ₂ O ₃	56
3.7	Bestimmung des Einbaufehlers der Röntgenanlage	58
3.8	Bestimmung der Gitterverzerrung in (111)–Richtung	58
3.9	Vergleich der Detailscans für verschieden orientierte Proben	59
4.1	Energieschema eines Ce ³⁺ –Ions im kubischen Kristallfeld	62
4.2	Skizzierte Bandstruktur von LaSb	65
4.3	Experimentelle Bandstruktur von USb und LaSb	66
4.4	Experimentelle Bandstruktur von CeSb in der para– und der antiferromagnetischen Phase	68
4.5	Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes in CeSb– und LaSb–Einkristallen	70
4.6	Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes der CeSb–Dünnschichten	71
4.7	Normierte Auftragung des elektrischen Widerstandes von CeSb–Dünnschichten	72

4.8	Temperaturabhängiger elektrischer Widerstand für CeSbNi _{0,15} -Einkristall und CeSb-Polykristall	74
4.9	Vergleich der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes verschiedener CeSb-Proben	76
4.10	Fit der Widerstandsverläufe für unterschiedliche Proben	77
5.1	Richtungsabhängigkeit des magnetischen Momentes in CeSb	82
5.2	Magnetisches Phasendiagramm für CeSb-Volumenproben	83
5.3	Schematische Darstellung der AFF2-Phase	84
5.4	Tetragonale Verzerrung bei einsetzender magnetischer Ordnung	85
5.5	Schematische Darstellung der verwendeten Meßstruktur	88
5.6	Winkelabhängigkeit des Übergangsfeldes zur ferromagnetischen Phase	89
5.7	Magnetowiderstand für Magnetfeld parallel und senkrecht zur Filmenormalen	90
5.8	Winkelabhängigkeit des Magnetowiderstandes	91
5.9	Skizze der Lage der Kristallachsen relativ zur Schichtebene	92
5.10	Einfluß des Magnetowiderstand von der Vorgeschichte	93
5.11	Temperaturabhängigkeit des Magnetowiderstandes bei CeSb (100)	95
5.12	Magnetfeldabhängigkeit des Magnetowiderstandes bei CeSb (100)	97
5.13	Magnetisches Phasendiagramm für (100)-orientierte Schichten	98
5.14	Temperaturabhängigkeit des Magnetowiderstandes für CeSb (111)	101
5.15	Magnetfeldabhängigkeit des Magnetowiderstandes für CeSb (111)	102
5.16	Magnetisches Phasendiagramm für (111)-orientierte Schichten	103
6.1	Verlauf des Hallkoeffizienten in Schwere-Fermionensystemen	106
6.2	Magnetfeldabhängigkeit des Hallwiderstandes bei Einkristallen	108
6.3	Temperaturabhängigkeit des Hallwiderstandes bei Einkristallen	108
6.4	Magnetfeldeinfluß auf die Hallspannung	109
6.5	Magnetfeldabhängigkeit des Hallwiderstandes bei Filmen	110
6.6	Temperaturabhängigkeit des Hallwiderstandes bei Filmen	111
6.7	Magnetfeldabhängigkeit des Hallkoeffizienten bei Filmen	112
6.8	Temperaturabhängigkeit des Hallkoeffizienten bei Filmen	113
6.9	Vergleich des Hallkoeffizienten für (111)-orientierte Schichten	114

6.10	Vergleich des Hallkoeffizienten für Einkristalle und Filme	115
6.11	Beschreibung des Widerstandsverlaufes mit NCA	117
6.12	Berücksichtigung des Skewscattering–Beitrages zum Halleffekt	118
7.1	Komplexer polarer Kerreffekt von CeSb	121
7.2	Skizze der polaren Geometrie und der Vektorbeziehung	122
7.3	Aufbau zur Messung des magnetooptischen Kerreffektes	126
7.4	Einfluß der Plasmafrequenz und der Energie des Interbandübergangs	128
7.5	Neue Messungen der polaren Kerr–Rotation von CeSb	129
7.6	Änderung der Reflektivität bei Änderung der magnetischen Phase . .	130
7.7	Messung der optischen Reflektivität für CeSb–Dünnschichten	131
7.8	Messung der Kerr–Rotation für CeSb–Dünnschichten	132
7.9	Kerr–Rotation in Abhängigkeit vom Magnetfeld	134

Einleitung

Auch gut 30 Jahre nach der Entdeckung des Kondo-Effektes bleiben viele Fragen unbeantwortet. Eine Annäherung an die Lösung des Vielteilchenproblems der hochkorrelierten Elektronensysteme erweist sich insbesondere bei der Betrachtung von Kondo-Gittern als äußerst schwierig, so daß ständig nach neuen experimentellen und theoretischen Zugängen Ausschau gehalten werden muß. Aus experimenteller Sicht bedeutet dies sowohl eine ständige Verbesserung der Probenqualität als auch eine Ausweitung und Weiterentwicklung der angewandten Meßverfahren.

Die Volumensensitivität der meisten Untersuchungsmethoden begünstigt den Einsatz von Volumenproben. Neben der sehr großen Reinheit und der großen Variabilität im Bezug auf die Probenstöchiometrie erlaubt auch die Substitution von Elementen der betrachteten Verbindungen eine gezielte Veränderung der Kristallparameter und der Elektronenkonfiguration. Da Fremdatome jedoch auch immer eine Störung des Kristallsystems darstellen, treten meist zusätzliche Unordnungsphänome auf, die beachtet werden müssen und exakte Analysen erschweren.

Die Probenpräparation in Form dünner Schichten wird wesentlich durch die zusätzliche Wechselwirkung mit der Wachstumsunterlage geprägt. Die meist vorhandene Gitterfehlانpassung zwischen Substrat und Schicht sorgt für einen zusätzlichen Einfluß, der zu einer Verzerrung der Schicht oder aber über die Bildung von Versetzungen zu einer Anhäufung von Defekten führen kann. Der Substrateinfluß läßt sich darüber hinaus aber auch gezielt einsetzen. So kann beispielsweise die Verwendung unterschiedlicher Substrate verschiedene Wachstumsrichtungen induzieren und Untersuchungen an Oberflächenorientierungen ermöglichen, die in Einkristallen nur sehr schwer zugänglich sind. Geeignete Apparaturen erlauben

zudem in situ–Untersuchungen der Schichten, die für Einkristalle nicht möglich sind. So kann z.B. das Kristallwachstum direkt mittels Elektronenbeugung oder Rastertunnelmikroskopie beobachtet und analysiert werden.

Die Möglichkeit der in situ–Charakterisierung ist für Schwere–Fermionen–Systeme von besonderer Bedeutung. Die sehr hohe Reaktivität der involvierten Lanthanide und Aktinide führt oft zu einer sehr schnellen Degradation der Probenoberfläche an Luft, so daß die Anwendung oberflächensensitiver Verfahren bei Einkristallen eine spezielle Oberflächenbehandlung von Nöten macht. Wie von B. Schmied am Beispiel der Systeme CeNi_2Ge_2 und CePd_2Si_2 gezeigt, kann dieses Problem durch die Präparation dünner Schichten umgangen und mittels in situ–Photoelektronenspektroskopie direkt deren elektronische Struktur untersucht werden [Schm97].

Als enormer Vorteil der Dünnschichttechnik erweist sich die Möglichkeit der Mehrlagenpräparation. Auf diesem Wege können Multilagenstrukturen mit einer periodischen Schichtabfolge sowie auch Anordnungen mit einer speziellen Schichtkomposition hergestellt werden. Neben einer Reihe von technologischen Anwendungen eröffnen sich auch der Grundlagenforschung neue Untersuchungsmöglichkeiten. Im Bereich der Schwere–Fermionen–Physik stellt sie eine Möglichkeit der Präparation von Tunnelkontakten dar. In den in unserer Arbeitsgruppe angefertigten Arbeiten mit UPd_2Al_3 hat sich gezeigt, daß die Herstellung von Tunnelkontakten nur bei einem vollständigen in situ–Präparationsprozeß erreicht werden kann [Jou99]. So konnte auf diesem Wege erstmals direkt die Kopplung zwischen Spinfluktuationen und Supraleitung nachgewiesen werden.

Die Frage nach dem Einfluß der Ladungsträgerkonzentration auf die typischen Energieskalen in Kondo–Systemen stellt den Ausgangspunkt für diese Arbeit dar. Eine gezielte Veränderung der Anzahl der Ladungsträger läßt sich in Volumenproben nur über Substitutions– oder Druckexperimente erzielen. Da sowohl die Dotierung als auch die Abstandsänderungen des Gitters jedoch immer auch eine Störung des reinen Kristallsystems darstellen, ist die Variation der elektronischen Struktur meist auch von weiteren Änderungen begleitet. Eine gezielte Modulation ausschließlich des elektronischen Systems kann nur durch das Anlegen eines elektrischen Feldes gewährleistet werden. Durch die sehr begrenzte Eindringtiefe ist dieses Verfahren jedoch nur bei dünnen Schichten anwendbar deren La-

ladungsträgerkonzentration nicht zu groß ist. Nachdem in unserer Arbeitsgruppe bereits eine Modulation der Ladungsträger in den Hochtemperatursupraleitern $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [Wal92] und $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ [Frey98] erreicht werden konnte, soll nun versucht werden, dieses experimentelle Verfahren auch auf dem Gebiet der Schwere-Fermionen-Systeme einzusetzen.

Aufbauend auf den gesammelten Erfahrungen bei der Präparation der Kondo-Systeme UPt_3 , UPd_2Al_3 und UNi_2Al_3 [Huth95] sollte in dieser Arbeit der Grund-

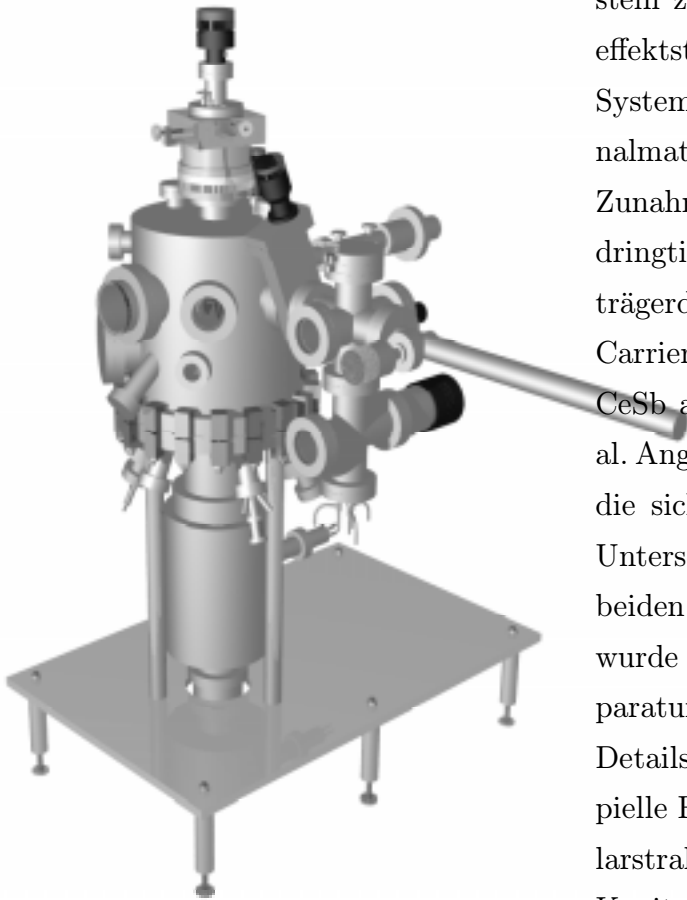


Abbildung 1: Übersicht über die verwendete Präparationsanlage

stein zur Realisierung einer Feldeffektstruktur mit einem Kondo-System als zu untersuchendes Kanalmaterial gelegt werden. Die Zunahme der elektrischen Eindringtiefe mit sinkender Ladungsträgerdichte favorisieren das Low-Carrier-Density-Kondo-System CeSb als geeignetes Kanalmaterial. Angepaßt für diese Verbindung, die sich durch einen sehr großen Unterschied der Dampfdrücke der beiden Konstituenten auszeichnet, wurde eigens eine Präparationsapparatur konzipiert und aufgebaut. Details der Anlage und die prinzipielle Funktionsweise der Molekularstrahlepitaxie werden im ersten Kapitel dieser Arbeit erläutert. Ebenso soll kurz ein Überblick über die allgemeine Vorgehensweise zur Herstellung der Dünnschichten gegeben werden.

Im zweiten Kapitel wird der Einfluß der verschiedenen Parameter auf das Schichtwachstum diskutiert. Eine gezielte Variation von Substratmaterial, Substratorientierung, Depositionstemperatur und Verdampfungsrate gibt einen Einblick in die Auswirkungen der verschiedenen Einflüsse und führt zur Ermitt-

lung der idealen Präparationsbedingungen. Die mikroskopische Betrachtung der Wachstumsprozesse in einer MBE am Beispiel der II/VI-Halbleiterverbindung GaAs liefert Aufschlüsse über die Ursache für das komplexe Wachstumsverhalten der CeSb-Schichten, welches von zwei gegeneinander abgegrenzten Phasengebieten mit (111)- und (100)-orientiertem Schichtwachstum geprägt wird. Es erweist sich, daß der bestimmende Parameter durch die Verdampfertemperatur des Sb gegeben ist.

Aufgrund zusätzlich auftretender Effekte bei der Abscheidung der Schichten auf Saphir (0001) ist diesem Aspekt ein eigenes Kapitel gewidmet. Das Auftreten reiner Ce- und Sb-Ebenen parallel zur (111)-Wachstumsrichtung sorgt für eine starke Polarisation der Oberfläche und resultiert in der Ausbildung von verkippten Kristalliten, deren Eigenschaften in diesem Abschnitt erläutert werden.

Da die Umsetzung der Untersuchungsziele nur sinnvoll ist, wenn die Schichten die gleichen physikalischen Eigenschaften aufweisen wie Einkristalle, steht der zweite Teil der Arbeit im Zeichen der Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften der Schichten. Hierzu wurden Magnetotransportmessungen durchgeführt und deren Ergebnisse mit den vorliegenden Einkristalluntersuchungen verglichen. Das Verhalten des Halbmetalls CeSb wird wesentlich durch das $4f$ -Elektron der Cerionen bestimmt, die den konkurrierenden Einflüssen von Kristallfeld und Hybridisierung mit den $5p$ -(Sb)-Leitungselektronen unterliegen. Die daraus resultierenden besonderen Eigenschaften der Bandstruktur und der magnetischen Ordnung sollen in den Kapiteln vier und fünf beleuchtet werden.

Eine Analyse des Halleffektes in den dünnen Schichten bildet den Abschluß der Transportuntersuchungen. Das sehr komplexe magnetische Verhalten der Verbindung verhindert exakte Aussagen über die Ladungsträgerkonzentration in den dünnen Schichten. Die in den Transportuntersuchungen beobachteten Abweichungen von dem in Einkristallen gefundenen Verhalten werden an dieser Stelle weitergehend analysiert und auf mögliche Ursachen hin untersucht.

Das System CeSb zeichnet sich durch eine sehr große Kerr-Aktivität aus. In Zusammenarbeit mit der ETH Zürich wurden Untersuchungen der magneto-optischen Aktivität der dünnen Schichten durchgeführt, die neben Informationen über die besonderen Eigenschaften der Filme auch Aussagen über die bisher nicht reproduzierten Ergebnisse von Pittini *et al.* [Sal99a] erlauben.

1. Präparation

In elektronischen Transportmessungen wirken sich Verunreinigungen in Form von Potentialstreuern resultierend in einer Anhebung des spezifischen Widerstandes aus. Aufgrund der größer werdenden Abschirmlängen verstärkt sich dieser Effekt zusehends mit sinkender Anzahl der freien Ladungsträger. Fehlstellen auf dem Untergitter der Lanthanidatome wirken sich zudem noch als Störstellen bei der Herausbildung von Kohärenzphänomenen wie etwa im Kondo-Gitter aus, und können so zu einer deutlichen Veränderung der Eigenschaften bei tiefen Temperaturen führen.

Der gesamte Präparationsprozeß von CeSb erfordert somit größte Reinheit und bedingt die Durchführung des Schichtwachstums im Ultrahochvakuum. Zusätzlich dazu muß bei der Wahl des Präparationssystems noch die sehr große Reaktivität von Cer mit Sauerstoff und der daraus resultierenden Bildung von CeO_x berücksichtigt werden. Aufgrund mangelnder Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Dünnschichtpräparation von Cerniktidschichten wurde mit dem Verfahren der Molekularstrahlepitaxie (*MBE*) die reinste und flexibelste Methode gewählt. Basierend auf den bestehenden Erfahrungen in der Präparation von Selten Erdverbindungen wurde eine komplett neue Anlage konzipiert und im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut. Im folgenden Kapitel sollen kurz die wesentlichen Merkmale der Apparatur sowie der Prozeßführung erläutert werden.

1.1 Aufbau der Präparationsapparatur

Eine Übersicht über die neu aufgebaute Anlage befindet sich in der Einleitung. Die wichtigsten Komponenten sind noch einmal vergrößert in Abbildung 1.1 dargestellt. Während zur Evaporation von Antimon eine Standarddiffusionszelle ver-

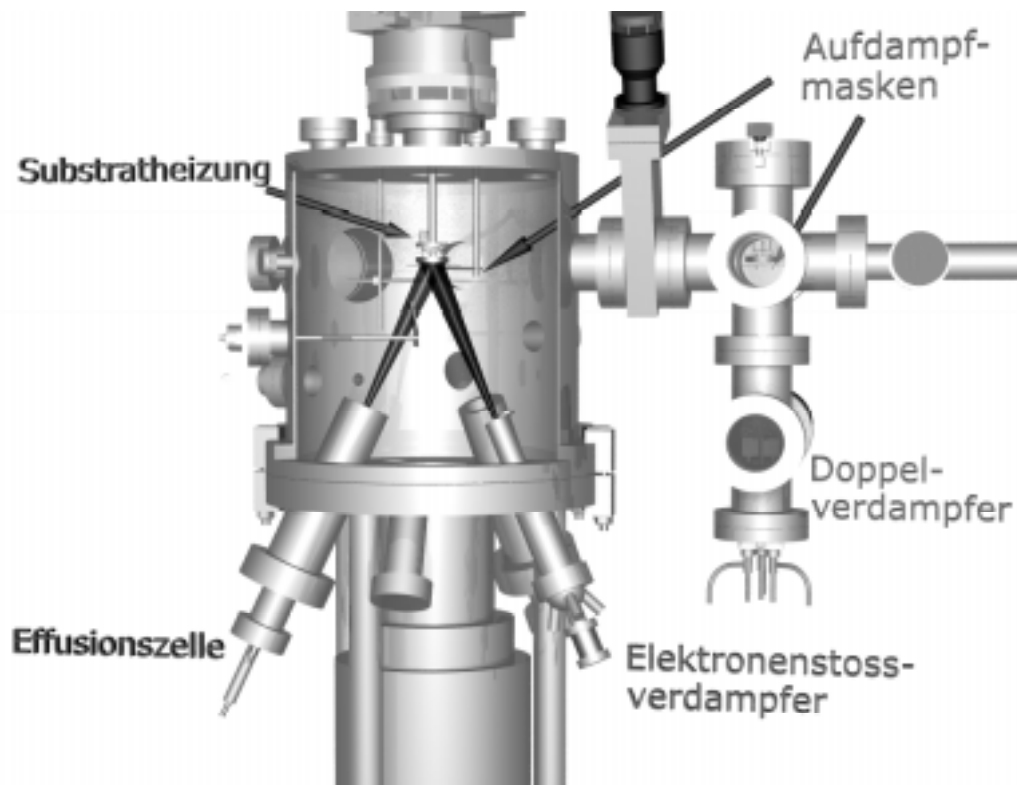


Abbildung 1.1: Schnitt durch den Präparationsteil der MBE-Anlage. Die wichtigsten Elemente sind die Verdampfer für Cer (*Elektronenstoßverdampfer*) und Antimon (*Effusionszelle*), die Substratheizung und der Doppelverdampfer zur in-situ Deposition von Deck- und Isolationschichten.

wendet wird, kommt bei der Verdampfung von Cer ein Elektronenstoßverdampfer der Fa. Focus (*EFM₄*) zum Einsatz. Das Substrat befindet sich auf einem transferierbaren Probenträger und kann durch eine Aufdampfmaske hindurch definiert bedampft werden. Ein für die Herstellung von Mehrlagenstrukturen essentieller Punkt ist die Möglichkeit der in situ-Deposition verschiedener Materialien und Verbindungen. Dies wird durch eine Aufdampfvorrichtung in der Schleusenkammer gewährleistet, die aus einer zweigeteilten Aufdampfmaske und einem Doppelverdampfer besteht. Mit diesem Verfahren können Heterostrukturen, wie zum Beispiel Feldeffektstrukturen, mit definierten Geometrien hergestellt werden.

Der hohe Dampfdruck von Antimon legt nahe, zur Abscheidung kristalliner Sb-Filme das Substrat bei Raumtemperatur zu bedampfen oder das Substrat sogar mit flüssigem Stickstoff zu kühlen. Andererseits ist bekannt, daß zu CeSb

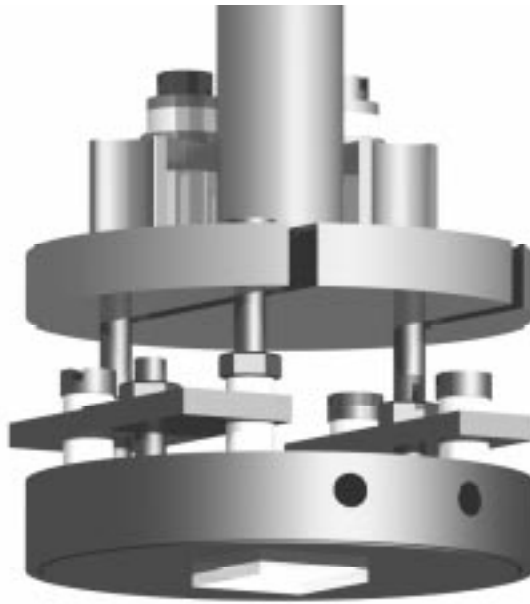


Abbildung 1.2: Darstellung der neuentwickelten Substratheizung bestehend aus einem in einen Mo-Block eingefäßtes PBN-Heizelement. Auf der Unterseite befindet sich das Substrat, welches mit Leitsilber befestigt wird. Die Löcher im Mo-Block dienen der Aufnahme der gabelförmigen Spitze des Tranferstabes.

ähnliche Verbindungen, wie YbAs [Ric88] oder InAs [Fer97], bei Substrattemperaturen bis maximal 600°C präpariert werden können. Deshalb wurde zunächst eine Probenstation konzipiert, die aus einem Kupferblock besteht, der sowohl mit flüssigem Stickstoff gekühlt, aber auch über Kanthaldrähte resistiv geheizt werden kann. Wie später noch näher erläutert wird, zeigte sich jedoch, daß die Kristallinität der Cerpniktidschichten mit steigender Substrattemperatur stetig ansteigt, so daß ein Substrathalter für einen höheren Temperaturbereich konzipiert werden mußte, welcher in Abb. 1.2 dargestellt ist. Kernstück bildet hierbei ein Heizelement aus pyrolytischem Bornitrid (*PBN*) mit Leiterbahnen aus pyrolytischem Graphit (*PG*) der Fa. Sintec mit einer maximalen Heizleistung von 500 Watt. Dieses ist eingebettet in einen Molybdänblock, an dessen Unterseite das Substrat mit Leitsilber befestigt wird. Zwei der drei Aufhängungen dienen gleichzeitig auch als Stromkontakte und sind an den entsprechenden Stellen mit Hilfe von Werkstücken aus MACOR gegenüber dem metallischen Halter isoliert. Die maximal erreichbare Temperatur ist bei dieser Anordnung weitgehend nur durch

1. PRÄPARATION

den ansteigenden Dampfdruck des Stickstoff aus dem PBN beschränkt und liegt somit bei etwa 1100°C.

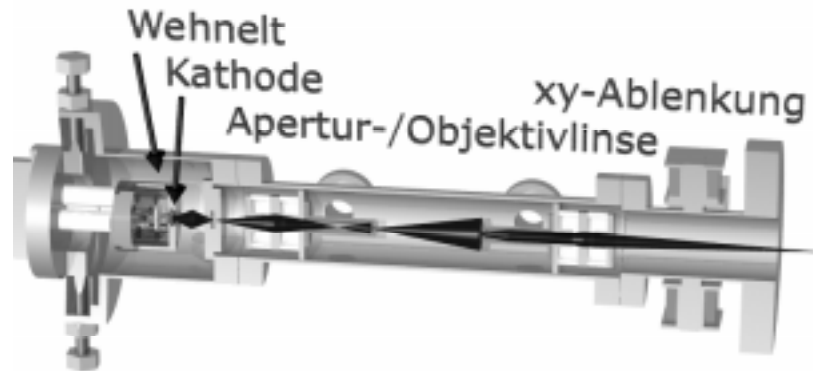


Abbildung 1.3: Schemazeichnung der von G.K.L. Marx konstruierten Elektronenkanone. Angedeutet ist der Strahlengang der Elektronen und die Abbildung des Cross-Over-Punktes mittels zweier elektrostatischer Linsen.

Zur Analyse des Filmwachstums wurde in Zusammenarbeit mit Dipl.-Phys. G.K.L. Marx ein RHEED-System bestehend aus Elektronenkanone, Fluoreszenzschirm, CCD-Kamera und Komponenten zur digitalen Bildverarbeitung installiert. Eine Schnittzeichnung der Elektronenkanone mit skizzierten Strahlengang ist in Abbildung 1.3 gezeigt. Als Elektronenemitter wird eine Haarnadelkathode verwendet, die zentrisch in dem metallischen Wehnelt-Zylinder sitzt, der die austretenden Elektronen in einen definierten Raumwinkel ablenkt und auf den Cross-Over-Punkt fokussiert. Dieser wird im weiteren Verlauf mit Hilfe der beiden elektrostatischen Apertur- und Objektivlinsen auf einem Fluoreszenzschirm abgebildet. Mittels zweier Spulenpaare kann der Elektronenstrahl magnetostatisch abgelenkt und auf der Probe justiert werden.

1.2 Die Verdampfertypen

Die Art der verwendeten Verdampfer wird im wesentlichen durch die Dampfdrücke der zu evaporierenden Materialien bestimmt. Die einfachste Bauform bilden hierbei die Schiffchenverdampfer. Das Verdampfungsgut liegt dabei auf einem

Band aus einem hochschmelzenden Metall, welches direkt resistiv geheizt wird. Häufig werden Schiffchenverdampfer bei der Deposition von Schutz- oder Deckschichten und zur Metallisierung eingesetzt. In unserem Fall werden Germanium als Isolations- bzw. Schutzschicht, sowie Aluminium als Gegenelektrode bzw. als Deckschicht für optische Messungen aus Wolframschiffchen in der Schleusenammer verdampft. Die gewünschte Schichtdicke läßt sich dabei über die eingewogene Menge des Verdampfungsgutes einstellen.

Bei der am häufigsten verwendeten Bauform, der Effusionszelle, befindet sich das Verdampfungsgut in einem Tiegel, der meist indirekt über Strahlungsheizung erhitzt wird. Zur Erlangung einer besseren Temperaturhomogenität sind die Zellen meist mit einem Deckel versehen, der nur eine kleine Öffnung aufweist. Unter geeigneten Bedingungen läßt sich die Strömung im Öffnungsbereich mit der Knudsen-Strömung in einem Rohr beschreiben, so daß diese Bauart auch Knudsenzelle genannt wird. Die recht einfache Bauweise und die leichte Ratenregelung via Tiegeltemperatur sprechen für diesen Verdampfertyp. Der zugängliche Temperaturbereich ist für Standardzellen allerdings auf maximal 1500°C begrenzt, wohingegen Hochtemperatureffusionszellen bis etwa 2000°C eingesetzt werden können. Es können Tiegel sowohl aus metallischen als auch aus keramischen Materialien verwendet werden, so daß etwaige chemische Reaktionen von Tiegelmateriale und Verdampfungsgut weitestgehend vermieden werden können. Die Möglichkeit der Verwendung sehr großer Tiegel führt zur Optimierung der Standzeiten. Für die Evaporation von Antimon wurde ein PBN-Tiegel mit einem Volumen von 16 cm³ eingesetzt, der die Herstellung von etwa 150 Schichten mit einer einzigen Tiegelfüllung erlaubte.

Bei der Verdampfung von Antimon tritt jedoch ein anderes Problem auf, welches den genannten Vorteil zunichte macht. Der extrem hohe Dampfdruck des Pniktids sorgt dafür, daß sich nach einer Verdampfungsdauer von nur 2 h eine 1 mm dicke Antimonschicht am Deckel bildet, die zu einer stetigen Reduktion des Öffnungsdurchmessers führt und einen Eingriff nach vier bis fünf Aufdampfvorgängen notwendig macht. Umgehen läßt sich dieses Problem mit sogenannten Crackerzellen, die speziell zur Verdampfung von Pniktiden oder Chalcogeniden eingesetzt werden. Ein zusätzlich an der Zellöffnung befindliches, separat regelbares Heizsystem verhindert die Kondensation des Verdampfungsgutes und kann

1. PRÄPARATION

zum Aufbrechen des molekularen Strahles verwendet werden. Durch die Wahl des Heizmaterials sowie der Cracktemperatur kann die Strahlzusammensetzung gezielt moduliert werden, so daß sich auf diese Weise Rate und Molekülverhältnis getrennt voneinander einstellen lassen [Her89].

Materialien mit sehr niedrigem Dampfdruck werden meist mit Elektronenstrahlverdampfern evaporiert. Hier wird dem zu verdampfenden Material direkt Energie durch einen auftreffenden Elektronenstrahl zugeführt, was zur Folge hat, daß nur ein sehr kleines Volumen erwärmt wird und der wassergekühlte Tiegel kalt bleibt. Dies minimiert mögliche chemische Reaktionen zwischen Tiegel und Verdampfungsgut und bietet die größtmögliche Reinheit, da nur der eigentliche Evaporant erhitzt wird. Das eingeschränkte Tiegelvolumen und die aufwendige Steuerung schränken den Einsatz jedoch etwas ein.

Zur Verdampfung von Cer wurde im vorliegenden Projekt auf einen Elektronenstoßverdampfer zurückgegriffen. Der Aufbau besteht im wesentlichen aus einem auf hohem Potential (~ 1 kV) liegenden Tiegel, um den ein Filament ringförmig angeordnet ist. Die Heizleistung bestimmt sich aus dem Emissionsstrom des Filaments und der angelegten Hochspannung, die die kinetische Energie der Elektronen festlegt. Die Verdampfungsrate kann über einen eingebauten Monitor verfolgt werden, der im wesentlichen aus einem Metallzylinder besteht, dessen Potential mit einem Elektrometer bestimmt wird. Der Strom der gegenüber Masse zum Ladungsausgleich fließt, ist ein gutes Maß für den verdampfenden Teilchenstrom. Da im Faradaycup nur ionisierte Teilchen gemessen werden können, ist die Meßgröße sehr stark von der Zusammensetzung des Dampfes abhängig und meist nur über kleinere Bereiche als direkt proportional zur Verdampfungsrate anzunehmen. Diese Anordnung begünstigt die Evaporation von Seltenerden, die einen hohen Ionisationswirkungsweschnitt aufweisen und somit einen vergleichsweise großen Ionenstrom liefern. Dem Vorteil der Variabilität und der Möglichkeit auch Stabmaterial zu verdampfen, steht ein sehr begrenztes Tiegelvolumen von max. 0.5 cm^3 gegenüber, was in unserem Fall ein Wiederbefüllen nach fünf bis acht Präparationsvorgängen notwendig machte.

Die Beeinträchtigung des Basisdruckes der Präparationskammer aufgrund der sehr kurzen Wartungszyklen läßt für zukünftige Projekte schon ein deutliches Verbesserungspotential in der Verwendung anderer Verdampfertypen erahnen.

Als ansprechendste Lösung erscheint eine Kombination aus einer Hochtemperaturreffusionszelle und einer Crackerzelle. Erstere wurde bereits von Dr. M. Huth in Eigenregie geplant und steht unmittelbar vor der Fertigstellung.

1.3 Die Prozeßführung

Ein isolierendes einkristallines Substrat der Größe 5×5 bis $10 \times 10 \text{ mm}^2$ und einer Dicke von 0.5 bzw. 1.0 mm wird in organischen Lösungsmitteln im Ultraschallbad gereinigt und mittels Leitsilber auf dem Substrathalter befestigt. Nach einem vierstündigen Temperschnitt bei 1000°C wird die Schicht durch Koevaporation der beiden Konstituenten Cer und Antimon bei Substrattemperaturen von bis zu 950°C aufgebracht, wobei diese mit einem Pyrometer bestimmt und über die Heizleistung geregelt wird. Der Teilchenstrom kann während des Depositionsprozesses mit einem Flußmonitor (Ce) und einem Schwingquartz (Sb) separat kontrolliert werden. Der Basisdruck in der UHV-Kammer beträgt nach dem Ausheizen $1 \cdot 10^{-10} \text{ hPa}$ und steigt während der Deposition auf $5 \cdot 10^{-8} \text{ hPa}$ an. Für eine bekannte Aufwachsrate kann die Schichtdicke über die Depositionsdauer beliebig eingestellt werden. Bei Depositionsraten von ca. 3 nm/min und gewünschten Filmdicken von 10–60 nm dauert der Depositionsvorgang 3–15 min. Abschließend kann in der Transferkammer eine Schutzschicht aus Germanium oder Aluminium aufgedampft werden. Zur Präparation von Heterostrukturen, wie sie beispielsweise für die Untersuchung des Feldeffektes notwendig sind, besteht zudem die Möglichkeit, mit einer Schattenmaskentechnik alle Einzelschichten mit definierter Geometrie aufzubringen.

Die kristallographische Charakterisierung der Schichten wurde mittels Röntgendiffraktometrie vorgenommen, während zur Untersuchung der Morphologie ein optisches Lichtmikroskop, ein Rasterkraftmikroskop (*AFM*) und ein Rasterelektronenmikroskop (*SEM*) zur Verfügung standen.

In einem Exsikkator sind die auf diese Weise präparierten Schichten über mehrere Monate hinweg stabil. Bei direkter Berührung mit Luft steigt das Risiko der Oxidation stark an, so daß einige Proben schon während der Röntgenmessung degradierten und vollständig durchoxidierten.

1.3.1 Die Analyse der kristallinen Güte

Das wichtigste Mittel zur Untersuchung der kristallinen Struktur der präparierten Schichten liefert die Röntgendiffraktometrie. Die Methode beruht auf der kohärenten Überlagerung getreuter Röntgenstrahlung. Für Wellenzüge, die an unterschiedlichen Punkten gestreut wurden und deren Laufwegunterschied gerade ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge beträgt, kommt es zu einer konstruktiven Interferenz. Je größer die Anzahl der Streuzentren ist, die eine feste räumliche Korrelation aufweisen, desto größer wird der Streuquerschnitt für einen charakteristischen Streuvektor \vec{q} , der als Differenz der Wellenvektoren des einfallenden und des gestreuten Strahls definiert ist. Für ein gegebenes Streuvolumen ist die Streuintensität dann maximal, wenn alle Atome perfekt periodisch angeordnet sind und so einen Einkristall bilden. Das Maß der Abweichung läßt Rückschlüsse auf die kristalline Güte der Proben zu. Aus den Reflexlagen lassen sich unter geeigneten Meßgeometrien die Gitterkonstanten der erhaltenen Schichten bestimmen und in Verbindung mit den Intensitätsverhältnissen kann die vorliegende Kristallstruktur ermittelt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit standen zwei Geräte zur Röntgenstrukturuntersuchung zur Verfügung: ein Zweikreisdiffraktometer der Fa. Phillips (X'Pert-MPD), sowie eine Drehanode der Fa. Nonius in Verbindung mit einem Vierkreisgoniometer der Fa. Stoe. Zur vollständigen Erfassung aller möglichen Geometriebeziehungen zwischen Probe und Streuebene ist ein Vierkreisgoniometer notwendig. Bei einem Zweikreisgoniometer hingegen ist der Streuvektor immer senkrecht zur Filmebene orientiert und der Aussagebereich auf die Korrelation dieser Ebenen zueinander beschränkt.

Die schon angesprochene Bedingung für das Auftreten konstruktiver Interferenz wird durch die Bragg-Gleichung beschrieben:

$$2d \sin \theta = n\lambda. \quad (1.1)$$

Sie stellt eine Beziehung zwischen dem Winkel θ zwischen einfallendem Strahl und Probenoberfläche, der Beugungsordnung n und dem Netzebenenabstand d her. Als Parameter tritt hier noch die Wellenlänge λ der verwendeten Strahlung auf, die sich in unserem Fall aus der Überlagerung der Kupferlinien $K_{\alpha 1}$

($\lambda_1 = 0.1540562 \text{ nm}$) und $K_{\alpha 2}$ ($\lambda_2 = 0.154390 \text{ nm}$) ergibt, deren Intensitäten ein Verhältnis von 1 zu 0.478 aufweisen.

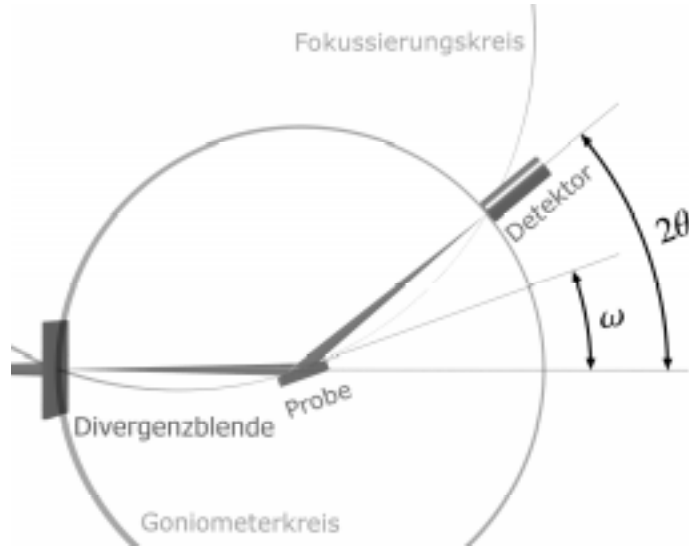


Abbildung 1.4: Darstellung der fokussierenden Anordnung der Bragg-Brentano-Geometrie.

Bei den Meßaufbauten bedient man sich des Fokussierungsprinzips nach Bragg und Brentano [Kle98]. Wie in Abbildung 1.4 skizziert, wird ein von einem Punkt auf einem Kreis ausgehender divergenter Strahl am Kreisbogen so reflektiert, daß er in einem zweiten Punkt auf dem Kreis fokussiert wird. Im vorliegenden Aufbau befindet sich die Probe tangential an diesem Fokussierungskreis am Ort der Reflexion, während sich Quelle und Detektor in den Schnittpunkten des Goniometerkreises mit ersterem befinden. Daraus ergibt sich eine fixe Beziehung der Winkel ω und $\frac{2\theta}{2}$, die den Winkel des einfallenden bzw. auslaufenden Strahls relativ zu den streuenden Netzebenen beschreiben.

Hierbei ist allerdings zu beachten, daß zwischen den jeweils äußeren Strahlbereichen die Bragg-Bedingung nur dann exakt eingehalten werden kann, wenn der Krümmungsradius der Probe dem Radius des Fokussierungskreises entspricht. Für perfekte Einkristalle würde somit nur der Bereich in unmittelbarer Umgebung der Rotationsachse zur Streuintensität beitragen, wohingegen bei realen Proben mit einer endlichen Mosaikbreite auch Kristallite außerhalb des Zentrums einen Beitrag liefern.

Vierkreisgoniometer bieten mit der Variation der Winkel χ und ϕ die zusätz-

liche Möglichkeit der Messung der Komponente des Streuvektors parallel zur Probenoberfläche. Der Winkel χ bezeichnet dabei den Winkel, den \vec{q} mit der Schichtnormalen einschließt, während ϕ die laterale Orientierung der Probe relativ zur Streuebene wiedergibt.

Bei den durchgeführten Messungen im Zweikreisdiffraktometer handelt es sich um Untersuchungen bei denen zum einen nur der Betrag von \vec{q} geändert ($\omega/2\theta$ -Scan), bzw. bei festem 2θ -Wert der Streuvektor auch in seiner Richtung leicht variiert wird (ω -Scan bzw. Rocking-Kurve). Der $\omega/2\theta$ -Scan liefert Informationen über alle Kristallite, die eine periodische Abfolge von Netzebenen senkrecht zur Substratebene aufweisen. Aus der Reflexlage läßt sich gemäß Gl. 1.1 direkt deren Abstand berechnen und aufbauend auf Simulationswerten (bspw. mit *PowderCell for Windows* von W. Kraus und G. Nolze (BAM Berlin)) unmittelbar die Struktur untersuchen, wobei jedoch keine eindeutigen Rückschlüsse auf die Ordnung in den Ebenen selbst gewonnen werden kann. Die Benutzung des Vierkreisgoniometers erlaubt eine detailliertere Untersuchung des reziproken Raumes mit der Variation von Betrag und Richtung des Streuvektors (\vec{q} - bzw. Ebenenscan), sowie der Inplane-Komponente in Relation zur Substratorientierung (ϕ -Scan).

Durch die endliche Dicke tritt ein zusätzlicher Effekt bei der Untersuchung dünner Schichten auf, der insbesondere bei der quantitativen Auswertung der Reflexe zu berücksichtigen ist. Für kleine Abweichungen aus der Bragg-Bedingung ist die Auslöschbedingung nur für Ebenen erfüllt, die einen sehr großen Abstand zueinander aufweisen. Ist das Streuvolumen jedoch begrenzt, so kommt es zu einer Verbreiterung der Linien, die auf mangelnde Auslöschung zurückzuführen ist und in der Debye-Scherrer-Formel abgeschätzt wird:

$$\text{FWHM} = \frac{0.9 \cdot \lambda}{D \cdot \cos \theta}. \quad (1.2)$$

Für eine typische Filmdicke von $D = 30 \text{ nm}$ bedeutet dies beispielsweise, daß die Halbwertsbreite des (222)-Reflexes ($\theta = 24.55^\circ$) einen Wert von 0.29° allein aufgrund dieses geometrischen Effektes nicht unterschreiten kann. Ein quantitativer Vergleich der Reflexbreiten von Volumen- und Schichtproben ist daher nur bedingt durchführbar.

1.3.2 Bestimmung der Schichtdicke

Die begrenzte Probendimension liefert darüber hinaus eine Möglichkeit der Messung der Schichtdicke, die erstmals von Kiessig 1931 angewendet wurde [Kie31]. Sie basiert auf der Tatsache, daß für sehr kurze Wellenlängen im Bereich 0.1 nm der Brechungsindex aller Elemente und Verbindungen nur unwesentlich kleiner als 1 ist und somit für sehr kleine Winkel Totalreflektion auftritt. Für Einstrahlwinkel die knapp oberhalb des kritischen Winkels der Totalreflektion liegen, kann Strahlung in den Film eindringen, an der Grenzfläche Schicht–Substrat reflektiert werden und schließlich nach dem Austreten aus der Schicht mit dem an der Oberfläche reflektierten Strahl interferieren. In Abhängigkeit von der Filmdicke D und der verwendeten Wellenlänge λ führt dies zum Auftreten von Interferenzmaxima bei den Winkeln [Mic86]:

$$\sin^2 \theta_n = \theta_c^2 + \left(\frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot D} \right)^2. \quad (1.3)$$

Die Filmdicke läßt sich entweder graphisch aus der Auftragung der Peakpositionen über dem Quadrat der Beugungsordnung bestimmen oder mit Hilfe des

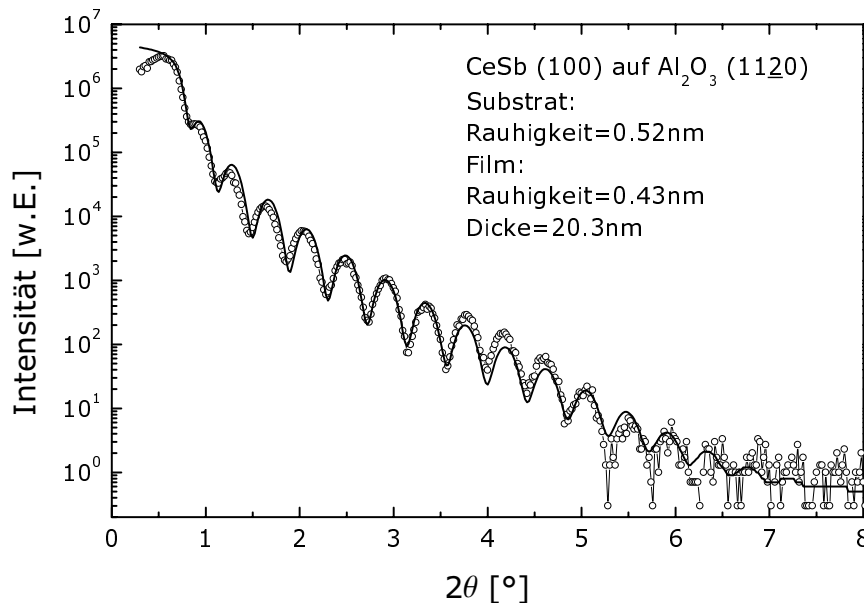


Abbildung 1.5: Reflektometrieaufnahme einer (100)–orientierten Schicht (○). Die Simulation läßt auf eine Schichtdicke von 20.3 nm schließen.

Programmes GIXA¹ fitten. Diese Software der Fa. Phillips erlaubt unter Verwendung der optischen Näherung die Simulation von Einzelschichten und Schichtfolgen und gibt Aufschluß über die Schichtdicken und Grenzflächenrauigkeiten. Die Rauigkeit des Interfaces σ_{rms} bestimmt dabei den exponentiellen Abfall der Streuintensität im Kleinwinkelbereich gemäß [Plo94]:

$$I \propto I_0 \frac{1}{q_z^2} \exp(-\sigma_{\text{rms}}^2 q_z^2). \quad (1.4)$$

Der Exponentialterm wird auch als statischer Debye–Waller–Faktor bezeichnet.

Ein Beispiel einer typischen Kleinwinkelaufnahme ist in Abbildung 1.5 zu sehen. Aus der Anpassung einer Simulation mit dem Programm GIXA an das gemessene Spektrum läßt sich eine Schichtdicke von 20.3 nm bestimmen. Die angewendete Prozedur ist insbesondere für die Bestimmung der Depositionsraten sowie zur Ermittlung volumensensitiver Größen aus den Transportmessungen von größter Relevanz.

Nach der Beschreibung des apparativen Aufbaus und der Darlegung der prinzipiellen Vorgehensweise soll nun in den beiden folgenden Kapiteln auf die strukturellen Eigenschaften der präparierten Schichten in Abhängigkeit der verwendeten Parameter eingegangen werden.

¹Glancing Incident X-Ray Analysis

2. Wachstum und Charakterisierung

Obwohl die Verbindungen aus der Reihe der Seltenerdpniktiden schon seit Mitte der sechziger Jahre präpariert und untersucht werden [Tsu65], findet sich in der Literatur kein Hinweis auf eine Präparation als dünne Schichten [Gas95]. Aus diesem Grund mußten alle wachstumsrelevanten Parameter erstmals bestimmt und optimiert werden. Diese sind: Substratwahl, -orientierung, -temperatur, Cer- und Antimonrate.

2.1 Die Substratwahl

Die Cermonopniktide kristallisieren in der Kochsalzstruktur (vgl. Abb. 2.1), d.h. sie sind kubisch flächenzentriert (*fcc*) mit 2-atomiger Basis, während die Verbindungen Ce_2X [Oya93] und Ce_4X_3 ($X = Bi, Sb$) [Och85] die komplexen tetragonalen Ti_2Bi - und Anti- Th_3P_4 -Strukturen aufweisen. Die in Frage kommenden Substrate müssen im Hinblick auf Oberflächensymmetrie und -zellgröße möglichst gut mit CeSb übereinstimmen, welches eine Gitterkonstante von 0.6422 nm aufweist [Hul75]. Desweiteren sollten die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Film und Substrat nicht zu unterschiedlich sein, um thermische Verspannungen zu minimieren, welche insbesondere beim Abkühlen von der Depositionstemperatur zur Raumtemperatur auftreten können. Die relevanten Substratmaterialien und Orientierungen für das Wachstum von (100)-orientierten Proben sind in Tabelle 2.1 zusammengestellt. Als Substrat mit der geringsten Fehlanpassung erweist sich dabei TiO_2 .

Trotz des relativ großen Misfits von fast 10% wurden Aufwuchsversuche von

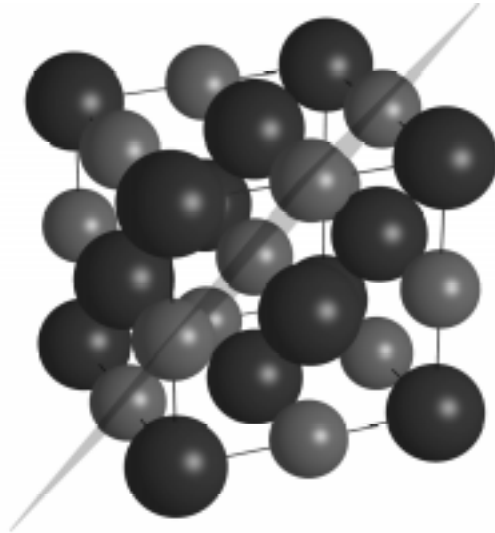


Abbildung 2.1: Die kristallographische Einheitszelle von CeSb ist die kubische Kochsalzstruktur mit einer Kantenlänge von 0.6422 nm. In dieser Blickrichtung ist deutlich zu erkennen, daß sich die $\{111\}$ -Ebenen jeweils nur aus Ce- (dunkel) oder Sb-Atomen zusammensetzen.

CeSb auf SrTiO₃ unternommen. Den Hintergrund bildete die mögliche Realisierung einer invertierten MISFET-Struktur auf Basis von Nb-dotiertem SrTiO₃. Dieses Prinzip geht auf J. Mannhart [Man91] zurück und wird zur Herstellung von Feldeffekttransistoren auf Basis von Hochtemperatursupraleitern verwendet [Bas99]. Hierbei ist das Substrat aufgrund der Dotierung leitend und kann als Gegenelektrode fungieren. Als Isolator kann SrTiO₃ aufgebracht werden, welches homoepitaktisch auf dem Substrat aufwächst und dem als Kanal aufgebrachten Toplayer als Wachstumsunterlage dient. Wie im oberen Teil der Abb. 2.2

Tabelle 2.1: Auflistung der für das (100)-Wachstum untersuchten Substrate.

Substrat	Orientierung	Symmetrie der Oberfläche	Gitterkonstante [nm]	Verhältnis CeSb/X	Misfit [%]
SrTiO ₃	(001)	4-zählig	0.3905	2:3	-8.8
TiO ₂	(001)	4-zählig	0.4594	1: $\sqrt{2}$	1.2
MgO	(001)	4-zählig	0.4203	2:3	-1.8
Al ₂ O ₃	(11 $\bar{2}$ 0)	2-zählig	0.8260 1.3040	4:3 2:1	3.85 1.6

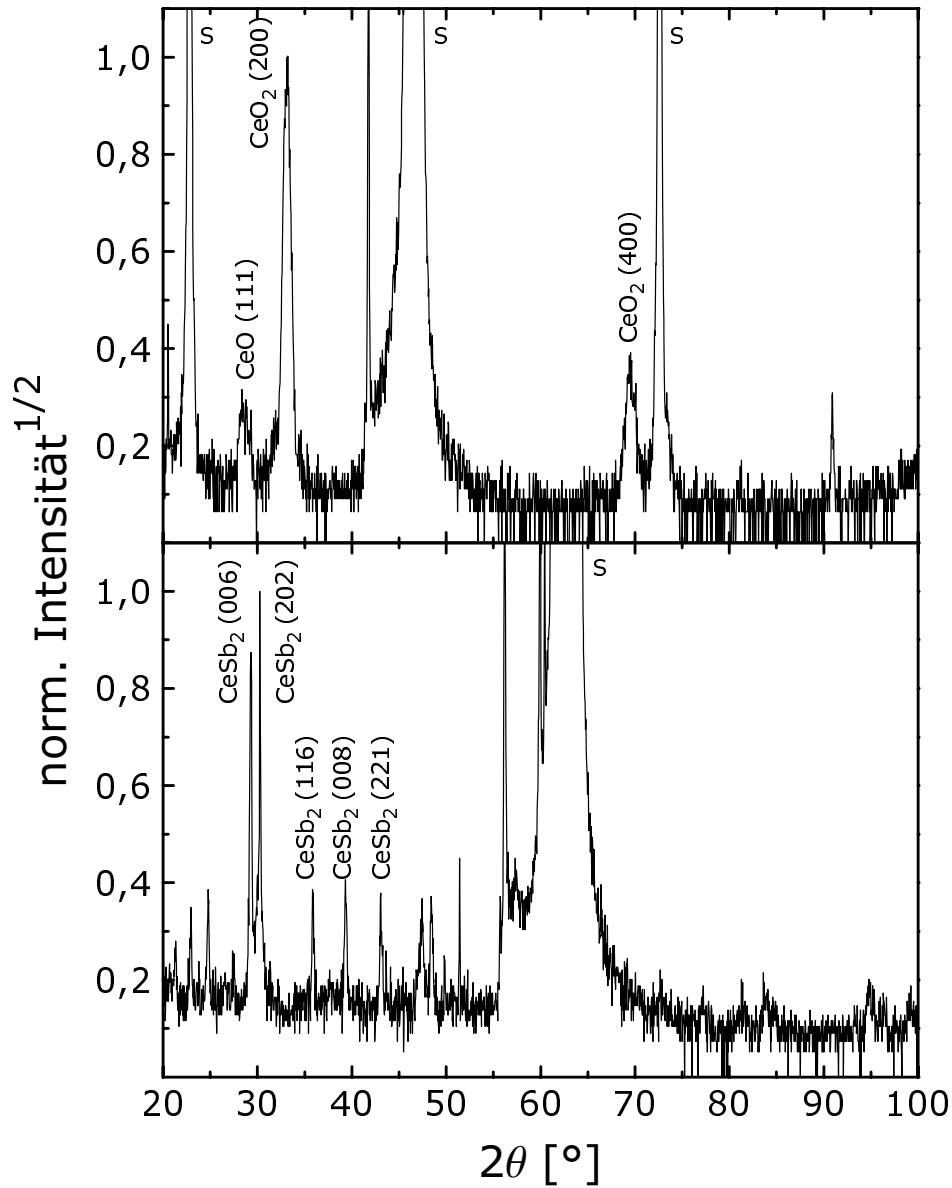


Abbildung 2.2: In typischen Röntgenspektren für Schichten auf SrTiO₃ (oben) und TiO₂ zeigt sich, daß sich für das erstgenannte Substrat lediglich die Oxidation des deponierten Cers nachweisen läßt, während bei der Verwendung von TiO₂ das Auftreten von polykristalinem CeSb₂ beobachtet wird.

beispielhaft dargestellt, zeigte sich jedoch, daß mit keinem der zugänglichen Parametersätze das Wachsen einer CeSb-Phase zu unterstützen ist.

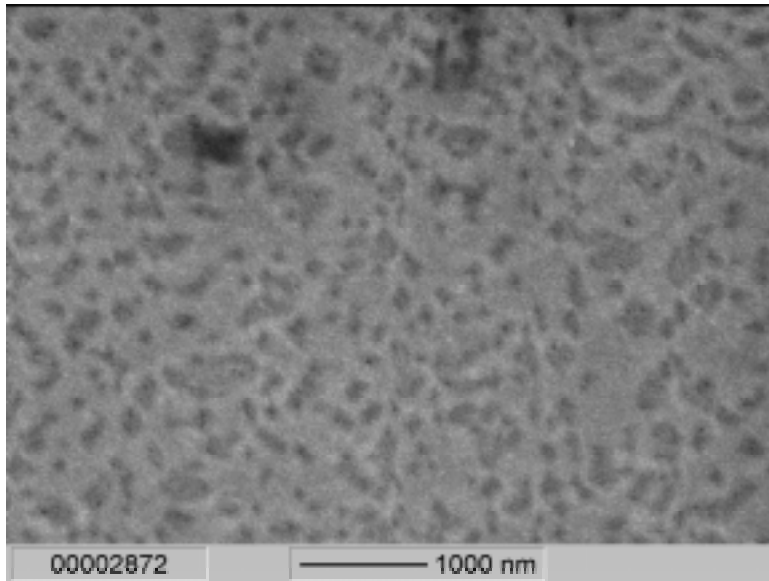


Abbildung 2.3: SEM-Aufnahme einer Schicht auf TiO₂. Im Rahmen der Auflösungsgrenze des EDX läßt sich kein Unterschied in der Zusammensetzung zwischen den hellen und den dunklen Bereichen erkennen.

Daß nicht nur geometrische Faktoren eine Rolle beim Filmwachstum spielen, zeigt sich bei der Verwendung von TiO₂ als Substratmaterial. Während Antimon von allen anderen verwendeten Substratmaterialien aufgrund seines sehr hohen Dampfdruckes bei Substrattemperaturen nur unwesentlich höher als Raumtemperatur sofort nach dem Auftreffen auf der Oberfläche wieder desorbiert, scheint der Haftkoeffizient auf dieser Verbindung stark erhöht. Neben dem Auftreten eines CeSb₂-Anteils im Röntgenspektrum (Abb. 2.2 unten), zeigt sich auch eine stark zerklüftete Oberfläche (siehe Abb. 2.3). Im Rahmen der Meßgenauigkeit konnte mittels energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) jedoch keine abweichende Zusammensetzung der hellen und dunklen Bereiche bestimmt werden.

Als unterstützend für das Wachstum von CeSb erweist sich MgO in der Orientierung (100). Wie in Abbildung 2.4 zu erkennen ist, können phasenreine Schichten der Orientierung (100) hergestellt werden. Unter geeigneter Variation der Parameter kann auch das Auftreten von (111)-orientierten Körnern erreicht werden. Eine detailliertere Untersuchung wurde durch das hygroskopische Verhalten

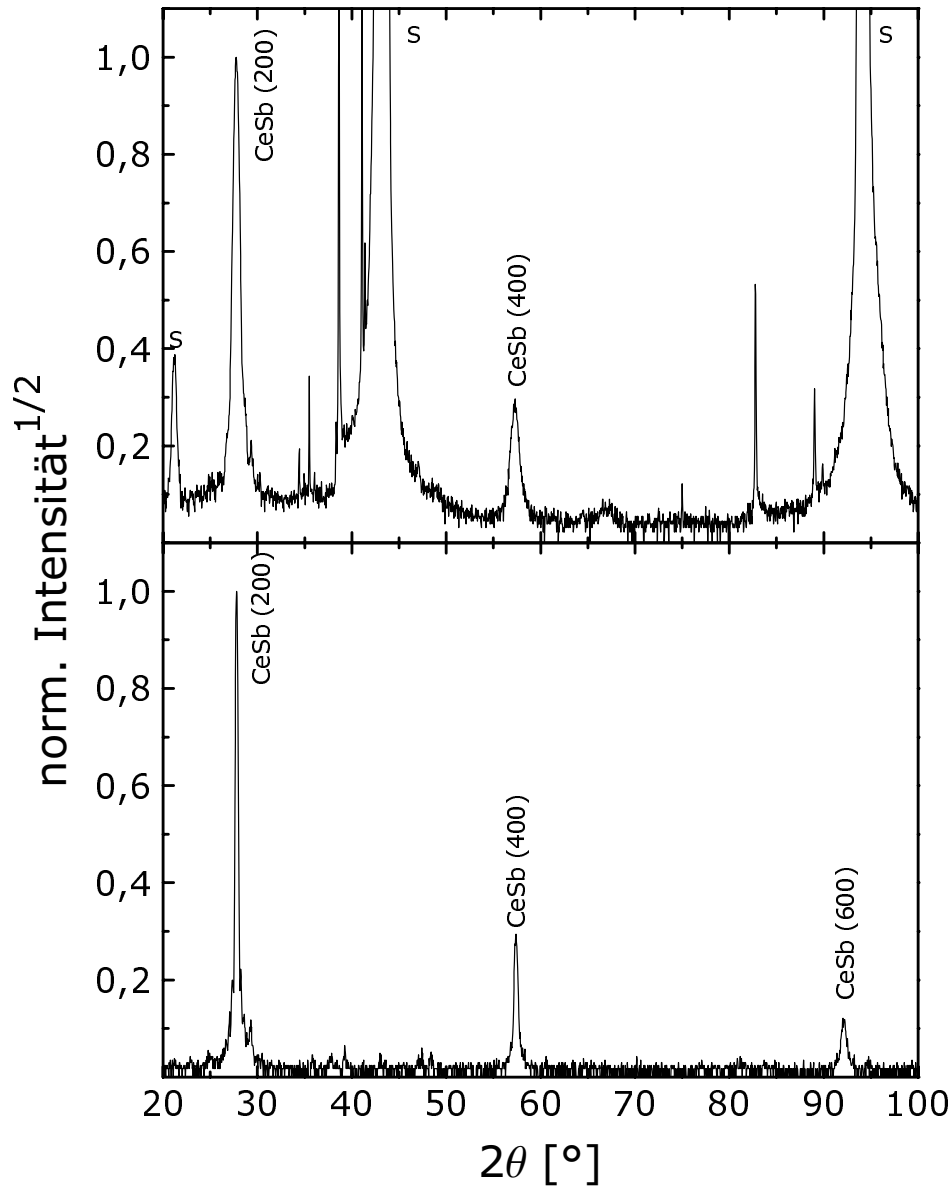


Abbildung 2.4: Sowohl auf MgO (100)– (oben) als auch auf Al₂O₃ (11 $\bar{2}$ 0)–Substraten ist es möglich, phasenreine Filme der Verbindung CeSb in der Orientierung (100) zu präparieren.

des Magnesiumoxids erschwert, welches eine Oberflächenbehandlung unmittelbar vor der Verwendung notwendig macht. Wie von P. Haibach gezeigt wurde, ist die

Oberfläche zudem sehr sensitiv auf das verwendete Polierverfahren, woraus sich völlig unterschiedliche Wachstumscharakteristiken ergeben können [Hai98].

Als bevorzugtes Substrat erwies sich Al_2O_3 in der Orientierung $(11\bar{2}0)$. In einem großen Parameterbereich erhält man das in Abbildung 2.4 dargestellte charakteristische Röntgenspektrum für (100) -orientierte Schichten ohne nachweisbaren Fremdphasenanteil. Diese Eigenschaft in Verbindung mit der großen chemischen Resistenz führte zu einer Konzentration der Wachstumsstudien auf Saphir. So wird bei der Darstellung der weiteren Untersuchungen eine Beschränkung auf die Verwendung von Al_2O_3 als Substratmaterial vorgenommen.

2.2 Wachstumseigenschaften

Bevor die erhaltenen experimentellen Ergebnisse vorgestellt werden, soll an dieser Stelle etwas genauer auf die Beziehung zwischen Schicht und Substrat eingegangen werden. Nach der Darlegung der relevanten Eigenschaften der verwendeten Saphir-Substrate wird eine kurze Einführung in bestehende Wachstumsmodelle gegeben, die sich im wesentlichen auf Ergebnisse beziehen, die bei der Präparation von III-V-Halbleiterverbindungen gewonnen wurden.

2.2.1 Substratbehandlung

Wegen seiner sehr geringen chemischen Reaktivität ist Saphir ein in vielen Bereichen verwendetes Substratmaterial. Es kristallisiert in der Korundstruktur, die einen lagenartigen Aufbau mit einer sechszähligen Symmetrie der Sauerstoffatome in Richtung der $[0001]$ -Achse aufweist. Für die Präparation von CeSb sind zwei Orientierungen von besonderer Bedeutung. Zum einen ist dies die schon erwähnte $(11\bar{2}0)$ -Orientierung (a-Fläche), welche eine zweizählige Symmetrie aufweist, zum anderen die (0001) -Orientierung mit sechszähliger Oberflächensymmetrie (c-Fläche). Während letztere eindeutig das Wachstum der (111) -Orientierung von CeSb unterstützt, zeigt sich, daß die a-Fläche nicht nur eine geringe Fehlanpassung zur CeSb (100) -Orientierung besitzt, sondern auch eine Unterstützung der (111) -Phase bilden kann, wie in Graphik 2.5 verdeutlicht ist.

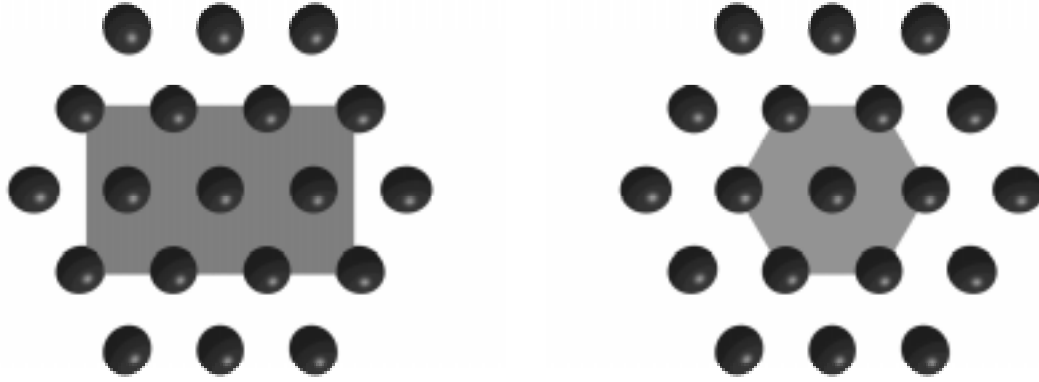


Abbildung 2.5: Wie in den beiden Graphiken deutlich wird, läßt sich die (111)-Orientierung von CeSb mit einer geringen Fehlanpassung sowohl auf der a-Fläche (links) als auch auf der c-Fläche realisieren.

Die Gitterfehlanpassung, die sich bestimmen läßt über:

$$m = \frac{a_{\text{CeSb}} - a_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{a_{\text{CeSb}}}, \quad (2.1)$$

beträgt für die genannten Fälle:

Film	Substrat	Misfit [%]
CeSb (100)	auf Al ₂ O ₃ (11 $\bar{2}$ 0):	3.9 [$\bar{1}$ 230] 1.6 [0001]
CeSb (111)	auf Al ₂ O ₃ (11 $\bar{2}$ 0):	9.0 [$\bar{1}$ 230] 17.0 [0001]
CeSb (111)	auf Al ₂ O ₃ (0001):	-5.1 [1000]

Die beste Anpassung läßt sich somit bei der Deposition von CeSb in der Orientierung (100) auf Saphir (11 $\bar{2}$ 0) erreichen.

Untersuchungen von Yoshimoto *et al.* zeigen, daß ein Tempern von Saphir verschiedener Orientierung vorzugsweise in Sauerstoff bzw. Luft zu einer Verbesserung der Oberfläche führt [Yos95]. Die polierten Substrate wurden dabei an Luft für eine Stunde bei Temperaturen von 1000 bis 1400°C geheizt. AFM-Aufnahmen zeigen eine zunehmende Bildung von Stufenkanten, was auf die Reduktion der Oberflächenenergie zurückzuführen ist und auf einer Migration der obersten Atome hin zu den Stufenkanten beruht. Die so erhaltenen, auf den Terrassen atomar glatten Oberflächen erwiesen sich auch nach dem Abkühlen als äußerst stabil.

2. WACHSTUM UND CHARAKTERISIERUNG

Um die Relevanz für unseren Anwendungsbereich zu untersuchen, wurde sowohl ein Substrat der Orientierung $(11\bar{2}0)$ als auch (0001) für mehrere Stunden im Vakuum bei 1000°C getempert. Vor dem Aufheizen, sowie nach 1 h und nach 4 h, wurde mittels RHEED die Oberflächenstruktur untersucht. In der Abbildung 2.6 sind die Aufnahmen für die beiden Substrate zu Beginn und nach einer vierstündigen Temperdauer gezeigt.

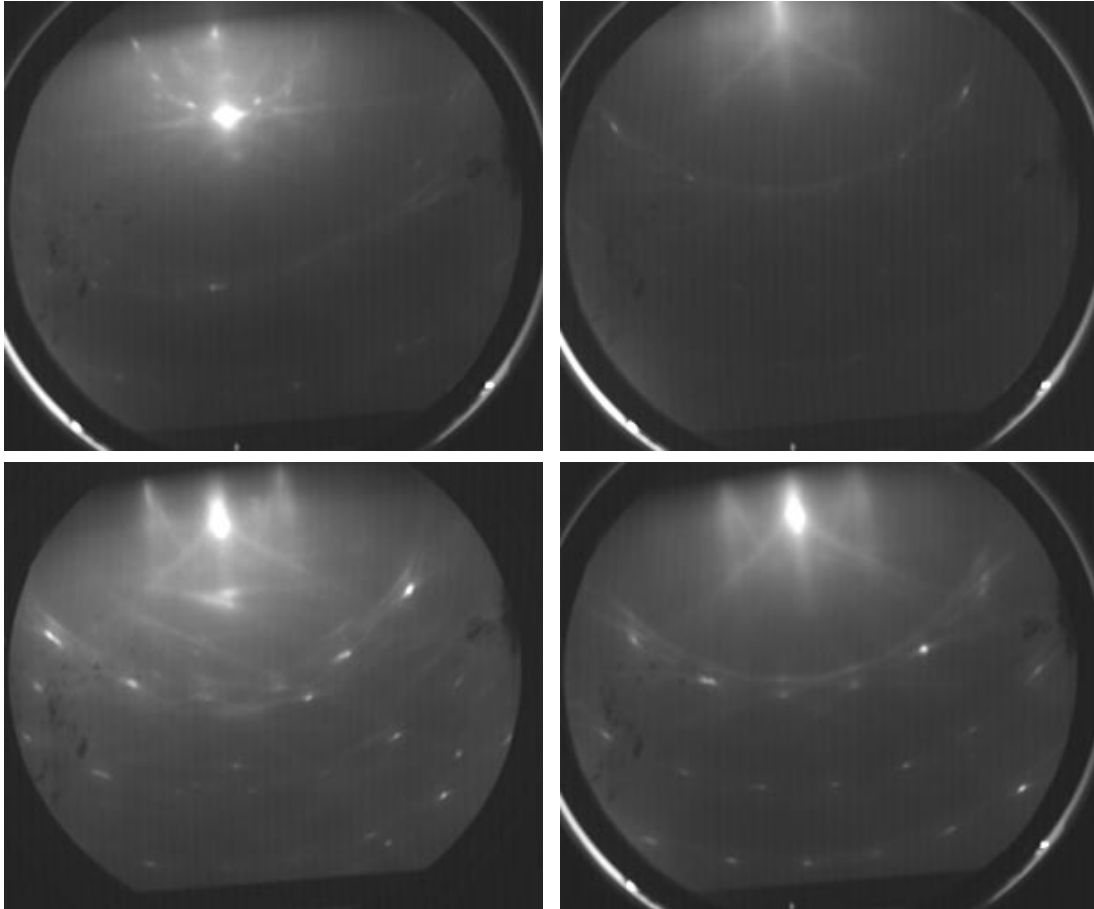


Abbildung 2.6: Eine RHEED-Analyse vor (oben) und nach einem vierstündigen Tempereschritt in Vakuum bei 1000°C zeigen eine deutliche Verbesserung der Oberflächengüte sowohl für die Substratorientierung $(11\bar{2}0)$ (links) als auch (0001) .

In einem typischen RHEED-Experiment wird die Streuung hochenergetischer Elektronen mit Elektronenenergien im Bereich von 10 keV unter streifendem Einfall (Einfallswinkel $\sim 1^\circ$) durchgeführt. Die Eindringtiefe liegt dabei unter 1 nm, so daß das Verfahren nur sensitiv für die Struktur der Oberfläche ist. Für die

Bragg–Streuung erhält man einen Übergang von reziproken Gitterpunkten für den dreidimensionalen Fall zu Gitterstäben für die Streuung an einer unendlich ausgedehnten ebenen Struktur. In der Ewald–Konstruktion für die elastische Streuung schneidet die Ewald–Kugel die Stäbe und es ergeben sich punktförmige Reflexe, die auf einem Kreisbogen angeordnet sind und ihrerseits die unterschiedlichen Laue–Ordnungen definieren. Während die Symmetrie und die Gitterparameter der Oberfläche die Lage der Punkte festlegen, können aus den Abweichungen von der idealen Punktform Rückschlüsse auf die reale Oberflächenstruktur gewonnen werden. Nur für Oberflächen, die auf der Längenskala der Kohärenzlänge sauber und atomar glatt sind, ergibt sich ein kreisförmig angeordnetes Punktmuster. Die Streuung an Ausscheidungen oder großen Inseln sorgt durch den Übergang zum dreidimensionalen Streuprozeß ebenfalls für das Auftreten von Punktreflexen, die jedoch nicht mehr kreisförmig angeordnet sind. Oberflächen, die verkippete Anteile aufweisen, deren Winkel kleiner als die Bragg–Winkel sind, erzeugen aufgrund der Minimierung der kohärent streuenden Bereiche und der damit verbundenen Aufweitung der Gitterstäbe eine Verzerrung zur Streifenform. Unsaubere und ungeordnete Oberflächen führen zu einem diffusen Bild mit einem großen Rauschbeitrag (zur Übersicht siehe z.B. [Yagi93]).

Während in den Aufnahmen für die unbehandelten Substrate (Abb. 2.6 oben) die erste Laueordnung nur sehr schwach angedeutet ist, erkennt man auf den Bildern, die nach dem Temperschnitt aufgenommen wurden, daß die Reflexe sehr viel deutlicher auftreten und selbst noch die dritte Beugungsordnung zu erkennen ist. Es läßt sich also eindeutig feststellen, daß eine Verbesserung der Oberflächenqualität von Saphir–Substraten nicht nur beim Tempern an Luft, sondern auch durch einen Temperschnitt bei 1000°C im UHV für 4 h erzielt werden kann. Wie später noch gezeigt werden soll, hat dieser Schritt auch direkte Auswirkungen auf das Filmwachstum. Nur bei Filmen auf getemperten Substraten tritt in der Rockingkurve ein zusätzlicher schmaler Anteil mit einer auflösungsbegrenzten Halbwertsbreite von 0.05° auf. Das Auftreten dieser langreichweitigen räumlichen Kohärenz erfordert offensichtlich eine erhöhte Oberflächengüte.

2.2.2 Der Wachstumsprozeß in der MBE

Vor der näheren Betrachtung der Aufwuchsprozesse von CeSb auf Saphir-Substraten sollen ein paar allgemeine Aussagen über den Wachstumsprozeß im Rahmen der Methode der Molekularstrahlepitaxie getätigt werden, wobei im wesentlichen den Ausführungen in Referenz [Her89] gefolgt wird.

Kristallwachstum ist, per definitionem, ein dynamischer Prozeß, so daß neben thermodynamischen Betrachtungen, die das Verhalten des Systems im Gleichgewicht beschreiben, auch die Kinetik des Prozesses eine wichtige Rolle spielt. Letztere bestimmt die Tendenz des Systems, das Gleichgewicht zu erreichen.

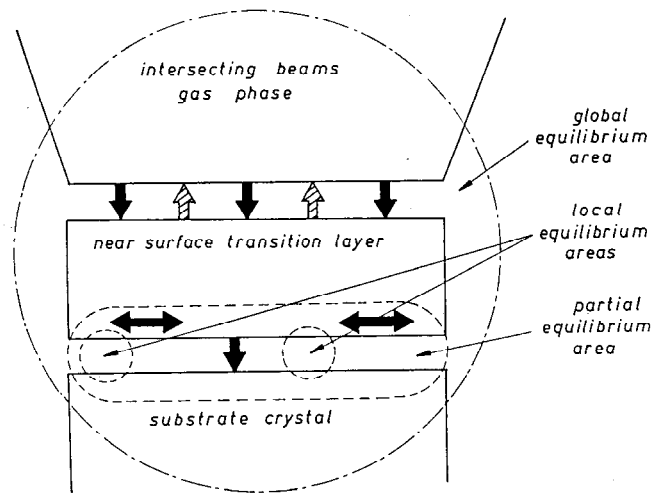


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Gleichgewichtsbereiche während des Wachstumsprozesses in einer MBE nach [Mad83].

Wie in Abb. 2.7 skizziert, lassen sich in einem MBE-Wachstumssystem drei unterschiedliche Gleichgewichtsprozesse unterscheiden. Erstens, das Gesamtgleichgewichtssystem (*global equilibrium area*), welches sowohl das Substrat, den aufwachsenden Film, als auch die Gasphase umfaßt. Zweitens, das partielle Gleichgewicht (*partial equilibrium area*), das nur den Gesamtbereich des aufwachsenden Films und das Substrat umfaßt und drittens, das lokale Gleichgewicht, welches sich auf begrenzte Bereiche des Systems Film-Substrat (*local equilibrium area*) beschränkt.

Es ist offensichtlich, daß eine treibende Kraft existieren muß, welche für die

Anbindung der Teilchen aus der Gasphase an die feste Oberfläche sorgt und die Rate der wieder desorbierenden Teilchen überkompensiert. Dies kann nur geschehen, wenn eine definierte Abweichung vom globalen Gleichgewicht vorliegt. Die Filmqualität, die sich im wesentlichen aus der strukturellen Perfektion ergibt, ist nun entscheidend davon abhängig, inwieweit das partielle, zumindest aber das lokale Gleichgewicht, auf einer für das System relevanten Zeitskala realisiert werden kann. Betrachtet man nur den schon kondensierten Anteil des Systems, d.h. den Bereich des partiellen Gleichgewichtes genauer, so läßt sich dieser noch weiter unterteilen. Adsorbiert ein Molekül auf der Oberfläche, so kommt es erst zu Dissoziationsreaktionen bevor eine Ausrichtung der Atomsorten zum Aufbau der kristallinen Ordnung führt. Hierbei ist zu bemerken, daß die Atome für eine definierte Zeit in der Oberflächenschicht verweilen bevor sie in die wachsende Schicht eingebaut werden. In dieser Zeit, die unter typischen MBE-Wachstumsbedingungen für GaAs etwa 1 Sekunde beträgt, finden etwa 10^6 Platzwechsel dieses Teilchens statt [Hec83]. Unmittelbar beim Einbau in den Kristall wird dessen Kinetik extrem gedämpft, was eine notwendige Bedingung zum dauerhaften Gitteraufbau darstellt, da ansonsten die Ordnung durch Interdiffusion sofort wieder zerstört werden würde.

Der Near-Surface Transition Layer ist somit für das Kristallwachstum von entscheidender Bedeutung. Er bildet den Übergangsbereich zwischen der kristallinen Phase und der Gasphase. Während die kristalline Phase sowohl eine kurz- als auch eine langreichweitige Ordnung aufweist, besitzt die Gasphase nach dem Zusammentreffen der Molekularstrahlen keinerlei Ordnung. In dem genannten Zusammenhang ist auch einsichtig, daß neben der Geometrie der Substratoberfläche auch dessen chemische Eigenschaften von großer Bedeutung sind. Dies kann zu einer Auswirkung auf das Wachstum direkt haben, da bestimmte Plätze schneller besetzt werden als andere, es kann aber auch mittelbare Konsequenzen haben, da auch die Desorption von Verunreinigungen davon beeinflusst wird. In Halbleiterdünnschichten kann dieser Effekt zu einer drastischen Erhöhung der Leitfähigkeit bis hin zu einer Umkehr von Loch- zu Elektron-artigem Verhalten führen [Wang86].

2.3 Das Near–Surface Transition Layer–Konzept

Da, wie sich später zeigen wird, die Dissoziations– und Ordnungsvorgänge in der Übergangsschicht beim Wachstum von CeSb eine besondere Rolle spielen, sollen diese Zusammenhänge noch weiter ausgeführt und am Beispiel von GaAs näher erläutert werden. Die Existenz einer Übergangsschicht in unmittelbarer Nähe der Substratoberfläche rührt von der Wechselwirkung der Oberfläche mit den ankommenden Teilchen des Molekülstrahles her. Die nahenden Teilchen sehen die Oberfläche nicht als neutrale Halbebene, sondern als Körper mit einer definierten Ladungsverteilung, die wiederum orts– und abstandsabhängige Wechselwirkungen hervorruft. Diese sind von der jeweiligen Oberflächen–Teilchen–Beziehung abhängig und in den meisten Fällen nur sehr schwer exakt zu bestimmen. Sie spiegeln die Geometrie wieder und sind in großem Maße für die charakteristischen Prozesse im Übergangslayer verantwortlich.

2.3.1 Physikalische und Chemische Adsorption

Die Oberflächenadsorption als Zustand eines Teilchens, das in der oberflächennahen Region verweilt und mit dem Substrat wechselwirkt, läßt sich thermodynamisch mit der Adsorptionswärme beschreiben. Diese ist über die Enthalpie definiert:

$$\Delta H = \Delta E + P(V_g - V_s), \quad (2.2)$$

wobei ΔE die Änderung der inneren Energie des Systems *Gasteilchen – adsorbierte Teilchen* und der zweite Term die Arbeit ausdrückt, die mit dem Adsorptionsprozeß verbunden ist: P ist der Druck in der Gasphase und V_g und V_s sind die Volumina pro Teilchen in der Gasphase respektive der adsorbierten Phase. Es lassen sich zwei Arten der Adsorption aufführen, welche anhand des Betrages der Adsorptionswärme unterschieden werden können: die physikalische (*Physisorption*) und die chemische Adsorption (*Chemisorption*). Da für den Fall der Physisorption die Teilchen–Oberfläche–Wechselwirkung schwächer ist als für die Chemisorption, ist der Wert der Adsorptionswärme ΔH_p kleiner als ΔH_c . Typische Werte liegen im Bereich $\Delta H_p \leq 25 \text{ kJ/Mol} = 0.26 \text{ eV/Teilchen}$ und $25 \text{ kJ/Mol} \leq \Delta H_c \leq 10^2 - 10^3 \text{ kJ/Mol}$ bzw. $0.26 \text{ eV/Teilchen} \leq \Delta H_c \leq 1 - 10 \text{ eV/Teilchen}$

[Atk78]. Wie schon erwähnt, wird die Art der Bindung durch die Wechselwirkung der Teilchen mit der Oberfläche bestimmt. Erfährt das ankommende Teilchen nur eine Polarisierung ohne jedoch seine Identität zu verlieren, so ist es Van der Waals-gebunden und man spricht von Physisorption. Eine Veränderung z.B. der Elektronenkonfiguration des Teilchens führt zum Auftreten einer chemischen Bindung (ionisch, kovalent etc.) und es handelt sich um Chemisorption. Die beiden Bindungsarten sind additiv, d.h. die Van der Waals-Bindung kann unter Umständen auch im Falle der Chemisorption einen signifikanten Beitrag zur Gesamtbindungsenergie aufbringen. Die Physisorption ist im wesentlichen durch den Adsorbaten bestimmt. Sie zeigt nur eine sehr geringe Abhängigkeit von der Orientierung der Substratoberfläche. Die chemischen Bindungen hingegen weisen eine starke Abhängigkeit von der Substratorientierung auf.

2.3.2 Modell für das Wachstum von III-V-Verbindungen

Die Bedeutung des geschilderten Zusammenhanges zeigt sich bei Untersuchungen zum Wachstum von Verbindungen aus Elementen der III. und der V. Hauptgruppe des Periodensystems. Diese Systeme sind aufgrund ihres halbleitenden Verhaltens von sehr großem technischem Interesse, da der Bandabstand je nach Zusammensetzung variiert und durch gezielte Kombinationen gemäß $\text{III}_x\text{III}'_{1-x}\text{V}_y\text{V}'_{1-y}$ zwischen den jeweiligen Grenzbereichen eingestellt werden kann. Als Extremalwerte ergeben sich für den Bandabstand 0.17 eV (InSb) und 2.26 eV (GaP) [Bac95], so daß die Wellenlänge entsprechender Leuchtdioden z.B. bis in den fernen Infrarotbereich hinein reichen kann [Osa94]. Mittels einer geschickten Anordnung von Heterostrukturen mit einer diskreten oder kontinuierlichen Veränderung des Bandabstandes können Laserdioden bzw. Wellenleiter realisiert werden.

Prominentester Vertreter und gleichzeitig das am besten untersuchte System dieser Verbindungsklasse ist GaAs. Schon sehr früh wurden erste Besonderheiten des Wachstums bei der Verwendung der Pniktidelemente deutlich [Fox75], die einen sehr hohen Dampfdruck aufweisen. Anders als die Elemente der III. Gruppe verdampfen die Pniktide nicht atomar sondern als Di- oder Tetramer, wobei das Verhältnis V_2/V_4 stark von den äußeren Bedingungen abhängt. Während für die Elemente wie Ga ein Haftkoeffizient von nahezu 1 angenommen werden kann,

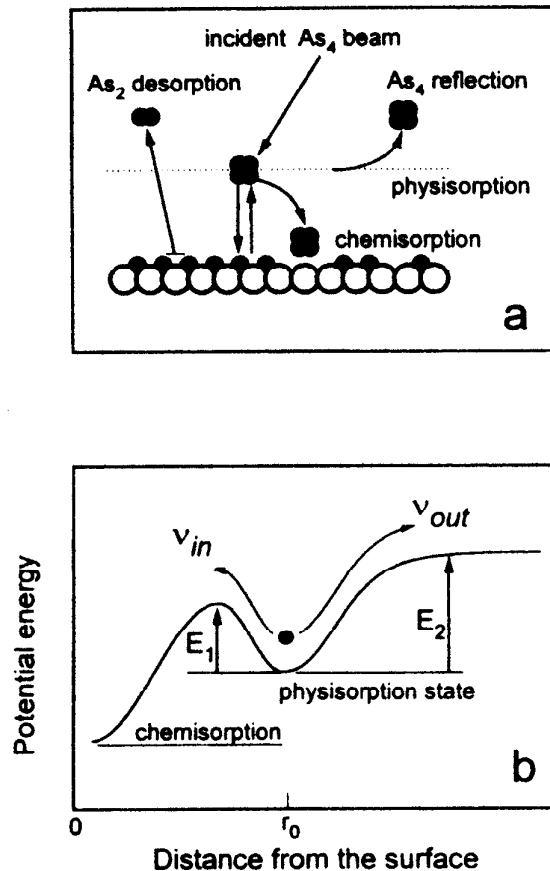


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des Adsorptionsprozesses für As_4 . Im oberen Teil sind die möglichen Adsorptionsverläufe skizziert. Im unteren Teil ist der Potentialverlauf angedeutet, den ein ankommendes tetrameres Molekül sieht. Die Koordinate r_0 bezeichnet das Potentialminimum und ν_{in} bzw. ν_{out} die Einlagerungs- und Verdampfungsfrequenzen, mit der die As_4 -Moleküle den Precursor-Zustand verlassen (aus [Kar95]).

ist dieser für die Arsenmoleküle As_2 und As_4 stark unterschiedlich und ebenfalls stark von den externen Parametern abhängig [Fox83].

Es muß nun die Frage nach prinzipiellen Unterschieden der Wechselwirkung der di- bzw. tetrameren Arsenmoleküle mit der Oberfläche beantwortet werden. Betrachtet man die Adsorption des tetrameren Arsen, so sind prinzipiell drei unterschiedliche Szenarien vorstellbar. Allen gemein ist, daß die Moleküle beim Auftreffen auf die Oberfläche zuerst physisorbieren. Sie können dann entweder unmittelbar wieder desorbieren und zum reflektierten As_4 -Strahl beitragen oder sie

chemisorbieren auf der Oberfläche. Dies kann nun ebenfalls wieder auf verschiedenen Wegen geschehen. Zum einen kann das Molekül in zwei Dimere dissoziieren, wobei ein Anteil an der Oberfläche chemisorbiert wird und der zweite Teil als As_2 -Molekül wieder desorbiert. Damit dieser Effekt auftreten kann, müssen zwei benachbarte Ga-Atome ungebunden sein, so daß der Haftkoeffizient für diesen Prozeß vom Quadrat des Koeffizienten der relativen Bedeckung für ungebundene Ga-Plätze abhängt (θ_v^2). Der reflektierte Strahl setzt sich somit sowohl aus As_2 als auch aus As_4 zusammen.

Die zweite Möglichkeit beinhaltet, daß im Anschluß an die Physisorption das zweite Dimer nicht sofort wieder desorbiert, sondern sich auf der Oberfläche bewegen kann bis es eine mögliche Stelle zur Chemisorption, d.h. zwei benachbarte ungebundene Ga-Atome, gefunden hat. Voraussetzung hierfür ist jedoch, daß die Verweildauer auf der Oberfläche groß genug ist, um zu diesem Platz zu gelangen. In diesem Fall ist die Chemisorptionsrate ebenfalls proportional zu θ_v^2 , wobei der reflektierte Strahl ausschließlich von As_4 -Molekülen gebildet wird.

Denkbar ist auch, daß die Moleküle direkt vollständig chemisorbieren. Hierfür ist jedoch notwendig, daß 4 freie Adsorptionsplätze vorhanden sind, so daß die Chemisorptionsrate in vierter Ordnung (θ_v^4) vom Besetzungsgrad der Ga-Plätze abhängt. Auch in diesem Fall sind nur As_4 -Moleküle im reflektierenden Strahl vorzufinden.

Analysen mit der Technik der modulated-beam mass spectroscopy (*MBMS*) haben jedoch ergeben, daß sich das erste Szenario ausschließen läßt [Kar95], so daß das in Abbildung 2.8 gezeichnete Modell entsteht. Im Gegensatz zu dem Verhalten des tetrameren Moleküls gibt es für As_2 keine experimentellen Anzeichen für die Realisierung des Physisorptions-Precursors, d.h. die Atome werden direkt in die Oberfläche eingebaut ohne vorhergehende Thermalisierung. Neben der Massendifferenz ist wohl der Unterschied in der Anzahl der mechanischen Freiheitsgrade für die unterschiedlichen Thermalisierungszeiten verantwortlich. Dieses deutet darauf hin, daß die Modellvorstellungen auch für andere molekular verdampfende Pniktide, wie z.B. Antimon gelten sollten.

Wie in Abb. 2.9 verdeutlicht, besitzen die Haftkoeffizienten sowohl für As_2 als auch für As_4 einen sehr große Abhängigkeit von der Auftreffrate des Ga. Die schon angesprochene Abhängigkeit zweiten bzw. vierten Grades des Koeffizien-

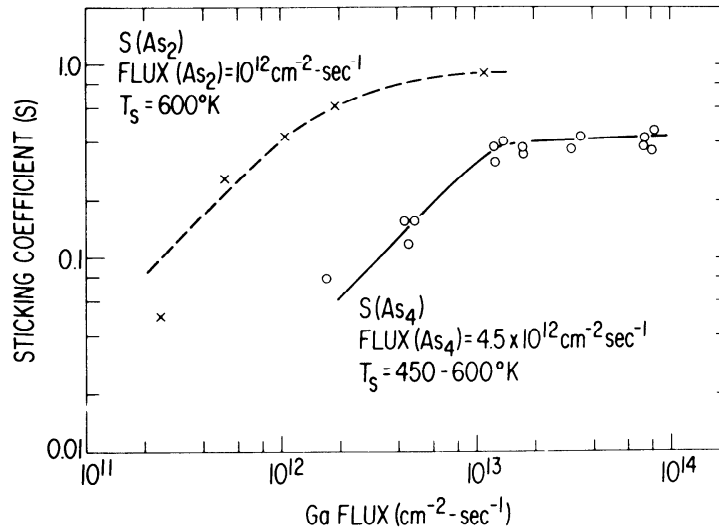


Abbildung 2.9: Messung der Haftkoeffizienten für As_2 und As_4 in Abhängigkeit des Ga-Flusses. Mit einem Massenspektrometer wird dabei das Desorptionsspektrum gemessen, wobei der Einfallmolekülstrahl moduliert wird (aus [Fox75]).

ten der relativen Bedeckung für ungebundene Ga-Atome spiegelt einen direkten Zusammenhang zur Ga-Rate wieder, denn je höher die Rate desto mehr ungebundene Bindungspartner sind vorhanden und desto größer ist die Adsorptionsrate der As_4 -Moleküle. Für die Experimente bedeutet dies, daß die Teilchenrate so hoch wie möglich gewählt werden sollte, wobei allerdings zu beachten ist, daß die Ordnung der Teilchen zu einem Kristallgitter nur mit einer endlichen Geschwindigkeit vollzogen werden kann. Dies gibt einen optimalen Bereich vor, oberhalb dessen die Kristallqualität stark abnimmt. Für sehr hohe Substrattemperaturen ($\sim 700^\circ\text{C}$) wächst der Einfluß der Desorption von As_2 . Diese kann dazu führen, daß sich bei ungenügendem Nachschub an Arsen eine Ga-stabilisierte Struktur an der Oberfläche ausbildet. Wird As_4 auf diese Weise der Oberfläche entzogen, kann es durch Dissoziation von ankommendem As_2 oder As_4 ersetzt werden, wobei jedoch vorausgesetzt werden muß, daß die Auftreffrate die Desorptionsrate des As_2 übersteigt. Das Ratenverhältnis von I_{As_4} zu I_{Ga} , welches notwendig ist, um eine gewünschte Oberflächenstruktur zu erreichen, ist somit abhängig von der Substrattemperatur und der Absolutrate der Flüsse. Die Rate für das Wachstum

von GaAs-Schichten hingegen ist allein eine Funktion der Flußdichte des auf das Substrat auftreffenden Ga-Strahls. Diese Überlegung impliziert, daß die Gallium-Atome fast vollständig in den wachsenden Film eingebaut werden, daß heißt der Haftkoeffizient ist sehr nahe an eins.

Auf die Frage, ob dieses Wachstumsmodell neben einer großen Zahl von III-V-Verbindungen auch auf die Bildung von CeSb-Dünnschichten angewendet werden kann, soll im folgenden noch näher eingegangen werden.

2.4 Experimentelle Ergebnisse

Für die folgenden Untersuchungen wurde sowohl das Substratmaterial (Al_2O_3) als auch die Cerrate beibehalten. Im Rahmen des zugänglichen und regelbaren Parameterbereiches bei der Verdampfung von Cer konnte keine Abhängigkeit der Wachstumseigenschaften von der Cerrate beobachtet werden. Die Verdampferleistung wurde dabei mit 100 Watt in einem mittleren Bereich gewählt. Als wesentliche Parameter für das erhaltene Schichtwachstum ergeben sich somit die Substrat- und die Verdampfer Temperatur der Antimon-Effusionszelle, sowie die Orientierung des Substrates. Das binäre Phasendiagramm von Ce:Sb (Abbildung 2.10) zeigt, daß die 1:1-Phase die einzige kongruent schmelzende Linienverbindung ist und den höchsten Schmelzpunkt besitzt. Dies bedeutet, daß sich schon knapp oberhalb des Schmelzpunktes eine fcc-Nahordnung ausbildet, die bei einem atomaren Mischungsverhältnis von 1:1 zur alleinigen Ausbildung von CeSb führt.

2.4.1 Einfluß der Substrattemperatur

Da der Haftkoeffizient von Antimon nur für Substrattemperaturen nahe und unterhalb von Raumtemperatur merklich von Null verschieden ist, wurden auch Präparationsversuche auf ungeheizten Substraten unternommen, doch konnte keine CeSb-Phasenbildung nachgewiesen werden. Erst für Temperaturen größer als 300°C treten Reflexe im Röntgenspektrum auf, die auf die Bildung einer CeSb-Phase schließen lassen. Wie in Abbildung 2.11 angedeutet, resultiert eine sukzessive Anhebung der Temperatur in einer stetigen Intensitätserhöhung und somit

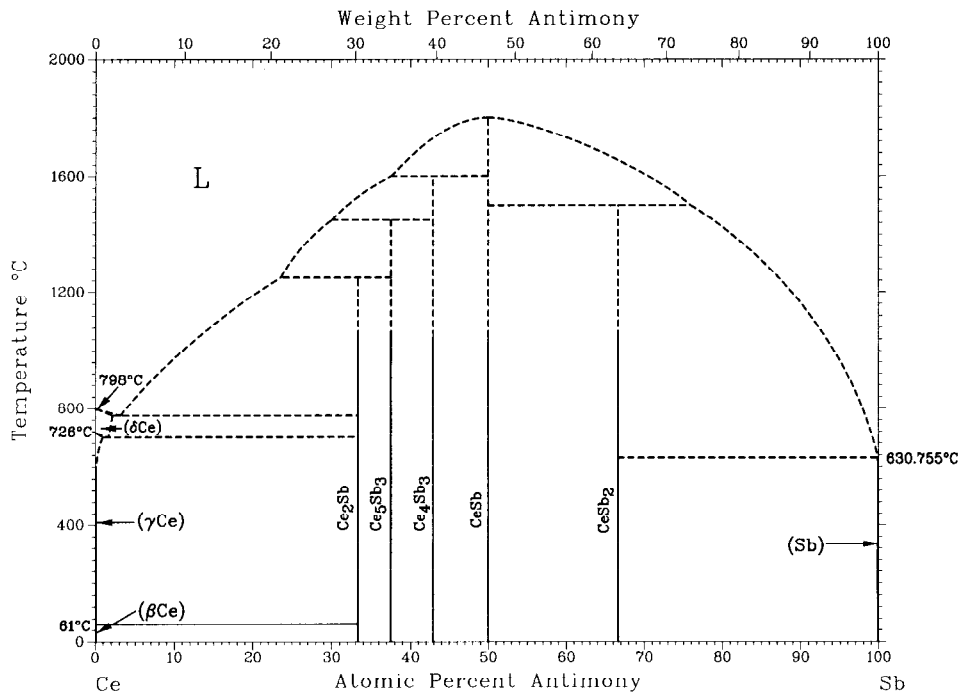


Abbildung 2.10: Binäres Phasendiagramm von $Ce_{1-x}Sb_x$, aus [Mas96].

in einer Erhöhung des kristallinen Anteils. Neben der Vergrößerung des streuenden Volumens zeigt auch das Auftreten von Reflexen höherer Ordnungen eine Zunahme der räumliche Kohärenz der wachsenden Kristallite.

Anders als bei Filmen vergleichbarer Systeme, wie z.B. InSb [Omi94], YbAs [Ric88] oder auch ErAs [Pal88], bei denen die optimale Aufwachstemperatur für epitaktisches Wachstum bei 200, 550 und 450°C liegt, ist für CeSb eine stetige Verbesserung der Kristallinität mit steigender Substrattemperatur bis zu etwa 950°C zu beobachten. Da dieser obere Bereich für die ursprünglich konzipierte Heizung nicht zugänglich ist, wurde eine neue Heizung mit einem PBN-Heizelement konzipiert, welche in Kapitel 1.1 näher beschrieben ist. Die Halbwertsbreiten der Rockingkurven für die (200)-Reflexe als Maß für die Orientierung der $\{h00\}$ -Ebenen der verschiedenen Körner zueinander, zeigen eine deutliche Abnahme mit zunehmender Substrattemperatur bis zu einem Wert von etwa 1° bei der optimalen Substrattemperatur von 950°C. In Abbildung 2.12 ist dieser Zusammenhang angedeutet, wobei für Temperaturen größer als 950°C keine Phasenbildung mehr zu beobachten war. Bei geeigneter Vorbehandlung der Sub-

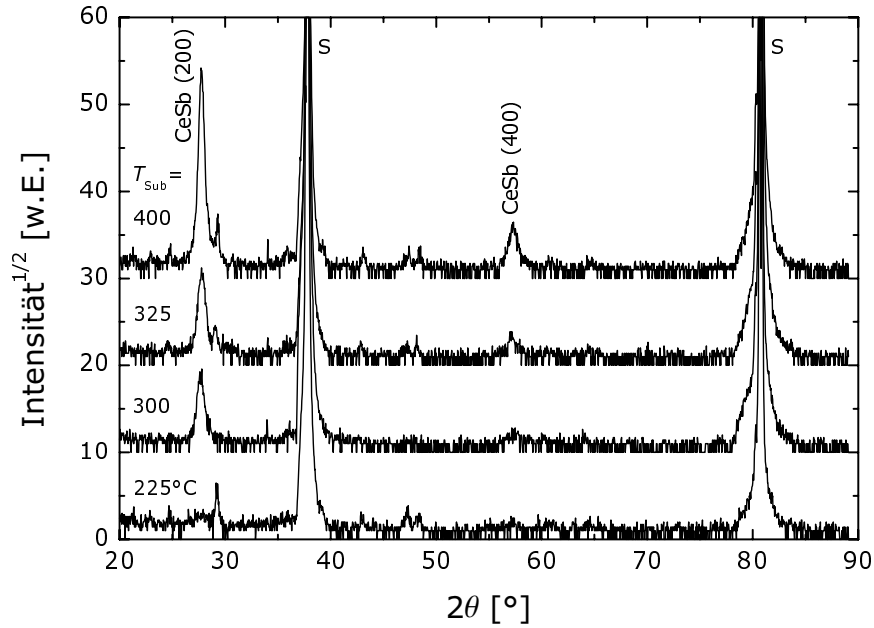


Abbildung 2.11: Vergleich der Röntgendiffraktogramme für niedrige Substrattemperaturen. Zu erkennen ist die stetige Erhöhung der Intensität der $(h00)$ -Reflexe mit steigender Temperatur.

strate mit einem Temperschritt bei 1000°C für 4 h im Vakuum läßt sich für sehr hohe Temperaturen zudem noch das Auftreten eines zusätzlichen schmalen Peaks beobachten (vgl. Kap.2.2.1). Dieser spiegelt eine sehr langreichweitige Kohärenz wieder, die durch den Temperprozeß verbesserte Oberflächengüte und die damit verbundenen besseren Wachstumsbedingungen hervorgerufen wird.

2.4.2 Filmwachstum für hohe Antimonraten

Wie schon in den Ausführungen zur Aufwachscharakteristik von III-V-Elementverbindungen (Kap. 2.3.2) dargestellt wurde, ist die Verdampfungstemperatur nicht nur maßgebend für die Verdampfungsrate verantwortlich, sondern sie moduliert auch die Zusammensetzung des Pniktidstrahls hinsichtlich der Verteilung von dimeren und tetrameren Molekülen.

Der Atomstrahl des verdampfenden Antimon setzt sich im wesentlichen aus dimeren und tetrameren Molekülen zusammen, die eine völlig unterschiedliche Verdampfungsrate in Abhängigkeit der Temperatur besitzen. Die Verdampfungs-

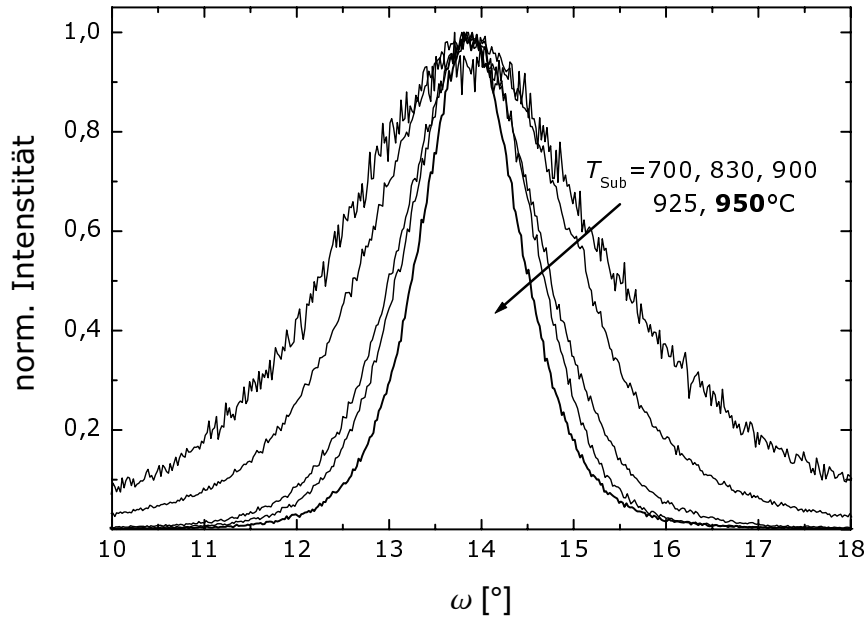


Abbildung 2.12: Vergleich der Rockingkurven des (200)–Reflexes für hohe Substrattemperaturen. Die stetige Abnahme der Halbwertsbreite setzt sich dabei bis zu einer Grenztemperatur von 950°C fort. Für noch höhere Temperaturen konnte keine Phasenbildung mehr beobachtet werden.

rate für Sb_2 zeigt den in Abb. 2.13 dargestellten Verlauf. Im Hochflußbereich ist die Teilchenrate um bis zu zwei Größenordnungen größer als die Rate der Ceratome, deren Tiegeltemperatur etwa 1300°C betragen sollte. Im angedeuteten Niederflußbereich dagegen ist die Verdampfungsrate für Sb_2 sehr viel kleiner als die für Ce. Hier wirkt sich der sehr viel stärkere Anteil Sb_4 aus, der bei einer Verdampferleistung von 100 Watt entspricht.

In Anlehnung an Erfahrungen bei der Präparation von AlSb sowie verschiedener Galliumarsenidverbindungen wurde zu Beginn eine sehr hohe Antimonverdampferleistung gewählt. In den genannten Beispielen kann dabei der Fluß der Pniktidteilchen bis zu einem Faktor 16 bis 60 größer sein als der der weiteren Atomsorten [Joh65,Ste66,Ber87]. Im vorliegenden Fall zeigte sich, daß für Verdampferleistungen größer als 750°C sowohl die Filmqualität als auch der kristalline Anteil der Schichten mit steigender Antimontemperatur ansteigt. Untersuchungen der Schichtdicke in diesem Parameterbereich zeigen nur eine sehr

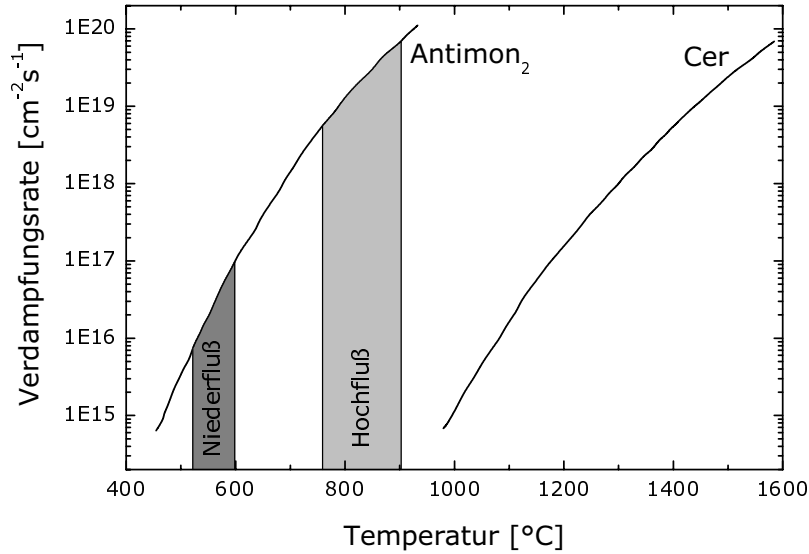


Abbildung 2.13: Theoretisch berechneter Verlauf der Verdampfungsraten für Ce und As_2 . Markiert sind die beiden im wesentlichen verwendeten Temperaturbereiche für die Verdampfung von Sb. Die Verdampfertemperatur liegt etwa bei 1300°C . Die Daten wurden aus [Foc96] entnommen.

geringe Abhängigkeit der Wachstumsrate vom Sb-Fluß. Dies deutet darauf hin, daß nur ein sehr geringer Teil des Antimon in die Schicht eingebaut wird und der weitaus größere Teil sofort wieder desorbiert. Die Aufwachsrate betrug typischerweise 1 nm/min [Ost98].

Bestätigt werden diese Vermutungen durch Rutherford-Backscattering-Experimente, die von Dr. Michael Huth an der University of Illinois at Urbana-Champaign durchgeführt wurden. Hierzu wurde die Streuung von $^4\text{He}^+$ -Ionen mit einer Energie von 2 MeV unter einem Streuwinkel von 150° untersucht, wobei die Probe um 5° zur Winkelhalbierenden verkippt wurde. Aus der Messung einer Probe, die bei einer Antimontemperatur von 780°C und somit mit einem sehr großen Antimonüberschuß präpariert wurde, konnte ein Ce:Sb-Verhältnis von 1:1 ermittelt werden, wobei der Fehler mit 3% abgeschätzt wurde. Zur Anpassung der Peakhöhen mußte ein beträchtlicher Anteil Sauerstoff im Film angenommen werden. Da jedoch kein Interface zwischen CeSb und CeO_x gefunden wurde, scheint die Probe graduell oxidiert zu sein.

Untersuchungen an CeBi-Einkristallen zeigen, daß die Oxidation blasenar-

tig bis zu einer Tiefe von $0.3\ \mu\text{m}$ erfolgen kann [Pit96a]. Dies ist insbesondere für die Auswertung der Transportmessungen von Bedeutung, da auf diese Weise der effektive Anteil von CeSb an der Schichtdicke stark herabgesetzt wird und so die Schichtdicken, die aus der Reflektometrie bestimmt wurden, nur als obere Abschätzung dienen können. Eine Beseitigung dieser Unsicherheit kann nur durch die Verwendung von Deckschichten geschaffen werden, die die Oxidation der CeSb-Schicht stark vermindern bzw. komplett unterdrücken. Sowohl mit Aluminium als auch Germanium als Schutzschicht konnten hier deutliche Verbesserungen erzielt werden.

Die Präparation mit sehr hohen Antimonraten hat eine sehr starke Verschmutzung der Präparationskammer zur Folge. Diese während der Deposition auf die Kammerwand aufgedampfte Sb-Schicht sorgt für eine permanente Erhöhung des Basisdrucks. Zur Vermeidung dessen wurde versucht, die Verdampfungstemperatur so weit wie möglich abzusenken. Hierbei zeigte sich jedoch, daß die Qualität der aufgewachsenen Schichten mit sinkender Antimonrate stetig abnimmt und ein stärkerer CeO_x -Anteil auftritt, der für Temperaturen kleiner als 750°C die CeSb-Phase schließlich vollständig verdrängt.

2.4.3 Filmwachstum für niedrige Antimonraten

Die idealen Wachstumsraten bei der Präparation von III-V-Halbleitern liegen im Bereich von einer Monolage pro Sekunde. Für typische Abmessungen sind dazu Drücke im Zellenbereich von etwa 1 Pa notwendig [Fox94], womit sich für Antimon eine Verdampfertemperatur von 530°C ergeben würde [Lar74].

Wählt man die Verdampfertemperatur ca. 200°C unterhalb des Schwellenwertes für den Hochflußbereich und präpariert mit ansonsten unveränderten Parametern, dann stellt man ein Wiederauftreten der CeSb-Phase fest. Die starke Absenkung der Antimontemperatur führt überdies dazu, daß die Antimonrate in einen für die Quarzmikrowaage zugänglichen Bereich abfällt, so daß ein Instrument zur Überwachung des Antimonflusses zur Verfügung steht.

Bei der Verwendung von Saphir ($11\bar{2}0$) als Substrat zeigt sich, daß die erhaltenen Schichten sowohl reinphasig in (100)- bzw. (111)-Orientierung aufwachsen können, daß aber auch gemischtphasige Proben auftreten. In Abbildung 2.14 sind

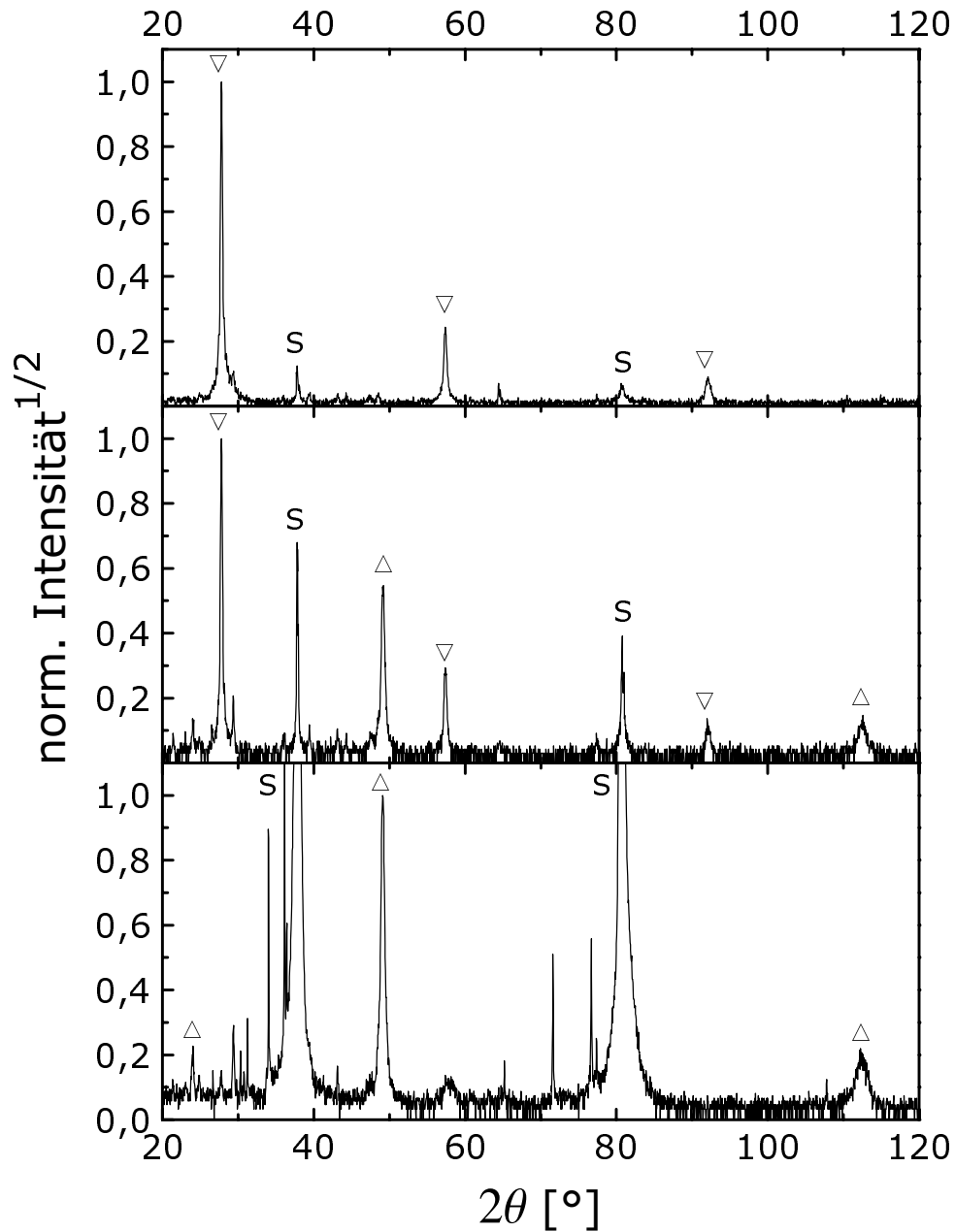


Abbildung 2.14: Röntgendiffraktogramme für Schichten auf Saphir ($11\bar{2}0$), die bei nahezu gleichen Parametern präpariert wurden. Die Reflexe sind gemäß ihrer Zugehörigkeit zu (100)- (∇) bzw. (111)- (\triangle) orientierten Kristalliten markiert. Wie zu erkennen ist, können sowohl reinphasige (100)- und auch (111)-, sowie gemischtphasige Filme hergestellt werden. Die mit S markierten Reflexe sind dem Substrat zuzuordnen.

die Röntgendiffraktogramme für drei Proben gezeigt, die auf Saphir (a-Fläche) bei nahezu identischen Parametern präpariert wurden. Während im obersten Plot nur Reflexe der Orientierung (100) auftreten, erkennt man im mittleren Bild sowohl (100)- als auch (111)-Anteile. In der unteren Graphik sind die ($h00$)-Reflexe fast vollständig verschwunden und es treten nur (hhh)-Peaks auf. Die Substrattemperatur betrug jeweils 925°C und die Cer-Verdampferleistung 100 Watt, wobei die Antimon-Rate zwischen 5.3, 3.5 und 4.3 w.E./min variierte.

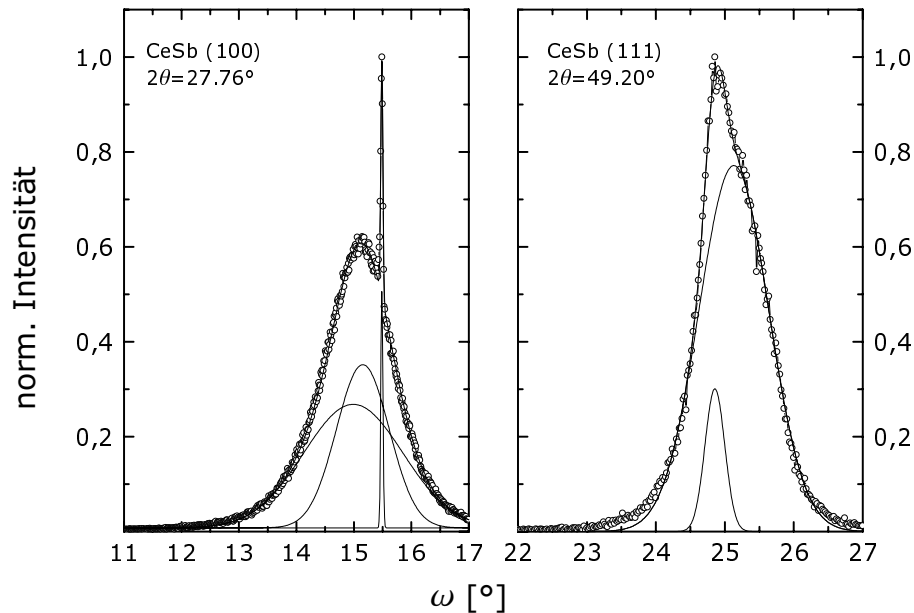


Abbildung 2.15: Die Rocking-Kurven für eine (100) (links)- und eine (111)-orientierte Probe auf Saphir (a-Fläche) setzen sich jeweils aus mehreren Komponenten zusammen. Besonders auffällig ist der sehr langreichweitige Anteil der (100)-orientierten Schicht.

In Abbildung 2.15 sind exemplarisch zwei Rocking-Kurven gezeigt, die von einer (100)- bzw. (111)-orientierten Schicht aufgenommen wurden und die Mosaikverteilung des (200)- bzw. (222)-Reflexes beschreiben. Hier wird deutlich, daß beide Proben aus mehreren Anteilen zusammengesetzt sind, wobei auch der schon angesprochene extrem schmale Anteil auf getemperten Saphir-Substraten nur für die (100)-Schichten zu beobachten ist. Wie sich zeigt, läßt sich der breite Anteil immer in zwei weitere Segmente mit Halbwertsbreiten von 1° respektive 3° zerlegen, deren Gewichtung variabel ist. Die Zuordnung zu unterschiedlichen

Wachstumsbereichen und deren Ursprung bedarf noch weiterer Ergebnisse. Die (111)–Schichten sind im Vergleich dazu durchweg besser ausgerichtet und weisen Halbwertsbreiten auf, die unterhalb von 1° angesiedelt sind. Dies ist etwas überraschend, da, wie in Kapitel 2.2.1 erläutert, die Fehlanpassung für die (111)–Flächen mit 9 bzw 17% deutlich größer ist als die für die (100)–Flächen mit weniger als 4%.

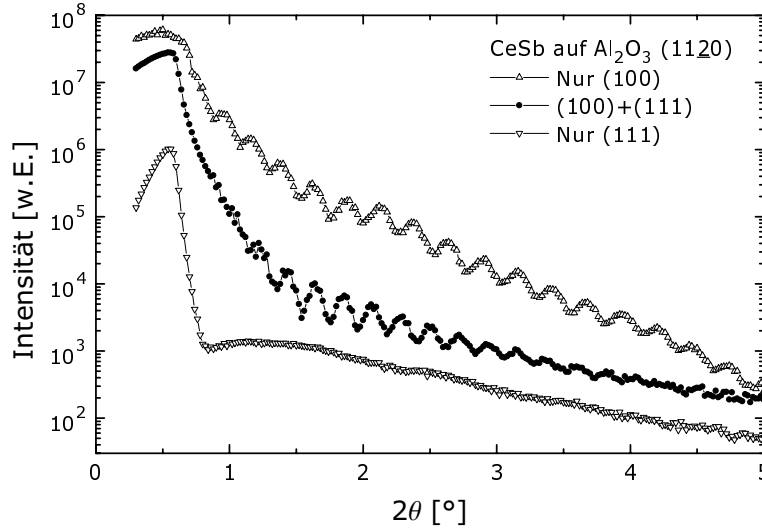


Abbildung 2.16: Ein Vergleich der Kleinwinkelröntgenspektren für Schichten auf Saphir (a–Fläche) zeigt eine deutliche Aufrauhung der Schichten mit wachsendem (111)–Anteil.

Die Veränderung der Wachstumsrichtung ist auch direkt in der Modulation der Oberflächenmorphologie nachweisbar. So zeigt sich in den Kleinwinkelröntgenaufnahmen, daß ein erhöhter Anteil (111)–orientierter Körner zu einer starken Aufrauhung der Schichten (Abb. 2.16), bis hin zur vollständigen Unterdrückung der Kleinwinkeloszillationen führt.

Die Kriterien für das Auftreten einer der beiden Orientierungen scheinen außerhalb der regelbaren Prozeßparameter zu liegen. Nach aktuellem Stand dominiert die (100)–Phase jeweils nur bei den Filmen, die unmittelbar nach dem Öffnen der Kammer präpariert wurden. Eine mögliche Ursache könnte die Oxidation des Cerverdampfungsgutes sein. Das vorhandene Ceroxid könnte dabei auf dem Substrat als Nukleationskeim für die (100)–Orientierung dienen. Ist die

Oxidschicht dann vollständig aus dem Cer-Quellenmaterial verdampft, kommt es zur ausschließlichen Ausbildung der (111)-Wachstumsorientierung.

Eine Analyse der Peakpositionen in den Röntgendiffraktogrammen zeigt keine Abweichungen von denen für die Streuung an Einkristallen bekannten Positionen, so daß auch die Gitterkonstanten der Schichten im Rahmen der Meßgenauigkeit mit dem Volumenwert von 0.6422 nm übereinstimmen. Im Hinblick auf die sehr große Druckabhängigkeit der physikalischen Eigenschaften des Systems CeSb ist dies von besonderem Interesse.

2.4.4 Untersuchung der In-plane-Orientierung

Wie in den vorhergehenden Kapiteln angedeutet, ist bei der Präparation (100)-orientierter Schichten auf Saphir ($11\bar{2}0$) die Abhängigkeit der Mosaikbreite von der Substrattemperatur nur gering. Führt eine Temperaturerhöhung bis auf 950°C zu einer stetigen Verbesserung der Halbwertsbreite bis unter 1°, so erhält man jedoch auch schon für Substrattemperaturen von 450°C Schichten mit einer FWHM der Rockingkurve des (200)-Reflexes von 2°. Ob neben der Verbesserung der Mosaizität auch eine Veränderung der lateralen Orientierung durch die Temperaturerhöhung hervorgerufen wird, soll mittels Vierkreisdiffraktometrie untersucht werden.

In Abbildung 2.17 sind Aufnahmen für Schichten gezeigt, die bei unterschiedlichen Substrattemperaturen hergestellt wurden. Aufgetragen ist jeweils die Wurzel der Intensität für eine Messung der Ebene mit $h = 2$, wobei der Zentralpeak den Reflex (200) markiert. Für eine einkristalline Probe sollte man in diesem Meßbereich zusätzlich die Reflexe der Gruppen {202} und {222} beobachten, die jeweils vierzählige Symmetrie aufweisen und um 45° gegeneinander verdreht sein sollten.

Im Falle der bei niedriger Substrattemperatur präparierten Schicht tritt nur der Zentralreflex auf, während desweiteren lediglich zwei kreisförmige Intensitätserhöhungen mit einem Radius von 2 bzw. $2\sqrt{2}$ reziproken Gittereinheiten zu erkennen sind. Diese Ringe sind auf eine in azimuthaler Richtung isotrope Verteilung der {202}- und {222}-Reflexe zurückzuführen. Die Schichten bestehen somit aus einzelnen Körnern, die ihrerseits kristalline Ordnung aufweisen und in Richtung der Substratnormalen auf etwa 2° zueinander orientiert sind, während

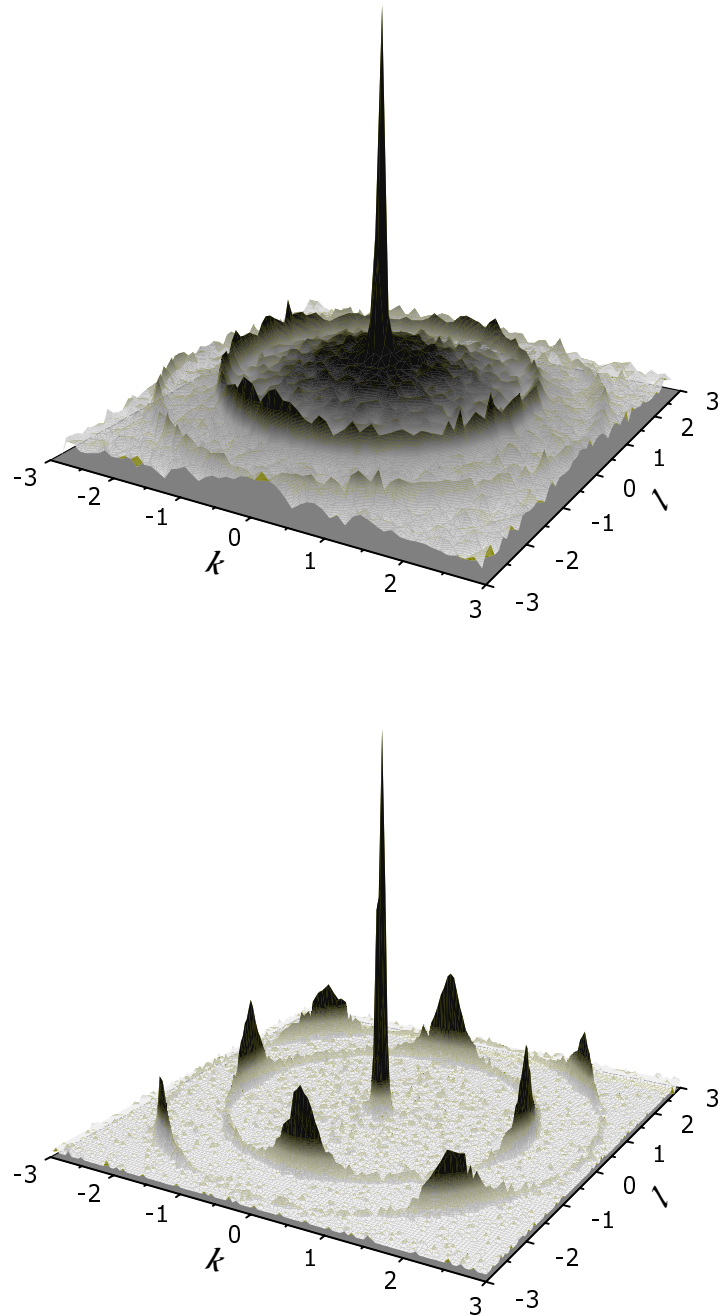


Abbildung 2.17: Vergleich von Scans der Ebene $h = 2$ für Schichten, die bei Substrattemperaturen von 450°C (oben) und 925°C präpariert wurden. In der wurzelförmigen Auftragung der Intensität ist jeweils der (200) -Reflex im Zentrum zu sehen. Während die $\{220\}$ - und $\{222\}$ -Reflexe für den bei hoher Substrattemperatur aufgewachsenen Film deutlich ausgeprägt sind und auf einen großen epitaktischen Anteil hindeuten, sind für den Film mit niedriger Substrattemperatur nur zwei ringförmige Intensitätserhöhungen zu erkennen.

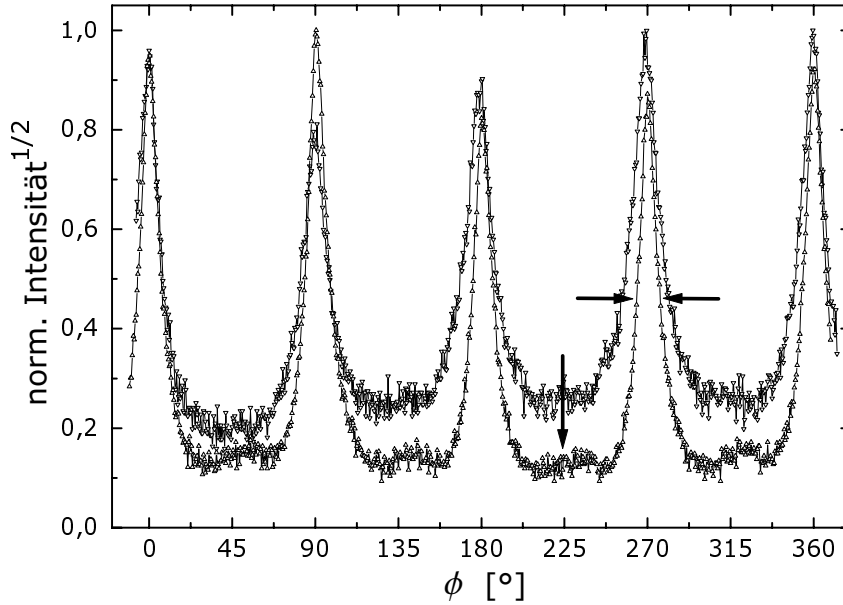


Abbildung 2.18: Die Kreisscans für Substrattemperaturen von 800 (∇) und 925°C (Δ) weisen die zunehmende laterale Orientierung der Schichten mit ansteigender Depositionstemperatur nach. Sie kommt sowohl durch eine Reduzierung der Halbwertsbreite der Reflexe ($\Delta\phi_{800} = 14.73^\circ \rightarrow \Delta\phi_{925} = 10.69^\circ$), als auch durch eine Absenkung des isotropen Hintergrundes zum Ausdruck. Die auftretenden Reflexe kennzeichnen die $\{202\}$ -Richtungen.

sie in der Substratebene jedoch völlig unkorreliert aufwachsen. Diese Art des Wachstums wird auch als Fasertextur bezeichnet.

Die Erhöhung der Substrattemperatur führt zu einer stetigen Verbesserung der lateralen Orientierung, die sich im Auftreten der beiden Reflexgruppen $\{202\}$ und $\{222\}$ manifestiert. Der isotrope Anteil schrumpft zusehends und ist bei Schichten, die bei einer Substrattemperatur von 925°C aufgewachsen wurden, fast vollständig unterdrückt (vgl. Abb. 2.17 unten). Qualitativ läßt sich dies mit einem Kreisscan um den (200)-Reflex mit einem Radius von 2 reziproken Gittereinheiten erfassen. Wie schon bei den Ebenscans zeigt sich auch hier die vierzählige Symmetrie der Schichten (siehe Abbildung 2.18). Im Vergleich der ϕ -Scans zweier Schichten, die bei 800 bzw. 925°C aufgewachsen wurden, ist deutlich die Abnahme des isotropen Hintergrundes sowie die Verringerung der Halbwertsbreite der Reflexe zu erkennen.

Die Erhöhung der Kristallinität resultiert auch in einer Veränderung der Ober-

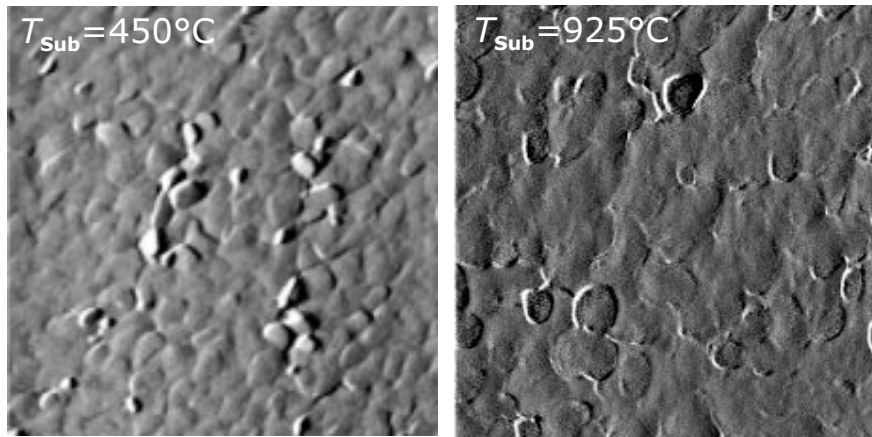


Abbildung 2.19: Vergleich der rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen zweier Schichten, die bei unterschiedlichen Substrattemperaturen präpariert wurden. Die Skalierung ist bei beiden Bildern gleich gewählt ($\Delta z = 20 \text{ nm}$). Die mittlere Rauigkeit der $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ großen Meßbereiche beträgt 1.7 ($T_{\text{Sub}} = 450^\circ\text{C}$) bzw. 2.0 nm ($T_{\text{Sub}} = 925^\circ\text{C}$).

flächenmorphologie. Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen deuten auf ein inselartiges Wachstum der Schichten bei niedrigen Substrattemperaturen hin. Die

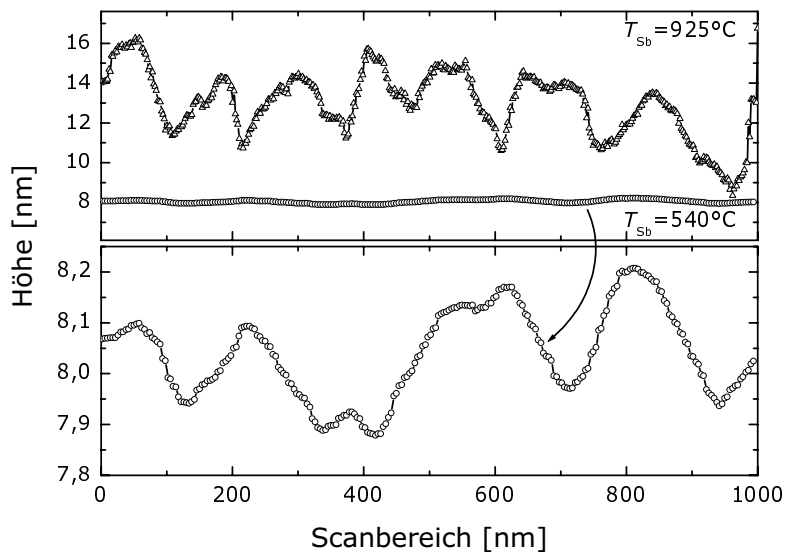


Abbildung 2.20: Der Vergleich der Linienscans zweier Schichten, die bei unterschiedlichen Antimonraten hergestellt wurden, zeigt die drastische Abnahme der Rauigkeit bei Absenken der Zellentemperatur von 925 (Δ) auf 540°C (\circ) bei vergleichbaren Filmdicken ($D_{925} = 30.3 \text{ nm}$ und $D_{540} = 33.0 \text{ nm}$). Zur Verdeutlichung ist die Höhenlinie für die letztgenannte Probe noch einmal vergrößert dargestellt (\bullet).

Inseln haben dabei einen Durchmesser 50 bis 100 nm und besitzen eine sehr stark dreidimensionale Oberfläche. Vergleicht man die Aufnahmen zweier Schichten, die bei unterschiedlichen Substrattemperaturen präpariert wurden (siehe Abb. 2.19), so erkennt man, daß die Temperaturerhöhung im wesentlichen in einer Vergrößerung der Inseln resultiert. Die Erhöhung der kinetischen Energie der Adatome auf dem Substrat wirkt sich nur geringfügig auf die Rauigkeit der Schichten aus und führt zu einer leichten Abflachung der Körneroberfläche.

Wesentlich deutlichere Auswirkungen hat die Verringerung der Antimon-Verdampftemperatur auf die Schichtmorphologie. Die in Abbildung 2.20 dargestellten Linienscans zweier Schichten, die bei einer Substrattemperatur von 925°C präpariert wurden, zeigen, daß die Reduktion der Verdampftemperatur von 925 auf 540°C zu einer drastischen Abnahme der Rauigkeit führt. In einer vergrößerten Skalierung erkennt man, daß die laterale Ausdehnung der Körner nur unwesentlich zunimmt. Die Nukleationskeimdichte scheint somit durch das Substrat in Verbindung mit der Cerrate vorgegeben, während die geringere Sb-Depositionsrate in einer erhöhten Oberflächenbeweglichkeit der adsorbierten Teilchen resultiert und einen Übergang zu zweidimensionalem Wachstum verursacht.

2.5 Zusammenfassung der Wachstumscharakteristik für Saphir ($11\bar{2}0$)

Wie in den vorangehenden Unterkapiteln angedeutet, lassen sich auf Al_2O_3 ($11\bar{2}0$) je nach Wahl der Depositionsparameter (100)- oder (111)-orientierte CeSb-Schichten aufwachsen. Wie sich gezeigt hat, ist die Verdampfungstemperatur für Antimon hierbei ein entscheidender Parameter. Während die Substrattemperatur so hoch wie möglich gewählt werden sollte, legt die Temperatur der Sb-Effusionszelle nicht nur die Rate, sondern auch die Zusammensetzung des Teilchenstrahls fest. Eine Temperaturerhöhung sorgt für den Übergang von einem tetrameren zu einem dimeren Molekülstrahl. Da der Haftkoeffizient für Sb_2 sehr viel größer ist als der für Sb_4 , ist es wünschenswert den Anteil an Sb_2 zu maximieren. Die dazu notwendigen Temperaturen ziehen jedoch extrem große Evaporationsraten nach sich, so daß mit unserem Aufbau keine optimale Lösung gefunden werden konnte. Zu

Umgehen ist dies nur mit der Verwendung einer in Abschnitt 1.2 näher erläuterten Crackerzelle, die eine separate Einstellung von Rate und Zusammensetzung erlaubt.

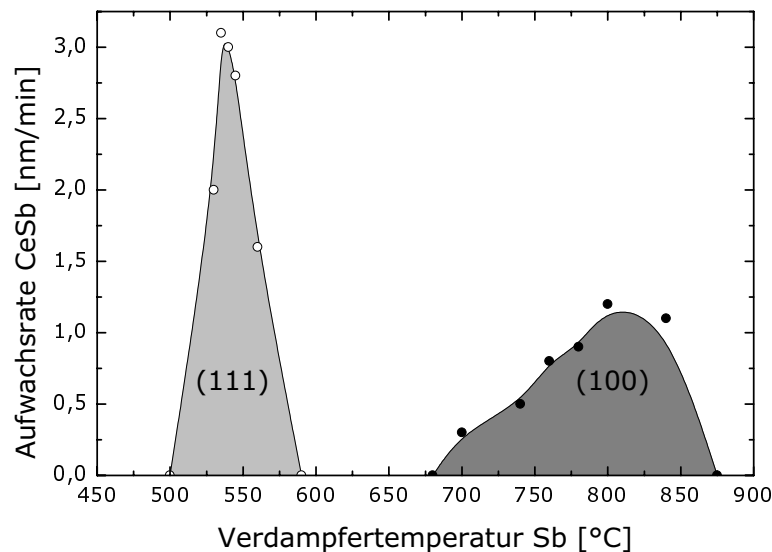


Abbildung 2.21: Zusammenhang zwischen der Zelltemperatur des Antimon und der Bildungsrate der CeSb-Phase. Für geringe Antimonraten bilden sich Schichten in (111)-Orientierung, während sie für Verdampfertemperaturen über einem gewissen Schwellenwert ausschließlich in (100)-Richtung wachsen.

Die unter Verwendung einer Standard-Effusionszelle erhaltenen Erkenntnisse für den Zusammenhang zwischen Phasenbildung und Antimonverdampfungs-temperatur sind in Abbildung 2.21 dargestellt. Man erkennt, daß für Verdampfertemperaturen größer als 680°C ausschließlich das Wachstum der (100)-orientierten Phase beobachtet wird. Erst für Temperaturen unterhalb von 590°C tritt Schichtwachstum von CeSb auf, hier jedoch sowohl in (100)- als auch in (111)-Orientierung. Da die erstgenannte Wachstumsrichtung nur unter ganz speziellen Konditionen auftritt, scheint letztere die intrinsische Wachstumsrichtung zu sein, was auch in der starken Absenkung der Mosaizität der (111)-Phase zum Ausdruck kommt.

Eine Analyse der Wachstumsgeschwindigkeiten der Schichten in den unterschiedlichen Parameterbereichen zeigt, daß trotz einer Erhöhung des Gesamtteilchenstroms um mehrere Größenordnungen die Wachstumsrate im Hochfluß-

bereich deutlich abgesenkt ist. Erklärt werden kann dies mit der zunehmenden sterischen Behinderung der Sb-Moleküle untereinander, welche sowohl die Adsorptionswahrscheinlichkeit stark minimiert als auch den Kristallaufbau negativ beeinflusst. Das Auftreten einer unteren Grenze für die Bildung der CeSb-Phase im Hochflußbereich könnte ein Effekt der abnehmenden Konzentration der Sb₂-Moleküle im Strahl sein. Da zur vollständigen Adsorption von tetrameren Sb-Molekülen eine größere Anzahl an ungebundenen Ceratomen notwendig ist, spielt der Effekt der sterischen Behinderung bei abnehmendem Sb₂-Anteil im Sb-Hochflußbereich eine wesentlich größere Rolle. Erst unterhalb eines Schwellenwertes für die Sb-Rate finden die ankommenden Sb₄-Moleküle ausreichend Bindungspartner und eine Phasenbildung ist wieder nachweisbar. Im Zuge dieses Re-Entrance-Verhaltens ändert sich auch die Wachstumsrichtung der Schichten. Während im Hochflußbereich (100)-Wachstum dominierend ist, wachsen die Filme im Niederflußbereich (111)-orientiert. Das Nichtauftreten der (111)-Orientierung in der Hochflußphase könnte auf einen geometrischen Effekt zurückgeführt werden. Wie in Abbildung 2.1 zu erkennen ist, ist die Kochsalzstruktur in (111)-Richtung eine periodische Anordnung reiner Cer- und Antimonebenen. Für das Wachstum bedeutet dies, daß sich bei einem zu großen Überschuß einer Atomsorte keine abgeschlossenen Lagen der zweiten Sorte bilden kann und diese Phase sich somit nicht fortsetzen wird.

Aus präparativer Sicht läßt sich feststellen, daß es möglich ist, kristallographisch reine epitaktische CeSb-Schichten der Orientierung (100) auf Saphir-Substraten der Orientierung (11 $\bar{2}$ 0) herzustellen. Auch lassen sich auf diesem Substrat Schichten in (111)-Orientierung präparieren, jedoch weisen diese trotz einer geringeren Mosaizität eine schlechtere langreichweitige Ordnung auf. Bevor auf die physikalischen Eigenschaften der so erhaltenen Schichten eingegangen werden soll, werden im nächsten Kapitel die Untersuchungen des Schichtwachstums auf einem Substrat mit einer dem (111)-Wachstum angepaßten hexagonalen Oberflächengeometrie erläutert.

3. Wachstum auf Saphir (0001)–Substraten

Wie im vorherigen Kapitel erläutert, ist es trotz der großen Gitterfehlanpassung zu Saphir (11 $\bar{2}$ 0) möglich, reinphasige CeSb–Schichten mit (111)–Richtung parallel zur Filmmormalen zu präparieren. Im folgenden Kapitel soll untersucht werden, ob unter Verwendung eines Substrates mit hexagonaler Oberflächensymmetrie, dieses Wachstum nachhaltig unterstützt werden kann. Als Substrat wurde Saphir in (0001)–Orientierung verwendet, welches einen Misfit von etwa 5% gegenüber

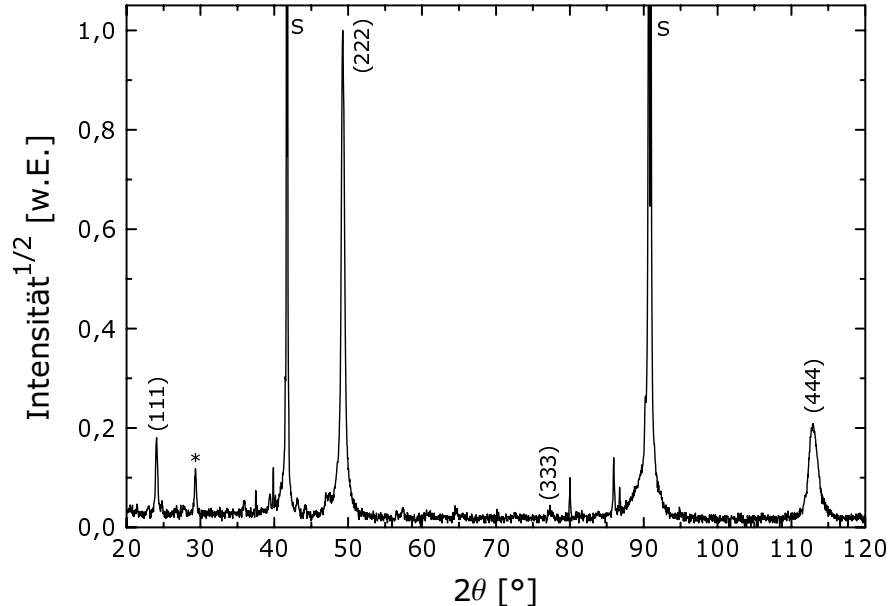


Abbildung 3.1: Röntgendiffraktogramm für eine CeSb–Schicht auf Saphir (0001). Es treten nur Reflexe der (111)–Orientierung auf. Der mit einem * gekennzeichnete Reflex ist auf das Vorhandensein von Ceroxid zurückzuführen.

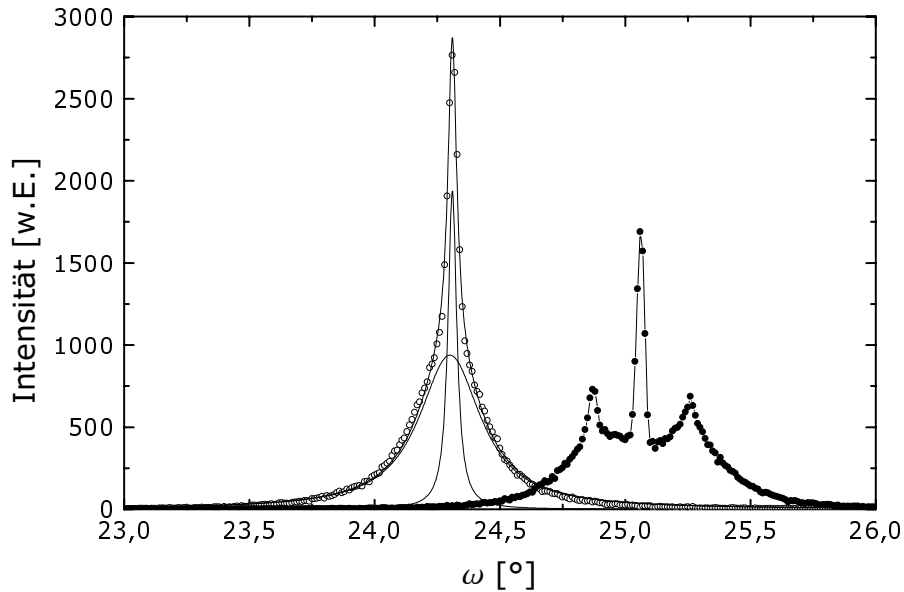


Abbildung 3.2: Beispielhaft sind zwei Rockingkurven für eine Probe auf Saphir (c-Fläche) gezeigt, die bei verschiedenen ϕ -Winkeln aufgenommen wurden. Es wird deutlich, daß sich die Schichten aus mehreren zueinander verkippten Anteilen zusammensetzen.

der $[1\bar{1}0]$ -Richtung von CeSb aufweist.

Wie in Abbildung 3.1 gezeigt, erhält man phasenreine Schichten ohne Fremdphasenanteil, wobei der mit einem * gekennzeichnete Reflex bei der vorliegenden Probe auf die Bildung von Ceroxid zurückzuführen ist. Die gefundenen Reflexpositionen weichen systematisch von den Einkristallwerten ab, was auf eine Verzerrung der Schichten hindeutet, die im folgenden noch genauer untersucht werden soll. Im Gegensatz zu dem im vorhergehenden Kapitel erläuterten ungewöhnlichen Verhalten beim Wachstum auf Al_2O_3 ($11\bar{2}0$), induziert das Substrat mit der sechszähligen Oberflächensymmetrie ausnahmslos das Wachstum der (111)-orientierten Phase. Analog zu den Beobachtungen beim Wachstum der (111)-Phase auf Saphir (a-Fläche) ergibt sich auch hier eine stärkere Aufrauung der Oberfläche, die eine Schichtdickenbestimmung mittels der in Kap. 1.3.2 beschriebenen Röntgenreflektometrie erschwert. Die Erhöhung der Schichtrauigkeit auf größerer lateraler Längenskala scheint zunächst der sehr viel besseren Epitaxie im Vergleich zu den (100)-orientierten Filmen zu widersprechen. Ein Hinweis auf die Ursache dieses Effektes erhält man durch eine detailliertere Analyse der

Rockingkurven, auf die im folgenden noch näher eingegangen wird. Wie Versuche mit der parallelen Bedampfung zweier unterschiedlicher Substrate zeigen, ist die Wachstumsgeschwindigkeit in (100)- und (111)-Richtung gleich groß. Für einen typischen Parametersatz ($T_{\text{Sb}} = 550^\circ\text{C}$, $P_{\text{Ce}} = 100\text{ W}$) liegt diese bei ca. 2.5–3 nm/min.

Die Halbwertsbreiten der Rockingkurven der (222)-Reflexe, die deutlich unter denen von (100)-orientierten Schichten liegen, weisen auf eine wesentlich bessere Kristallinität hin. Wie sich zeigt, ist der Kurvenverlauf jedoch sehr stark von der Orientierung der Substratachsen in Bezug zur Streuebene abhängig. In Abbildung 3.2 sind beispielhaft zwei Rockingkurven dargestellt, die bei derselben Probe unter verschiedenen ϕ -Winkeln aufgenommen wurden. Während sich eine der beiden Kurven (\circ) sehr gut unter der Annahme zweier Anteile mit einer breiteren Komponente und einer Halbwertsbreite von 0.3° sowie einer schmalen Komponente mit $\text{FWHM} = 0.04^\circ$ beschreiben läßt, splittet die zweite Kurve (\bullet) in mindestens fünf Anteile auf.

Eine genauere Analyse des Zusammenhangs von Filmwachstum und Orientierung der Substratoberfläche führt zu den in Abbildung 3.3 gezeigten Meßkurven. In verschiedenen Einbaurichtungen der Probe wurden jeweils ω -Scans bei den Winkeln $2\theta = 2^\circ$, 41.685° (Al_2O_3 (0006)) und 49.28° (CeSb (222)) durchgeführt. Mit den ersten beiden Messungen konnte der Einbaufehler und die Verkipfung der (000 ℓ)-Substratebenen relativ zur Substratoberfläche ermittelt werden. Die um den Einbaufehler korrigierten Messungen des CeSb (222)-Reflexes sind in der angeführten Abbildung dargestellt. Das Auffächern und Zusammenlaufen deutet auf das Vorhandensein mehrerer Komponenten hin, die gegeneinander verkippt sind, wobei deren Verkipprichtung systematisch von der lateralen Substratorientierung abhängt.

Neben dem Hauptmaximum konnten vier Nebenmaxima identifiziert werden, deren ϕ -Abhängigkeit in Abb. 3.4 dargestellt ist. Während der Verlauf des Hauptmaximums sowohl in der Verschiebung als auch in der Absolutgröße dem des Substrates folgt, zeigen die Nebenmaxima ein abweichendes Verhalten. Die Zuordnung der jeweils auftretenden Nebenmaxima für verschiedene ϕ -Werte ergab sich direkt aus der Anpassung der Sinus-Funktionen an die gefundenen Maximalwerte. Wie im unteren Teil dieser Abbildung zu erkennen ist, scheint bei der

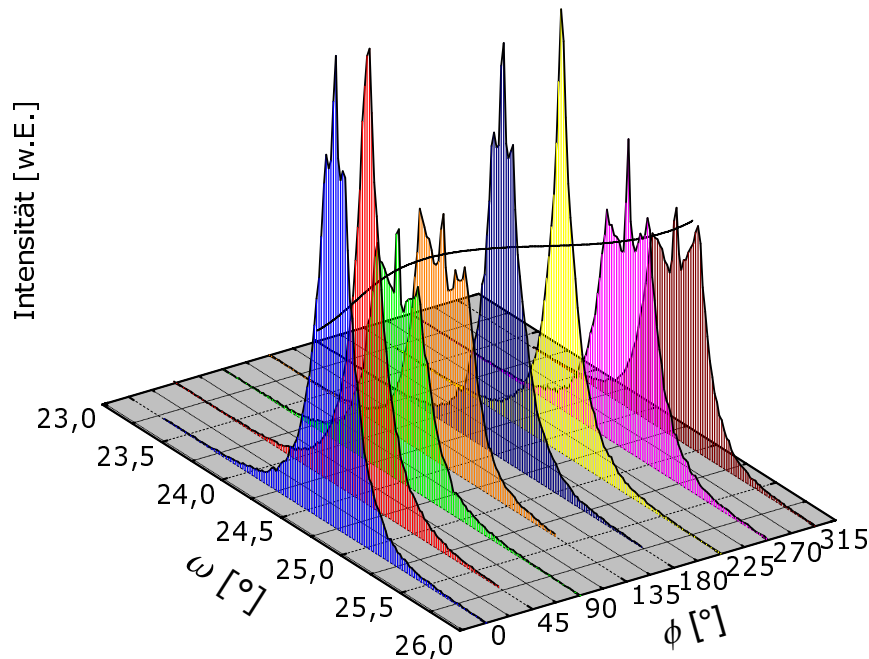


Abbildung 3.3: Dargestellt sind die Rockingkurven des (222)-Reflexes einer Probe in Abhängigkeit des In-plane-Winkels ϕ . Die zusätzlich eingezeichnete Kurve beschreibt die Lage des Hauptreflexes und folgt einem sinusförmigen Verlauf.

Auftragung der Verkippungen in einer Polarkoordinatendarstellung eine Spiegelsymmetrie vorzuliegen. Die verkippeten Bereiche scheinen jeweils paarweise aufzutreten, wobei ein Paar eine Amplitude besitzt, die deutlich größer als die Substratverkippung ist (siehe Tab. 3.1). Desweiteren fällt auf, daß benachbarte Maxima jeweils einen Winkel von 45° zueinander einschließen.

Die Schicht besteht somit aus verschiedenen zueinander verkippeten Bereichen, von denen ein Anteil der Richtung der Substratverkippung folgt, während die vier weiteren Anteile eine Verkippung aufweisen, die In-plane jeweils um 45° zueinander verdreht sind. Eine mögliche Ursache für das Auftreten solcher verkippeter Epilayer kann der Ausgleich einer Film-Substrat-Gitterfehlانpassung sein. Durch eine leichte Verkippung kann die Schicht die Projektion ihrer Einheitszelle auf das Substrat variieren und so den Mismatch reduzieren [Dod88]. Dies ist allerdings auf den Fall beschränkt, daß der Film eine größere Einheitszelle aufweist als die Unterlage. Im Falle von CeSb (111) auf Saphir (0001) ist der Misfit jedoch

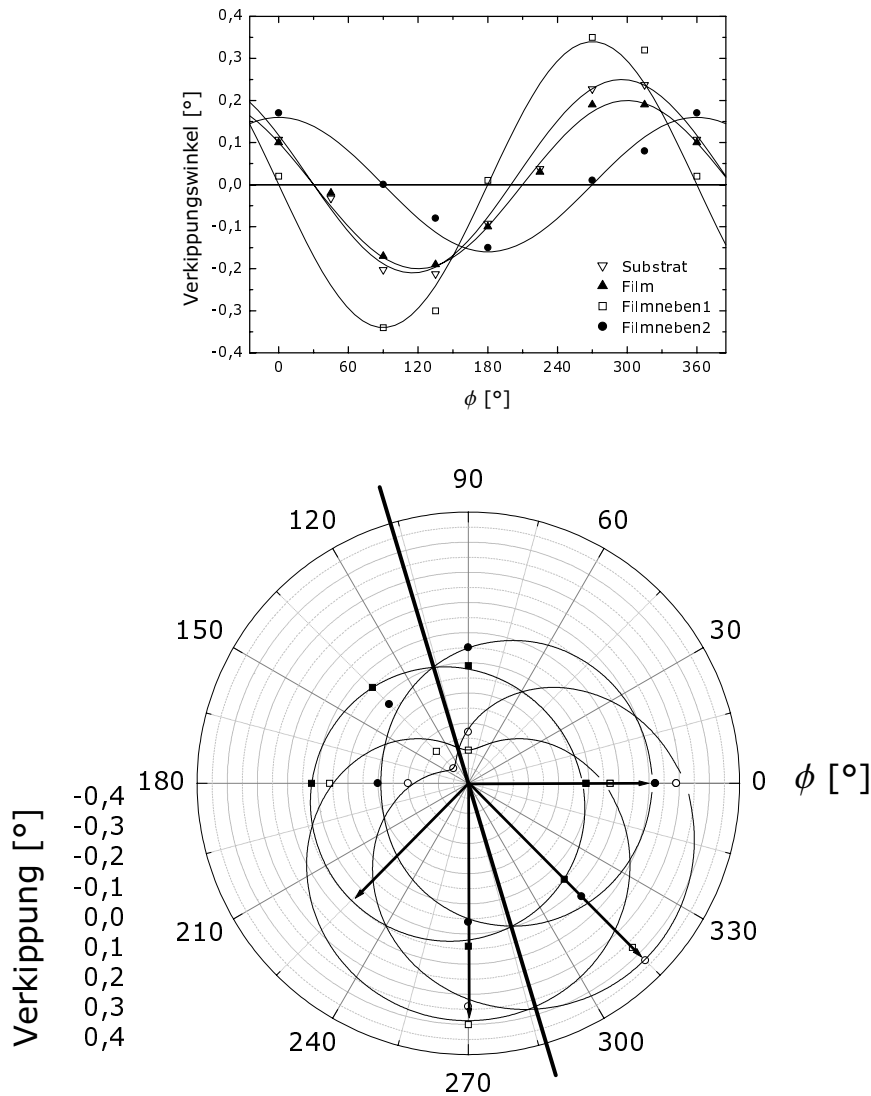


Abbildung 3.4: Unter Berücksichtigung der Korrektur des Einbaufehlers lassen sich die Verläufe der Abweichungen der einzelnen Maxima mit einem sinusförmigen Verlauf beschreiben. Im oberen Bild sind neben der Substrat- und der Hauptmaximaabweichung auch noch zwei weitere Nebenmaxima eingezeichnet. Zur Veranschaulichung der geometrischen Beziehung sind die Verläufe der Nebenmaxima samt zugehöriger Sinusfits im unteren Bild in einem Polarplot zusammengefaßt. Die Gerade kennzeichnet eine mögliche Symmetrielinie.

-5.1% (siehe Kap. 2.2.1), so daß dieser Effekt hier keine Rolle spielen kann.

Ein wichtiger Faktor beim Kristallwachstum stellt die Minimierung der Oberflächenenergie dar (siehe z.B. [Ven84]). Wie in Abbildung 2.1 angedeutet, be-

steht der CeSb-Kristall in [111]-Richtung aus einer Stapelung reiner Ce- und Sb-Ebenen. Aufgrund der stark kovalenten Bindung kommt es zu einer Polarisierung der Atome, so daß für (111)-orientierte Schichten eine starke Polarisierung der Oberfläche vorliegt, die aufgrund der geringen Ladungsträgeranzahl des Halbmetails nur ungenügend kompensiert werden kann. Die Minimierung des elektrostatischen Streufeldes kann nun zu einer Verkipfung einzelner Kristallite gegeneinander führen.

Der auftretende 45° -Winkel zwischen den einzelnen Kristalliten deutet auf die Stabilisierung einer Oberfläche hindeuten, die von (111) verschieden ist. Zur exakten Bestimmung der favorisierten Oberfläche ist die Aufstellung einer Energiebilanz vonnöten, die aber über den Rahmen dieser Arbeit hinausgeht. Für den vorliegenden Fall in dem vier zueinander verkippte Anteile vorliegen, spielt die Fehlorientierung des Substrates eine weitere wichtige Rolle. Sie wirkt sich als symmetriebrechendes Element aus, was dazu führt, daß nur Verkipfungen realisiert werden, die eine Komponente in Richtung der Substratfehlorientierung aufweisen.

3.1 In-plane-Orientierung

Die mittels Vierkreisdiffraktometrie durchgeführten Strukturuntersuchungen für die (111)-orientierten CeSb-Schichten auf Al_2O_3 (0001) bestätigen das mit den

Tabelle 3.1: Auflistung der verwendeten Fitparameter für die Beschreibung der Verläufe der unterschiedlichen Verkipfungsanteile.

Bezeichnung	Amplitude	Offset	ϕ	$\phi_x - \phi_{\text{HM}}$
Substrat	0.23	0.02	295	
Hauptmaximum	0.2	0	300	
Nebenmaximum 1	0.34	0	270	-30
Nebenmaximum 2	0.16	0	0	+60
Nebenmaximum 3	0.10	0	225	-75
Nebenmaximum 4	0.38	0	315	+15

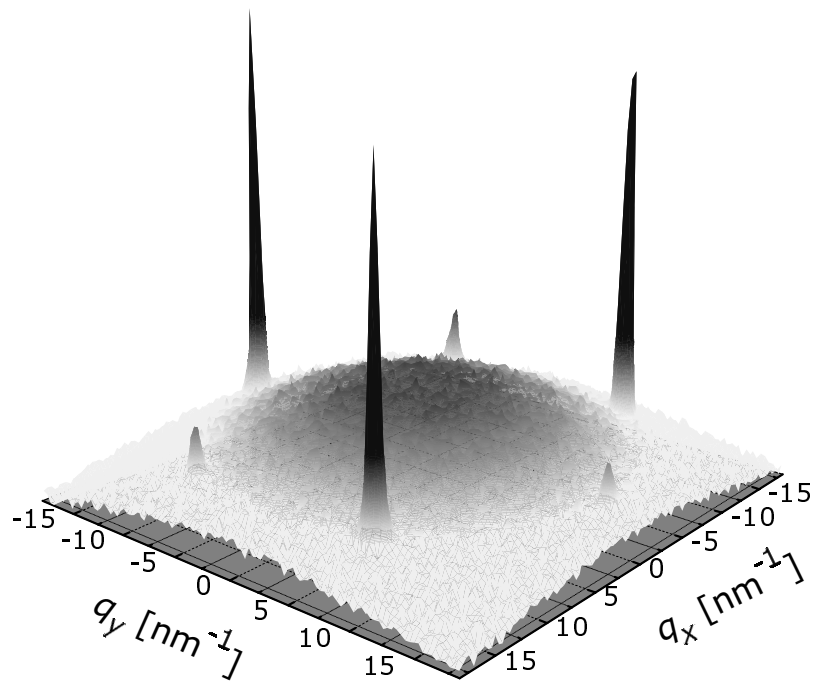


Abbildung 3.5: Aufgetragen ist die Wurzel der Intensität einer Messung der (222)–Ebene einer Schicht auf Saphir (c–Fläche). Deutlich zu erkennen ist die für die kubische Symmetrie charakteristische Dreizähligkeit der zweiten Blickrichtung.

Messungen der Zweikreisdiffraktometrie gewonnene Bild der erhöhten Epitaxie. Wie in der wurzelförmigen Auftragung der Intensität eines q –Scans für die (222)–Ebene zu erkennen ist, treten drei große Peaks auf. Diese sind für die Dreizähligkeit der zweiten Blickrichtung in kubischen Kristallsystemen charakteristisch [Bor97]. Zusätzlich dazu sind noch drei weitere Reflexe zu erkennen, welche um einen Winkel von 60° gegenüber den erstgenannten verdreht sind. Sie sind auf Stapelfehler der Art ABCABABC zurückzuführen, die ein anteiliges Auftreten der sechszähligen Symmetrie der hexagonal dichtesten Kugelpackung (ABABAB) anstelle der dreizähligen Symmetrie der kubischen Kochsalzstruktur (ABCAB–CABC) bewirken.

Verdeutlicht wird dieser Sachverhalt durch die in Abb. 3.6 dargestellten Kreis-scans. Die Kristallstruktur des Substratmaterials ist durch die in der hexagonal dichtesten Kugelpackung angeordneten Sauerstoffatome gegeben, wobei die Alu-

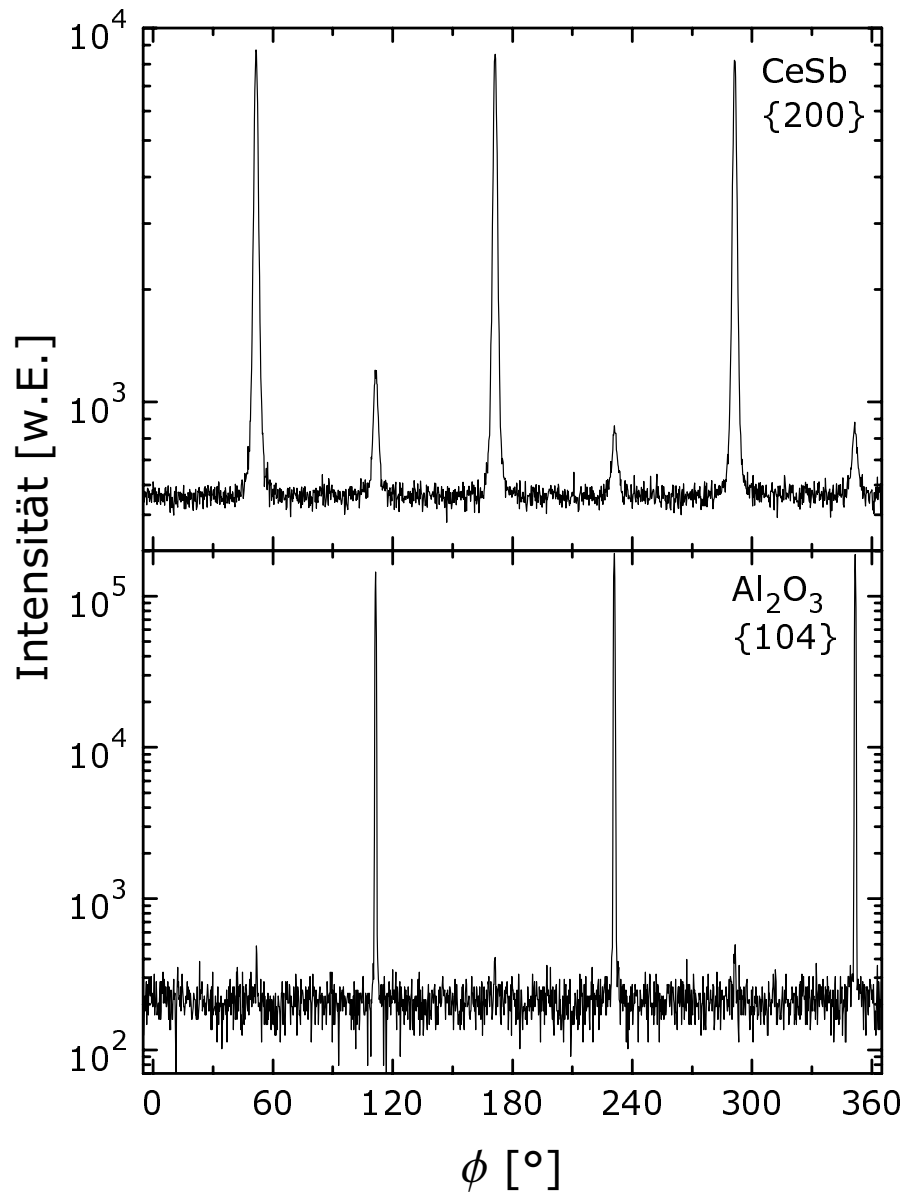


Abbildung 3.6: Der Vergleich der Kreisscans der {200}-Reflexe einer CeSb-Schicht und der {104}-Reflexe des zugrundeliegenden Substrates Al₂O₃ (c-Fläche) zeigen eine eindeutige Ausrichtung der Filmachsen {110} in Richtung der Substratachsen {100}. Die Halbwertsbreite der Reflexe der (111)-orientierten Schicht sind gegenüber den (100)-orientierten Filmen deutlich reduziert ($\Delta\phi_{100} = 10.69^\circ \rightarrow \Delta\phi_{111} = 1.72^\circ$). Die Halbwertsbreite der Substratreflexe beträgt 0.56° .

miniumatome in den Oktaederlücken sitzen und diese zu $2/3$ bevölkern. Somit erhält man eine Symmetriereduzierung von hexagonal auf trigonal, die gleichzeitig für die Unterdrückung dreier Peaks im Kreisscan der $\{104\}$ -Reflexe sorgt. Daß für die Filmorientierung nur die sechszählige Oberflächensymmetrie entscheidend ist, zeigen Untersuchungen an anderen Proben, die eine um 60° verdrehte Ausrichtung zu der gezeigten aufweisen. Allen gemein ist jedoch die Übereinstimmung der CeSb $\langle 110 \rangle$ -Richtungen mit den $\langle 1000 \rangle$ -Achsen des Substrates. Im Gegensatz zur Präparation auf Saphir (a-plane) zeigt sich bei diesen Messungen kein Anteil isotropen Wachstums in der Ebene. Zudem ist die Halbwertsbreite der Reflexe gegenüber den (100)-orientierten Schichten um nahezu eine Größenordnung abgesenkt ($\Delta\phi_{100} = 10.69^\circ \rightarrow \Delta\phi_{111} = 1.72^\circ$). Das bedeutet, daß die (111)-orientierten CeSb-Schichten auf Saphir (c-Fläche) völlig epitaktisch aufwachsen und eine sehr hohe kristalline Güte aufweisen.

3.2 Bestimmung der Kristallparameter

Wie in den vorangehenden Kapiteln angesprochen, weichen die Reflexpositionen der Filmpeaks von den theoretisch vorhergesagten Werten ab. Im folgenden soll diese Verzerrung der Gitterparameter quantitativ untersucht werden. Hierzu wurden sowohl die erhaltenen $\omega/2\theta$ -Kurven der Messungen am Zweikreisdiffraktometer analysiert, sowie hochauflösende Scans am Vierkreisdiffraktometer durchgeführt.

3.2.1 Analyse der Zweikreisdiffraktometerdaten

Zur Auswertung der Peakpositionen ist es unerlässlich, den systematischen Einbaufehler so weit wie möglich zu eliminieren. Der Versatz des Streuvolumens von der Drehachse liefert dabei einen wesentlichen Beitrag. Man erhält eine systematische Abweichung des gemessenen Goniometerwinkels θ vom tatsächlichen Bragg-Winkel ϑ . Unter Kenntnis des bekannten Bragg-Winkels θ_S für das verwendete Substrat und der Ausnutzung der in Abbildung 3.7 skizzierten Geometriebeziehung kann der Einbaufehler wie folgt korrigiert werden [Hil95]. Wie leicht

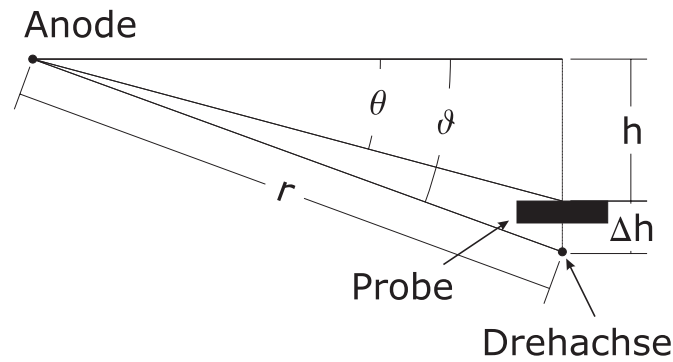


Abbildung 3.7: Geometrie zur Bestimmung der Korrektur des gemessenen Winkels θ auf Grund einer unkorrekten Höhenjustage.

zu sehen ist, gilt:

$$\tan \theta = \frac{\sin \vartheta - \frac{\Delta h}{r}}{\cos \vartheta}. \quad (3.1)$$

Mittels des theoretischen Wertes θ_S und des gemessenen Winkels ϑ_S lässt sich die Korrektur

$$\frac{\Delta h}{r} = \sin \vartheta_S - \cos \vartheta_S \tan \theta_S \quad (3.2)$$

bestimmen. Damit ergibt sich für den realen Bragg-Winkel:

$$\theta_F = \arctan \frac{\sin \vartheta_F - \sin \vartheta_S + \cos \vartheta_S \tan \theta_S}{\cos \vartheta_F}. \quad (3.3)$$

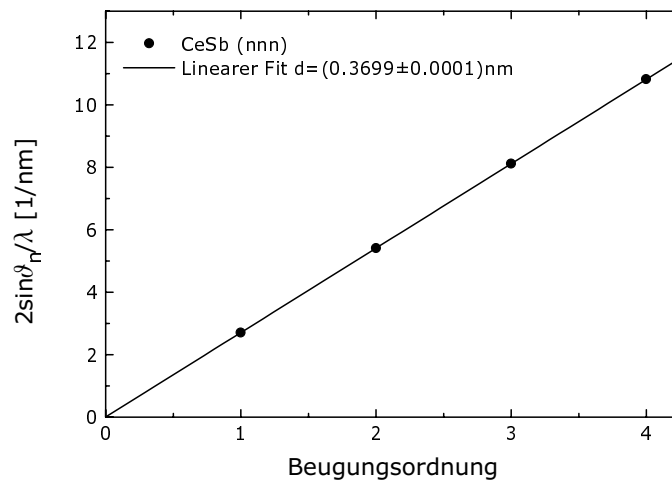


Abbildung 3.8: Bestimmung der Gitterverzerrung senkrecht zur Substratebene durch Anfitzen einer Geraden an die Bragg-Beziehung (Gl. 3.4).

Wie in Abb. 3.8 angedeutet, ergibt sich für die auf diese Weise korrigierten Winkel durch Anfitzen einer Geraden an die Beziehung:

$$\frac{2}{\lambda} \cdot \sin \vartheta_n = \frac{1}{d} \cdot n \quad (3.4)$$

ein typischer Netzebenenabstand der (111)–Ebenen von $d = (0.3699 \pm 0.0001)$ nm. Die Schichten sind somit in (111)–Richtung um etwa 0.20% gegenüber den Einkristallen gestaucht. Die Frage, wie stark die Verzerrung in der Substratebene ist, kann nur mittels Vierkreisdiffraktometrie beantwortet werden.

3.2.2 Analyse der Gitterverzerrung mittels Vierkreisdiffraktometrie

Die CeSb–Schichten auf Saphir (0001) weisen einen sehr hohen Epitaxiegrad auf. Während die (100)–orientierten Schichten auf Saphir (11 $\bar{2}$ 0) auch bei sehr hohen Aufwachstemperaturen noch einen Anteil isotropen Wachstums in der Substratebene besitzen, zeigen die (111)–orientierten Schichten auf dem Substrat hexagonaler Symmetrie nur einen sehr kleinen zusätzlichen Anteil, der jedoch von Stapelfehlern herrührt und keine Folge mangelnder Epitaxie darstellt. Der Un-

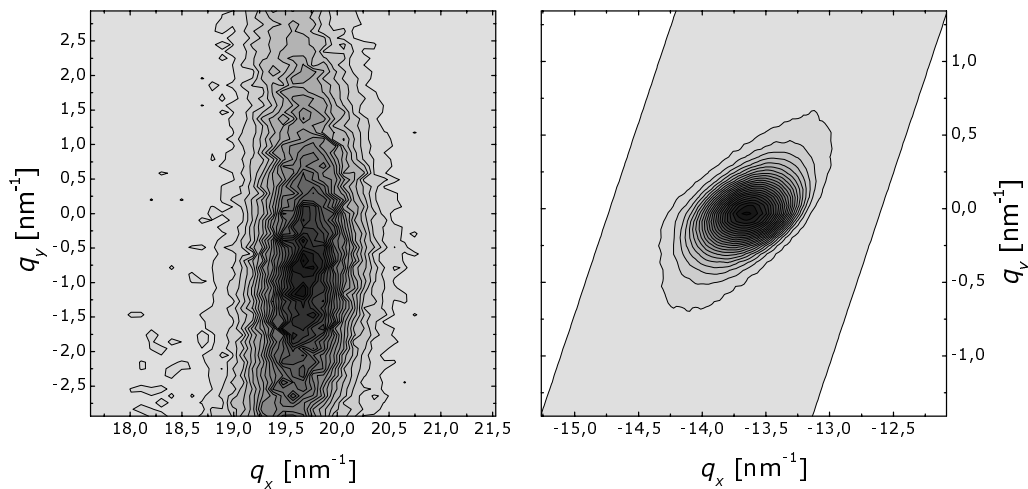


Abbildung 3.9: Vergleich der Detailscans eines (202)– (links) sowie eines (200)–Reflexes. Die (100)–orientierte Schicht weist noch eine starke azimuthale Verteilung der In–plane–Orientierung auf. Der Reflex der (111)–orientierten Probe zeigt eine leichte Asymmetrie, die durch zwei gegeneinander verdrehte Ellipsen beschrieben werden kann.

terschied ist in Abb. 3.9 beim Vergleich zweier hochauflösender q -Scans für den (202)- bzw. (200)-Reflex dargestellt. Man erkennt deutlich die große Verschmierung des Reflexes in azimuthaler Richtung bei der (100)-orientierten Schicht, die auf eine nicht vollständig ausgebildete laterale Ausrichtung der Körner hindeutet. Die (111)-orientierten Proben lassen indes nur eine sehr kleine Abweichung des Reflexes von der idealen Kreisform erkennen. Diese Abweichung läßt sich durch zwei gegeneinander verdrehte Ellipsen beschreiben, die als Resultat der beobachteten Verkipfung auftreten könnten.

Inwieweit der vorhandene Gittermisfit von -5.1% sich auf die Abstände senkrecht zur (111)-Richtung auswirkt wurde mit hochauflösenden Messungen im Vierkreisdiffraktometer untersucht. Aufgrund geringerer Strahlfokussierung und mangelnder Justagemöglichkeiten ist der Einbaufehler des Vierkreisgoniometers größer und auch schlechter zu bestimmen als für den verwendeten Zweikreis-diffraktometer. Analysiert man das Maximum der drei q -Scans um die {200}-Reflexe in Zusammenhang mit Linienscans für $h, k = konst.$, so erhält man sowohl Informationen über die Gitterkonstanten in In- als auch in der Out-of-plane-Richtung.

In Übereinstimmung mit den Zweikreisermeßdaten ergibt sich für den Abstand der (111)-Ebenen ein Wert von 0.3701 nm, was einer Stauchung von 0.22% entsprechen würde. Unter der Annahme der Volumenerhaltung der Einheitszelle läßt sich somit die Änderung entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung, d.h. in der Substratebene, abschätzen. Sie sollte kleiner als 0.1% sein. Dies ist jedoch im Rahmen der Meßgenauigkeit, insbesondere unter Berücksichtigung des großen Fehlers bei der programminternen Bestimmung der (1000)-Achse des Al_2O_3 (> 4%), nicht aufzulösen.

Abschließend läßt sich feststellen, daß die Kristallinität der (111)-orientierten Schichten auf Saphir (c-Fläche) die der (100)-orientierten Filme auf Saphir (a-Fläche) deutlich übersteigt. Die sich ergebenden Schichten sind vollständig epitaktisch gewachsen. Sie zeigen weiterhin eine sehr hohe Reaktivität an Luft.

Nachdem gezeigt werden konnte, daß sowohl (100)- als auch (111)-orientierte dünne Schichten des Systems CeSb phasenrein präpariert werden können, soll im folgenden auf die sich ergebenden Transporteigenschaften eingegangen und mit bekannten Volumencharakteristika verglichen werden.

4. Elektronische Eigenschaften

In den folgenden Kapiteln soll auf die elektronischen Eigenschaften der präparierten Schichten eingegangen werden. Im Hinblick auf die Realisierung einer Feldeffektstruktur und die Untersuchung des Einflusses äußerer elektrischer Felder, gilt zunächst zu klären, inwieweit die dünnen Schichten, die von den Bulkproben bekannten physikalischen Eigenschaften besitzen.

4.1 Kristallfeldaufspaltung

Die physikalischen Eigenschaften der Cerpniktide werden in großem Maße von der Besetzung des Cer- $4f$ -Niveaus bestimmt, wobei die Hybridisierung mit den Bindungspartnern für die Energiebilanz von großer Bedeutung ist. Eine theoretische Energiebetrachtung zeigt, daß die relative Lage der Energien für die trivalente (Ce^{3+}) und die tetravalente (Ce^{4+}) Konfiguration von der Art des Pniktidions festgelegt wird [Del98]. Während für CeN eindeutig die Itineranz des ursprünglichen $4f$ -Elektrons bestärkt wird, sorgt die Zunahme der Masse des Pniktids für eine Begünstigung der Lokalisierung, so daß für CeSb eine Besetzungszahl von nahezu 1 für den lokalen $4f$ -Zustand angenommen werden kann.

Der Grundzustand eines freien Ce^{3+} -Ions besitzt einen Gesamtdrehimpuls von $j = 5/2$ und ist sechsfach entartet. Der Einbau in einen Kristall sorgt jedoch für ein zusätzliches elektrostatisches Potential, welches in der Aufhebung der Entartung resultiert. In einer kubischen Umgebung kommt es nun zu einer Aufspaltung des Grundzustandes in ein Dublett Γ_7 und ein Quartett mit Γ_8 -Symmetrie, die in Abbildung 4.1 schematisch dargestellt ist [Ful85]. Während die Aufspaltung der Kristallfeldniveaus (CEF) für die leichten Pniktide über 150 K beträgt, sinkt diese bis auf 37 bzw. 8 K für die schweren Elemente Sb und Bi

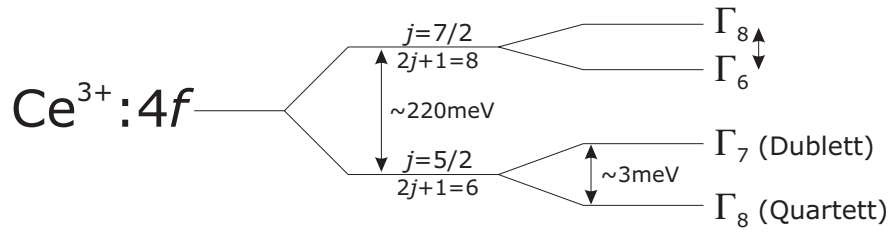


Abbildung 4.1: Die Kristallfeldaufspaltung des Grundzustandes des Ce $4f$ -Niveaus im kubischen Kristallfeld von CeSb ist um fast zwei Größenordnungen kleiner als die Aufspaltung aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung [Loe85].

[Heer79]. Wie in der überwiegenden Zahl der Seltenerdpniktide [Bir73] so wird auch in CeP und CeAs der Grundzustand durch das Γ_7 -Dublett gebildet [Heer79]. Für CeSb scheint dies nur in verdünnten Verbindungen der Fall zu sein [Coo72], während für reines CeSb bei tiefen Temperaturen der Zustand niedrigster Energie Γ_8 -Symmetrie aufweist [Bou80].

Untersuchungen mittels Neutronenstreuung geben einen Hinweis für die Ursache dieser exponierten Stellung. Während Magnetisierungsmessungen auf ein magnetisches Moment von $2.06 \mu_B$ pro Cerion schließen lassen [Bar75], ergeben Messungen mit polarisierten Neutronen einen Wert von $1.91 \mu_B$ für das magnetische Moment des $4f$ -Elektrons in ferromagnetisch geordnetem CeSb [Bou80]. Diese Diskrepanz in Verbindung mit der Abweichung vom Wert des freien trivalenten Cerions von $2.14 \mu_B$ deuten auf einen zusätzlich vorhandenen Beitrag hin. Wie zu einem späteren Zeitpunkt noch näher ausgeführt wird, findet eine Hybridisierung der $4f$ -(Ce)- und der $5p$ -(Sb)-Zustände statt. Die Spinpolarisation der lokalisierten $4f$ -Elektronen sorgt über das p - f -Mixing auch für eine Ausrichtung der $5p$ -Elektronen, die wiederum eine Erhöhung des gesamten magnetischen Momentes zur Folge hat [Ant94].

Dieses Zusammenspiel von Kristallfeld und Bandhybridisierung kommt auch in der magnetischen Anisotropie zum Tragen. Führt eine kubische Symmetrie des Kristallfeldes allein zur Ausbildung der leichten Achse der Magnetisierung in $[111]$ -Richtung [Tra63], so bewirkt das stark anisotrope p - f -Mixing eine Rotation der leichten Achse in die $[100]$ -Richtungen [Bus67]. Die Konkurrenz der beiden genannten Effekte läßt sich durch Dotierungsexperimente mit $Ce_x(Y,La)_{1-x}Sb$ nachweisen, in denen sowohl die Variation der leichten Magnetisierungsachse,

sowie auch der Wechsel des Grundzustandes von Γ_8 zu Γ_7 beobachtet werden kann [Coo72].

4.2 Elektronische Struktur

Intermetallische Verbindungen zwischen Seltenen Erden oder Aktiniden als Kation und Pniktiden oder Chalkogeniden als anionischem Bindungspartner kristallisieren im allgemeinen in der kubischen Kochsalzstruktur [Nor93]. Auch aufgrund dieser Kristallstruktur kommt es zur Ausbildung einer charakteristischen Bandstruktur der verschiedenen Verbindungen. Bei der Kombination eines dreiwertigen Seltenerdions mit einem ebenfalls dreiwertigen Pniktidion ist das nominell anionische p -Band knapp unterhalb der Fermi-Energie angesiedelt, während das kationische d -Band gerade darüber liegt [Nor93]. Mit einer solchen Ladungsbalance wird der Fermi-Level in einem Gap liegen und es kommt zur Ausbildung eines halbleitenden oder halbmetallischen Verhaltens. Letzteres tritt auf, wenn es zu einem indirekten Überlapp der beiden Bänder kommt. Der Abstand der Bänder wird im wesentlichen durch das Anion bestimmt und schrumpft mit dessen zunehmendem Radius. Der Ionenradius beeinflusst auch direkt den Interionenabstand, der in der NaCl-Struktur in Richtung der Würfelkanten nur eine halbe Gitterkonstante beträgt. Dieser geringe Abstand sorgt für einen signifikanten kovalenten Beitrag zur Kristallbindung. Das ursprüngliche p -Band knapp unterhalb der Fermi-Energie verliert seinen rein orbitalen Charakter und es werden netto weit weniger als drei Elektronen zwischen den Ionen transferiert.

Der lokale positive ionische Charakter am Ort der Kationen führt zu einer Kontraktion der f -Orbitale und somit zu einer Verstärkung der Lokalisierung der für das magnetische Verhalten maßgebenden $4f$ -Elektronen. Die Kopplung der f -Zustände mit den Leitungselektronen ist im allgemeinen recht schwach. Durch die Ausdehnung der Orbitale in $[100]$ -Richtung kann jedoch eine Wechselwirkung mit den, ebenfalls in $[100]$ -Richtung orientierten, p -Orbitalen der Anionen auftreten. Die Mischung der Wellenfunktionen ist für die leichtesten, und somit auch kleinsten, Anionen am größten und wird schwächer für die schwereren Elemente dieser Gruppe. Der Abstand der Seltenen Erden oder Aktinide ist so groß, daß

ein direkter f - f -Überlapp vernachlässigt werden kann.

Eine besondere Stellung unter den Seltenerdpniktiden nehmen die Verbindungen CeX ein, da sie bei dreifacher Ionisation gerade ein einzelnes f -Elektron aufweisen. Zur besseren Einordnung der von diesem besetzten f -Niveau herrührenden besonderen physikalischen Eigenschaften, werden vor allen Dingen die Verbindungen LaX als unmagnetische Referenzen herangezogen. Die bezüglich des elektronartigen Zustandes komplementären lochartigen Verbindungen sind die YbX. Ein grundlegendes Problem, das beim Vergleich der physikalischen Eigenschaften verschiedener Systeme auftritt, ist die starke Abstandssensitivität der Wechselwirkungen. Da eine Modulation der Elektronenkonfiguration durch den Austausch eines Bindungspartners meist auch eine Änderung des Gitterabstandes impliziert, sind die beiden Einflüsse kaum isoliert voneinander zu betrachten.

4.2.1 Bandstruktur

Wie schon erwähnt, gehört CeSb zu den trivalenten Seltenerdmonopniktiden. Diese sind Halbleiter mit kleiner indirekter Bandlücke oder Halbmetalle mit einem schwachen Bandüberlapp. Die physikalischen Eigenschaften ändern sich dabei systematisch mit zunehmender Masse des Pniktids. Durch die Ausbildung des zwi-schervalenten Zustandes nimmt das System mit dem leichtesten Element dieser Gruppe, CeN, eine Sonderstellung ein, dessen Valenzfluktuationen die physikalischen Eigenschaften bestimmen [Olc79].

Den Ausgangspunkt für Bandstrukturüberlegungen bildet das unmagnetische LaSb. In Abbildung 4.3 ist der berechnete Verlauf der Bandstruktur dieser Verbindung skizziert, wie sie im Rahmen einer vollrelativistischen APW-Methode (*augmented plane wave*) in der lokalen Dichtenäherung (*LDA*) erhalten wird [Has85]. Es zeigt sich, daß das Valenzband im wesentlichen durch die Pniktid p -Zustände gebildet wird, während das Leitungsband dem La $5d$ -Zustand zugeschrieben werden kann. Die resultierende Fermi-Fläche besteht aus lochartigen Zuständen am Γ -Punkt, sowie elektronenartigen Anteilen an den X-Punkten der Brioullinzone. Die Spin-Bahn-Kopplung sorgt für eine Aufspaltung des Valenzbandes im Zentrum der Brillouinzone in Zustände mit Γ_6 - bzw. Γ_8 -Symmetrie, deren Abstand (0.1-1.66 eV) mit ansteigender Masse der Pniktidteilchen zunimmt [Kas92].

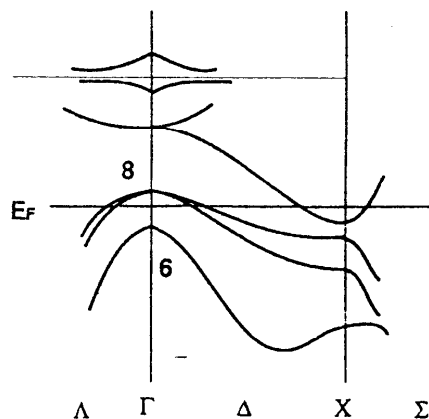


Abbildung 4.2: Die skizzierte Bandstruktur zeigt den für Seltenerdmonopniktide charakteristischen Verlauf (aus [Kas93a]). Die p -Valenzbänder besitzen ein Maximum am Γ -Punkt, während die d -artigen Leitungsbänder an den X -Punkten jeweils ein Minimum besitzen.

Aus inversen Photoemissionsspektren ergibt sich für das unbesetzte $4f$ -Niveau als Abstand zur Fermienergie ein Wert von 5 eV [Kas93a].

Ersetzt man nun das La durch Ce, so erhält man aufgrund des zusätzlichen f -Elektrons weitere Wechselwirkungsmechanismen. Der $4f$ -Zustand des trivalenten Cer weist in der kubischen Umgebung das in Abbildung 4.1 dargestellte Energieschema auf. Die Zustände mit Γ_8 -Symmetrie hybridisieren sehr stark mit dem p -Valenzband entsprechender Symmetrie, was zu einer leichten Absenkung des Maximums des Lochbandes am Γ -Punkt zur Folge hat. Eine Mischung mit dem d -Leitungsband erfolgt nur für die $4f$ -Zustände mit Γ_7 -Symmetrie. Das d - f -Mixing ist jedoch sehr viel schwächer als das p - f -Mixing, so daß letzteres für die physikalischen Eigenschaften der CeX-Systeme eine entscheidene Rolle spielt.

Das p - f -Mixing sorgt für eine Absenkung des $4f$ -Niveaus und eine Anhebung der Valenzbänder durch kondoartige bonding-antibonding-Effekte. Eine Anhebung der p -Bänder bis hin zu einem Energieüberlapp mit den d -Bändern resultiert in einer Elektronenverschiebung und einem realen Energiegewinn. Die weitere Anhebung der Valenzbänder über die Fermienergie hinaus resultiert in einem Wechsel der Valenzelektronen in die Leitungsbänder und einer gleichzeitigen Erhöhung der Zahl der beweglichen Elektronen. Diese Wechselwirkung ruft außerdem eine Anhäufung der p -Löcher um die Γ_8 -Zustände hervor. Diese Ansamm-

lung erhöht wiederum die p - f -Mixing-Energie und führt zu einem sich selbst verstärkenden Effekt, der für tiefe Temperaturen in einer Absenkung der Energie der Γ_8 -Zustände unterhalb der Γ_7 -Niveaus resultiert.

4.2.2 Experimentelle Bestimmung der Bandstruktur

Die Standardmethode zur Ermittlung der Topologie von Fermiflächen ist die de Haas-van Alphen-Methode [Aoki91,Nor86]. Hiermit können bei Volumenproben auch Messungen unter Druck durchgeführt werden [Tak98]. Mit der HR-ARPES-Methode (*winkelaufgelöste Photoemissionsspektroskopie*) kann bei hinreichender Energieauflösung die Bandstruktur direkt bestimmt werden. In der Gruppe von T. Takahashi an der Universität Sendai wurden hierzu Messungen an LaSb, CeSb und USb durchgeführt [Kum99]. Die in Abbildung 4.3 gezeigten Bandschemata für USb und LaSb erhält man durch Bildung der zweiten Ableitung der HR-ARPES-Spektren der He I-Resonanzlinie (21.22 eV), die unter variablen Winkeln zur Probenoberfläche aufgenommen wurden. Dargestellt sind die Wurzel der Intensitäten in Graustufen als Funktion des Wellenvektors und der Bindungsenergie

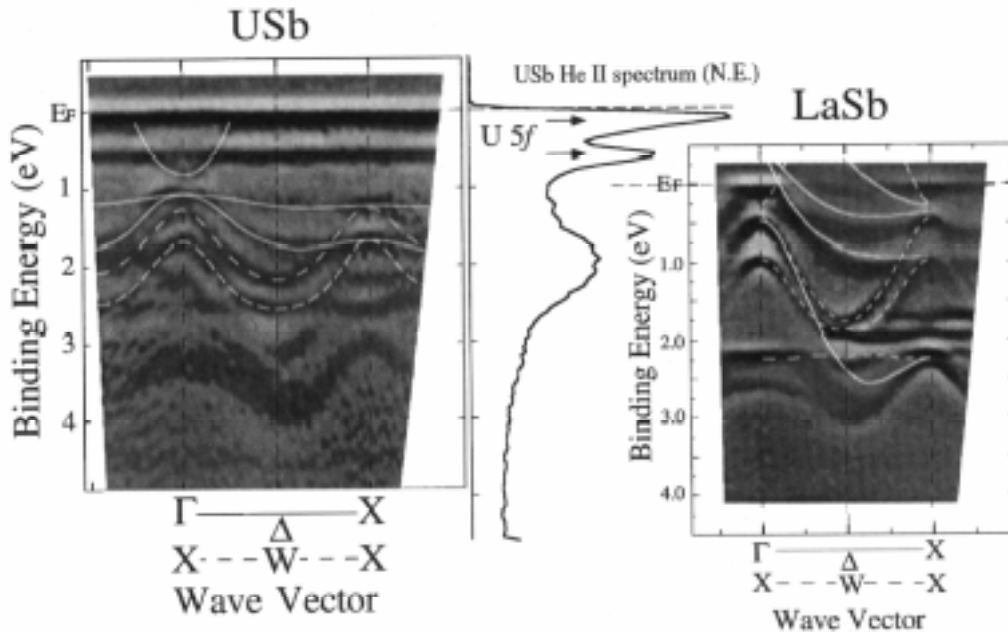


Abbildung 4.3: Mittels HR-ARPES ermittelte Bandstrukturen für USb und LaSb (aus [Kum99]).

gie. Die dunklen Bereiche entsprechen den *Bändern*. Bei dieser Auswertung wurden keine Korrekturen im Hinblick auf eventuell differierende Streuquerschnitte durchgeführt.

Während die eingezeichneten Linien im Spektrum von USb nur der Verdeutlichung dienen, entsprechen die Graphen im rechten Teil Bandstrukturrechnungen, die von A. Hasegawa an der Universität Niigata durchgeführt wurden [Has85] und mit den erhaltenen Ergebnissen sehr gut übereinstimmen. Erscheint die Bandstruktur für CeSb trotz des zusätzlichen $4f$ -Elektrons im Vergleich zu LaSb nahezu unverändert [Kum98], so ist diese bei USb deutlich verschieden. Während keine Fermiflächen an den X-Punkten zu finden sind, tritt am Γ -Punkt anstatt der Lochzustände eine große Elektronentasche auf, die vermutlich in den U $6d$ -Zuständen ihren Ursprung hat und für das metallische Verhalten verantwortlich ist. Zusätzlich fallen zwei sehr flache Bänder nahe der Fermikante auf, die den $5f$ -Zuständen zugeschrieben werden können und die Fermienergie nicht schneiden. Gleiches gilt auch für die Sb $5p$ -Bänder, die weit unterhalb von E_F liegen und im Gegensatz zu LaSb vollständig besetzt sind. Dies deutet daraufhin, daß in USb ein anderer Mechanismus als das p - f -Mixing für die anomalen magnetischen Eigenschaften verantwortlich ist.

Im Einklang mit theoretischen Betrachtungen entspricht die mittels HR-ARPES ermittelte Bandstruktur von CeSb im wesentlichen der von LaSb (vgl. Abb. 4.4). Beim Vergleich der elektronischen Strukturen im para- und im antiferromagnetisch geordneten Bereich fällt deutlich die Aufwärtsverschiebung der beiden Lochbänder, sowie das Absinken des Elektronenbandes bei einsetzender magnetischer Ordnung auf. Dies bedeutet ein gleichzeitiges Ausweiten der Lochtaschen am Γ -Punkt und der Elektronentaschen an den X(M)-Punkten.

Für thermische Energien größer als die Kristallfeldaufspaltung ($\Delta_{\text{CEF}} = 37 \text{ K}$ [Bir73]) ist auch der energetisch höherliegende Γ_8 -Zustand besetzt. Die Hybridisierung des thermischen angeregten Zustands mit dem $5p$ -(Sb)-Zustand gleicher Symmetrie wird für sinkende Temperaturen sehr stark unterdrückt. Für Temperaturen kleiner als eine kritische Temperatur (T_N) stabilisiert sich jedoch der Γ_8 -Zustand auf Kosten des paramagnetischen Γ_7 -Zustandes als Konsequenz der Formation ferromagnetischer Ebenen mit vollständig polarisiertem $4f$ - Γ_8 -Zustand ($4f$ - Γ_{80}). Die Magnetisierung zeigt in Richtung der z -Achse, da die

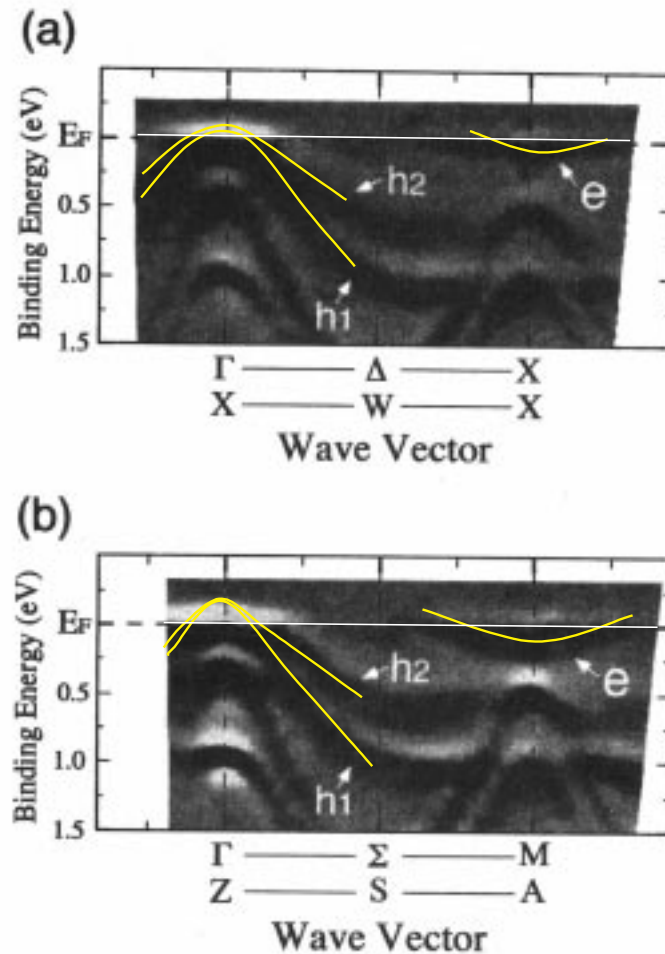


Abbildung 4.4: Die mittels HR-ARPES ermittelten Bandstrukturen für CeSb in der (a) paramagnetischen und der (b) antiferromagnetischen Phase bei den Temperaturen 30 K bzw. 10 K zeigen, daß mit dem magnetischen Phasenübergang auch eine Änderung der Loch- und Elektronentaschen einhergeht. Die Änderung der Richtungsangaben resultiert aus der Faltung der Brillouinzone in der AF-Phase (aus [Kum97]).

Wellenfunktion des $4f-\Gamma_{80}$ -Zustandes in der xy -Ebene in Richtung der Sb $5p$ -Orbitale ausgedehnt ist und das $p-f$ -Mixing folglich in der Ebene verstärkt wird. Diese Wechselwirkung verursacht eine Verschiebung des p -(Sb)-Zustandes zu höheren Energien und gleichzeitig eine Absenkung des $4f-\Gamma_8$ -Zustandes durch den bonding-antibonding-Effekt. Obwohl die Verschiebung mit der $p-f$ -Mixing-Stärke (100–200 meV [Tak85]) skaliert, ist der Gesamtenergiegewinn aufgrund der niedrigen Löcherzahl nur gering. Zur Kompensation der Überschußlöcher, die durch die Verschiebung des p -(Sb)-Bandes hervorgerufen werden, steigt das

Fermi-Niveau. Dies ist gleichbedeutend mit einer Absenkung des d -(Ce)-Bandes an der Zonengrenze, so daß beim Übergang zu Temperaturen unterhalb T_N sowohl eine Vergrößerung der Loch- als auch der Elektronentaschen auftritt, die auch in Abb. 4.4 zu beobachten ist.

Diese Änderung der Ladungsträgerdichte bei einsetzender magnetischer Ordnung bestärkt den Gedanken, durch Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes eine gezielte Modulation der Ladungsträgerkonzentration bewirken zu können, die wiederum eine Renormierung der magnetischen Übergangstemperatur zur Folge haben könnte. Auf diesen Aspekt soll später noch näher eingegangen werden.

4.3 Elektronischer Transport in Volumenproben

Auch im elektronischen Transport zeigen sich die Besonderheiten der Cermopniktide. Obwohl die Bandstruktur und die Anzahl der Ladungsträger bei Raumtemperatur (~ 0.02 pro Seltenerdatom) für die Verbindungen LaSb, YbX ($X = \text{As, P}$) und CeX ($X = \text{Sb, Bi}$) im wesentlichen übereinstimmen, zeigen sie ein deutlich unterschiedliches Verhalten im spezifischen Widerstand. LaSb zeigt den in Abb. 4.5 dargestellten typischen Verlauf eines Halbmetalls. Das Verhalten wird dabei durch den phononischen Beitrag dominiert und kann mit:

$$\rho_{\text{phon}} = \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^5 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4}{e^x - 1} dx \quad (4.1)$$

unter Annahme einer Debye-Temperatur $\Theta_D = 250$ K sehr gut beschrieben werden. Das Widerstandsverhalten der Kondo-Systeme YbX ähnelt trotz einsetzender Kondo-Streuung dem des LaSb [Kas93a]. Grund dafür ist die Ausbildung des Kondo-Singletts der $4f$ -Zustände mit den Löchern am Γ -Punkt. Die Leitungselektronen sind davon jedoch unbeeinflusst, so daß es zu einem Kurzschluß des Kondo-Streukanals kommt. Da die Temperaturabhängigkeit der Leitungselektronen in YbX der von LaSb gleicht, ist auch der Widerstandsverlauf entsprechend.

Der Unterschied zwischen YbX und CeX liegt im $4f$ -Grundzustand. Da die Lochzustände mit Γ_6 -Symmetrie nur mit dem $4f$ -Zustand mit $j = 7/2$ ein Kondo-Singlett bilden, geschieht dies für YbX auch im Grundzustand. Die Kondo-Streuung tritt für CeSb somit nur bei höheren Temperaturen auf, wenn eine thermische Anregung mit $j = 7/2$ stattfinden kann.

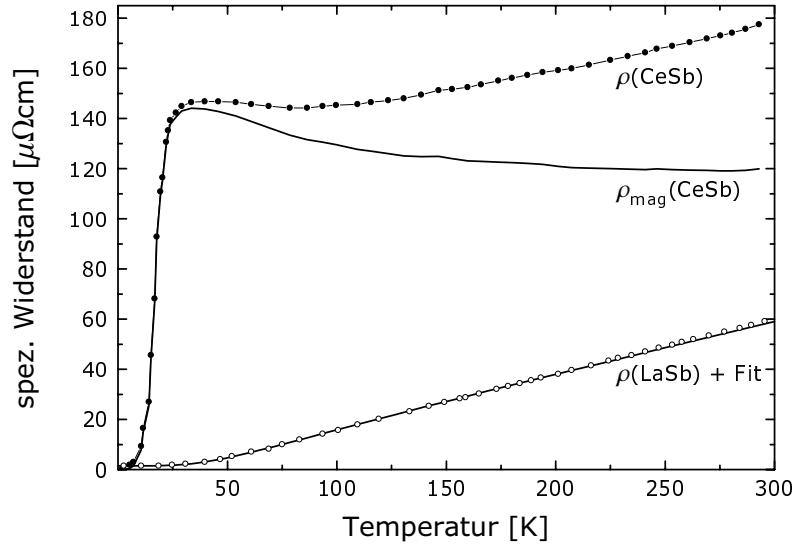


Abbildung 4.5: Während LaSb (Daten aus [Kas93a]) den typischen halbmetallischen temperaturabhängigen Widerstandsverlauf besitzt, zeigt CeSb (Daten aus [Suz81]) einen drastischen Abfall bei der magnetischen Ordnungstemperatur.

Aufgrund der großen Analogie in Kristall- und Bandstruktur läßt sich mit Hilfe des Widerstandsverlaufes von LaSb ($\rho(\text{LaSb})$) auf den phononischen Widerstandsbeitrag bei CeSb schließen und der magnetisch dominierte Widerstandsbeitrag ($\rho_{\text{mag}}(\text{CeSb})$) extrahieren. Hier zeigt sich ein typischer Kondo-artiger Anstieg für sinkende Temperaturen mit einem Maximum bei etwa 30 K. Sowohl die einsetzende magnetische Ordnung, als auch die Unterdrückung der thermischen Besetzung des angeregten $4f$ -Zustandes sorgt für eine Reduktion der vorhandenen Streukanäle und eine deutliche Zunahme der Leitfähigkeit. Das Restwiderstandsverhältnis kann in Einkristallen bis zu 250 betragen [Kas93b].

4.4 Elektronischer Transport dünner Schichten

Die Messungen des elektrischen Widerstandes der CeSb-Dünnschichten wurden in Standard-Vierpunktgeometrie durchgeführt. Zur Erzeugung einer definierten Meßgeometrie wurden die Proben photolithographisch strukturiert und mit einem Argonionenstrahl geätzt. Die Transportmessungen wurden sowohl in einem ^3He - als auch in einem ^4He -Kryostaten durchgeführt, so daß experimentell ein

Temperaturbereich von 0.3–300 K zugänglich war.

Repräsentativ sind in Abb. 4.6 die Ergebnisse zweier Proben mit unterschiedlicher Orientierung dargestellt, die auf den Saphirsubstraten a- und c-Fläche präpariert wurden und in (100)- bzw. (111)-Orientierung aufgewachsen sind. Der Verlauf beider Widerstandskurven ist in qualitativer Übereinstimmung mit dem im vorherigen Kapitel diskutierten Verhalten von CeSb-Volumenproben. Auffallend ist jedoch die starke Anhebung des Widerstandsniveaus der (100)-orientierten Schicht (CeSb_{100}), welches bei Raumtemperatur etwa um den Faktor 1.7 gegenüber Einkristallwerten überhöht ist. Die weiteren Signaturen, wie der leichte Abfall des spezifischen Widerstandes mit sinkender Temperatur bis zum Einsetzen der Kondo-Wechselwirkung, der damit verbundene Anstieg bis zum Bereich einsetzender Kohärenz und schließlich der abrupte Abfall mit zunehmender magnetischer Ordnung, sind völlig analog ausgebildet. Zu Bemerken ist jedoch der sehr hohe Restwiderstand für $T \rightarrow 0$, der in einem Restwiderstandsverhältnis (RRR) von lediglich 1.7 resultiert.

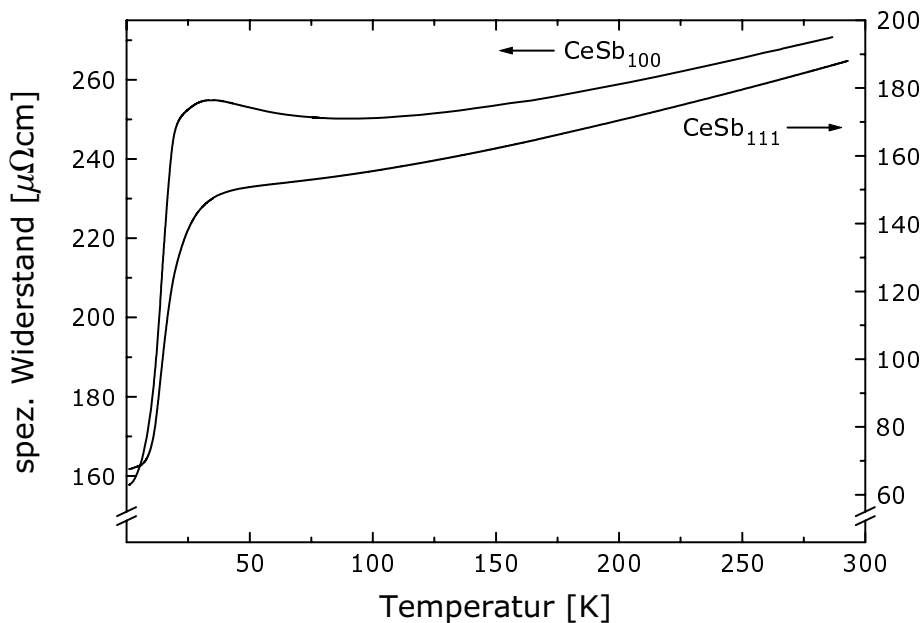


Abbildung 4.6: Während der spezifische Widerstand (100)-orientierter Proben gegenüber den Einkristallen stark erhöht ist, entspricht die Temperaturabhängigkeit in den (111)-orientierten Filmen dem von Einkristallen bekannten Verlauf. Lediglich das geringe Restwiderstandsverhältnis weicht vom idealen Verhalten ab.

Die kristallographisch sehr viel besser orientierte Probe auf Saphir (0001) zeigt ebenfalls den schon diskutierten Verlauf (CeSb_{111}). Im Gegensatz zu CeSb_{100} entspricht der spezifische Widerstand für Temperaturen oberhalb der Kohärenztemperatur dem von CeSb Einkristallen. Jedoch ist der Restwiderstand auch in diesen Schichten noch sehr hoch, so daß RRR den Wert von 2.7 nicht übersteigt. Das lokale Maximum des Widerstandes im Bereich kurz oberhalb der Kohärenztemperatur ist nur sehr schwach ausgeprägt.

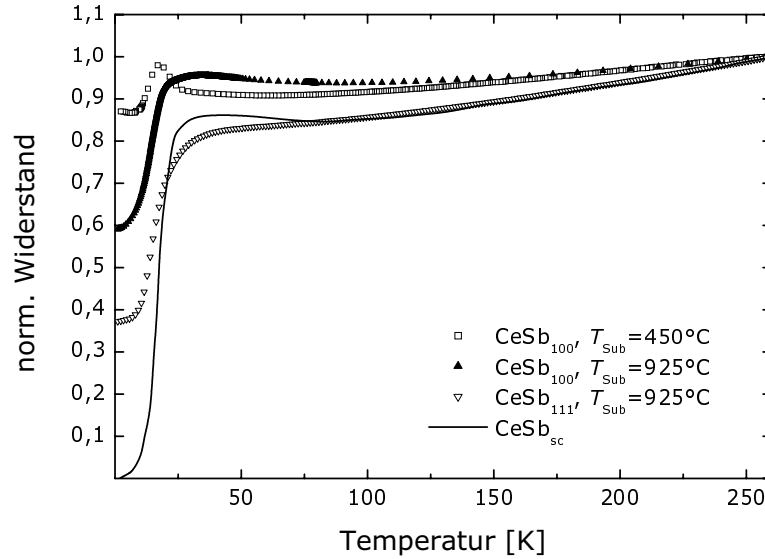


Abbildung 4.7: Die normierte Auftragung des elektrischen Widerstandes zeigt, daß das Verhalten der (111)–orientierten Schichten für Temperaturen oberhalb von 70 K mit dem Einkristallverlauf (CeSb_{sc}) identisch ist. Nur die (100)–orientierten Schichten zeigen eine Kondo–artige Überhöhung, die auch in Einkristallen beobachtet wird. Die zunehmende kristalline Ordnung sorgt für eine stetige Abnahme des Restwiderstandes.

Im direkten Vergleich bei der Auftragung des auf $\rho(T = 260 \text{ K})$ normierten Widerstandes in Abb. 4.7 zeigen sich die Abweichungen deutlich. Im Bereich hoher Temperaturen entspricht der Verlauf der (111)–orientierten Schichten exakt dem an Einkristallen gefundenen Verhalten. Erst für Temperaturen unterhalb von 75 K findet eine Abweichung statt. In diesem Bereich entspricht die Messung der in (100)–Richtung aufgewachsenen Schicht dem Einkristallverhalten sehr viel besser. In beiden Fällen ist der Widerstandsabfall jedoch bei weitem nicht so stark ausgeprägt.

Zur Illustration des Einflusses der kristallinen Güte ist in dieser Graphik auch die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes einer Probe gezeigt, die bei einer niedrigen Substrattemperatur ($T_{\text{Sub}} = 450^\circ\text{C}$) deponiert wurde. Wie in Kap. 2.4.4 erläutert, weisen diese Filme keine Epitaxiebeziehung zum Substrat auf. Die aufwachsenden Inseln sind in der Substratebene isotrop angeordnet, während die Mosaizität der (100)–Richtungen senkrecht zum Substrat nur unwesentlich größer ist als die der bei optimalen Bedingungen hergestellten Schichten. Der spezifische Widerstand ist in diesen Schichten mit $\rho(T = 300\text{ K}) = 600\ \mu\Omega\text{cm}$ sehr stark erhöht. Die Widerstandserhöhung, sowie die sehr ausgeprägte Peakstruktur knapp oberhalb des magnetischen Phasenübergangs wurden auch bei Druckexperimenten an Einkristallen beobachtet [Hor86,Mori91]. Das Anlegen von hydrostatischem Druck resultiert in einer sehr starken Erhöhung von T_N , die auf über 60 K ($p > 5\text{ GPa}$) ansteigen kann [Mori93]. Jedoch konnten in den dünnen Filmen der Orientierung (100) weder Gitterverzerrungen noch eine erhöhte Néel–Temperatur in den Transportmessungen nachgewiesen werden.

Obwohl eine uniaxiale Verzerrung der (111)–Schichten festgestellt wurde, ist in diesen Proben kein Feature zu erkennen, was auf einen internen Druckaufbau hindeuten würde. So ist weder der spezifische Widerstand bei hohen Temperaturen angehoben, noch tritt eine signifikante Überhöhung in der Nähe von T_N auf, die von T. Kasuya auf die Stabilisierung einer magnetischen Polaronenflüssigkeit zurückgeführt wird [Kas93b].

4.5 Erklärung des Widerstandsverhaltens dünner Schichten

Eine eindeutige Zuweisung der Ursachen für die auftretenden Abweichungen kann an dieser Stelle nicht getroffen werden, da insbesondere für den Bereich kohärenter Streuung und einsetzender magnetischer Ordnung adäquate theoretische Modelle fehlen. Wie schon im vorangehenden Kapitel erläutert, ergibt die Interpretation der Daten im Hinblick auf einen intrinsisch wirkenden Druck, wie er beispielsweise bei der Präparation von UPt_3 –Dünnschichten aufgebaut wird [Huth96,Bonn99], kein konsistentes Bild. Wie die Meßkurve für polykristallines CeSb in Abb. 4.8

zeigt, bewirkt auch die fehlende langreichweitige Ordnung keine nennenswerte Erhöhung des Restwiderstandes. Die Beobachtung der Abnahme des spezifischen Widerstandes mit zunehmender In-plane-Orientierung scheint somit primär nicht auf geometrischen Ursachen zu beruhen. Dotierungsexperimente zeigen, daß die Substitution von Ce durch andere Seltenerd-Atome, wie z.B. La, zu einer graduellen Renormierung des Verhaltens bis hin zum komplementären System führt.

Da der spezifische Widerstand der Seltenerdpniktide für CeSb am größten ist, resultiert eine Fehlbesetzung der Ce-Plätze zumeist in einer Reduktion des Widerstandes bei Raumtemperatur [Suz93], welche in unseren Proben jedoch nicht beobachtet wurde. Geringe Substitutionen der Sb-Plätze hingegen haben, neben einer Erhöhung des Gesamtwiderstandsniveaus, meist auch eine komplette Veränderung des Tieftemperaturverhaltens zur Folge. Dotierungsexperimente mit Te [Esc82] oder Ni [Adr99] zeigen eine deutliche Erhöhung des Restwiderstandes. Die Substitution von Sb mit Ni resultiert in einer Unterdrückung des p - f -Mixing, was dem Überlapp des p -(Sb)-Bandes mit dem d -(Ni)-Band zugeschrieben wird. Dadurch kommt es zu einem Auffüllen der Lücken, die an der Hybridisierung mit dem Ce- Γ_8 -Zustand beteiligt sind und somit zu einer Behin-

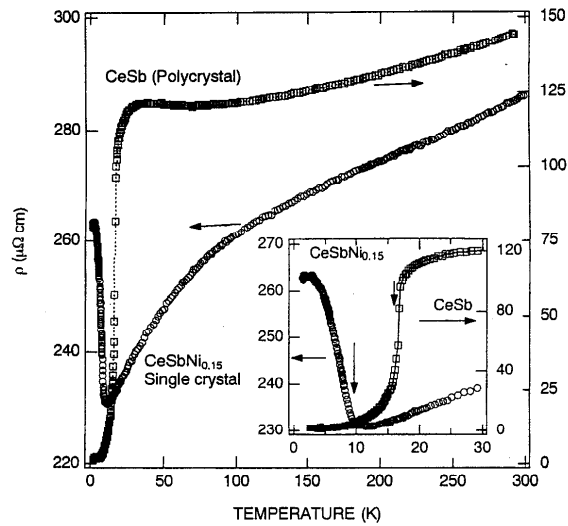


Abbildung 4.8: Der Einbau von Ni hat eine deutliche Erhöhung des spezifischen Widerstandes, sowie eine vollständige Renormierung für den Verlauf bei $T \rightarrow 0$ zur Folge. Die fehlende einkristalline Ordnung führt dahingegen lediglich zu einer Absenkung des spezifischen Widerstandes bei Raumtemperatur (entnommen aus: [Adr99]).

derung des kohärenten Zustands, die in einem Wiederanstieg von ρ für kleine Temperaturen resultiert (Abb. 4.8). Die Dotierung sorgt auch für eine Anhebung des gesamten Widerstandsniveaus, so daß phänomenologisch die Abweichungen von Dünnschicht- und Volumendaten auch durch Defekte auf dem Sb-Untergitter erklärt werden könnten.

4.5.1 Empirische Beschreibung des Widerstandsverlaufes

Vergleicht man die Vielzahl der gemessenen Temperaturverläufe des elektrischen Widerstandes so fällt auf, daß die Kurven der kristallin gut geordneten Proben bis zum Einsetzen der Kohärenz und der magnetischen Ordnung dem Verlauf von Einkristallen sehr gut folgen. Dies ist in Abbildung 4.9 dargestellt. Die Abnahme der kristallinen Ordnung reduziert auch den Widerstandsabfall mit sinkender Temperatur. Nimmt der geordnete Anteil noch weiter ab, kommt es schließlich auch zur Unterdrückung der magnetischen Ordnung und dem damit verbundenen Verschwinden des Abfalls bei tiefen Temperaturen. Ein (111)-orientierter Film auf Saphir ($11\bar{2}0$) ist aufgrund des großen Gittermisfits sehr schlecht geordnet und weist schließlich ein Temperaturverhalten des Widerstandes auf, welches für $T \rightarrow 0$ proportional zu T^2 verläuft und sehr gut mit dem Einzelionen-Kondo-Modell [Ful95] beschrieben werden kann.

Es liegt nahe, den Widerstand der präparierten Schichten als Überlagerung eines intrinsischen und eines defekt-induzierten inkohärenten Beitrags auszudrücken. Während der intrinsische Anteil (ρ_{intr}) durch den Temperaturverlauf von einkristallinem CeSb gegeben ist, sollte im sehr schlecht (111)-orientierten Film auf Saphir ($11\bar{2}0$) der inkohärente Beitrag (ρ_{ink}) vollständig dominieren. Unter Annahme dieser beiden Grenzfälle wird nun versucht, den Widerstandsverlauf einer beliebigen Probe gemäß:

$$\rho(T) = a_1 \cdot \rho_{\text{intr}} + a_2 \cdot \rho_{\text{ink}} \quad (4.2)$$

zu beschreiben. Normiert man den Widerstand so ergibt sich:

$$\frac{\rho(T)}{\rho(T_0)} = \frac{a \cdot \rho_{\text{sc}}(T) + \rho_{\text{ink}}(T)}{a \cdot \rho_{\text{sc}}(T_0) + \rho_{\text{ink}}(T_0)}. \quad (4.3)$$

Will man nur den elektronischen bzw. magnetischen Streubeitrag berücksichtigen, so muß der phononische Anteil separiert werden. Dies kann mit Hilfe des

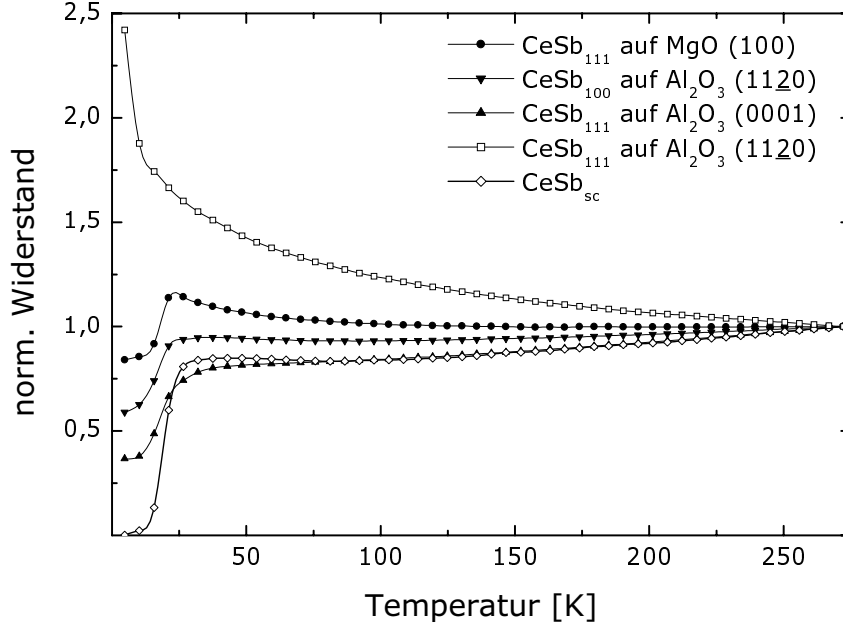


Abbildung 4.9: Vergleicht man die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes verschiedener CeSb-Dünnschichtproben, so bewegen sich diese stets zwischen den Grenzfällen eines schlechten (111)-orientierten Films auf Saphir (a-Fläche)(□) und den Werten für CeSb-Einkristalle (◇).

bekanntem Widerstandsverlaufes von LaSb geschehen. Da auch dieser Anteil von der Kristallinität der jeweiligen Probe bestimmt wird, muß hier ein zweiter Wichtungsparmeter b eingeführt werden. Somit ergibt sich die Gleichung:

$$\begin{aligned} & [a \cdot (\rho_{\text{intr}}(T_0) - b_{\text{intr}} \cdot \rho_{\text{ph}}(T_0)) + (\rho_{\text{ink}}(T_0) - b_{\text{ink}} \cdot \rho_{\text{ph}}(T_0))] \cdot \frac{\rho_{\text{ph}}(T)}{\rho(T_0)} \\ & = a \cdot (\rho_{\text{intr}}(T) - b_{\text{intr}} \cdot \rho_{\text{ph}}(T)) + (\rho_{\text{ink}}(T) - b_{\text{ink}} \cdot \rho_{\text{ph}}(T)) \end{aligned} \quad (4.4)$$

Beim Übergang zur Verwendung normierter Größen, vereinfacht sich diese zu:

$$\begin{aligned} & [\alpha \cdot (1 - 0.3) + 1 - \beta] (\tilde{\rho}(T) - \beta \tilde{\rho}_{\text{ph}}(T)) \\ & = \alpha \cdot (\tilde{\rho}_{\text{intr}}(T) - 0.3 \tilde{\rho}_{\text{ph}}(T)) + (\tilde{\rho}_{\text{ink}}(T) - \beta \tilde{\rho}_{\text{ph}}(T)) \end{aligned} \quad (4.5)$$

Die Widerstände bei T_0 sind dabei jeweils gleich eins gesetzt ($\tilde{\rho}_{\text{intr}}(T_0) = \tilde{\rho}_{\text{ink}}(T_0) = \tilde{\rho}_{\text{ph}}(T_0) \equiv 1$). $b_{\text{sc}} = 0.3$ ergibt sich aus den Einkristalldaten [Suz81]. α und β dienen als Fitparameter, die im wesentlichen den Einfluß von Defekten auf dem Sb-Untergitter und von Kristallfehlern beschreiben.

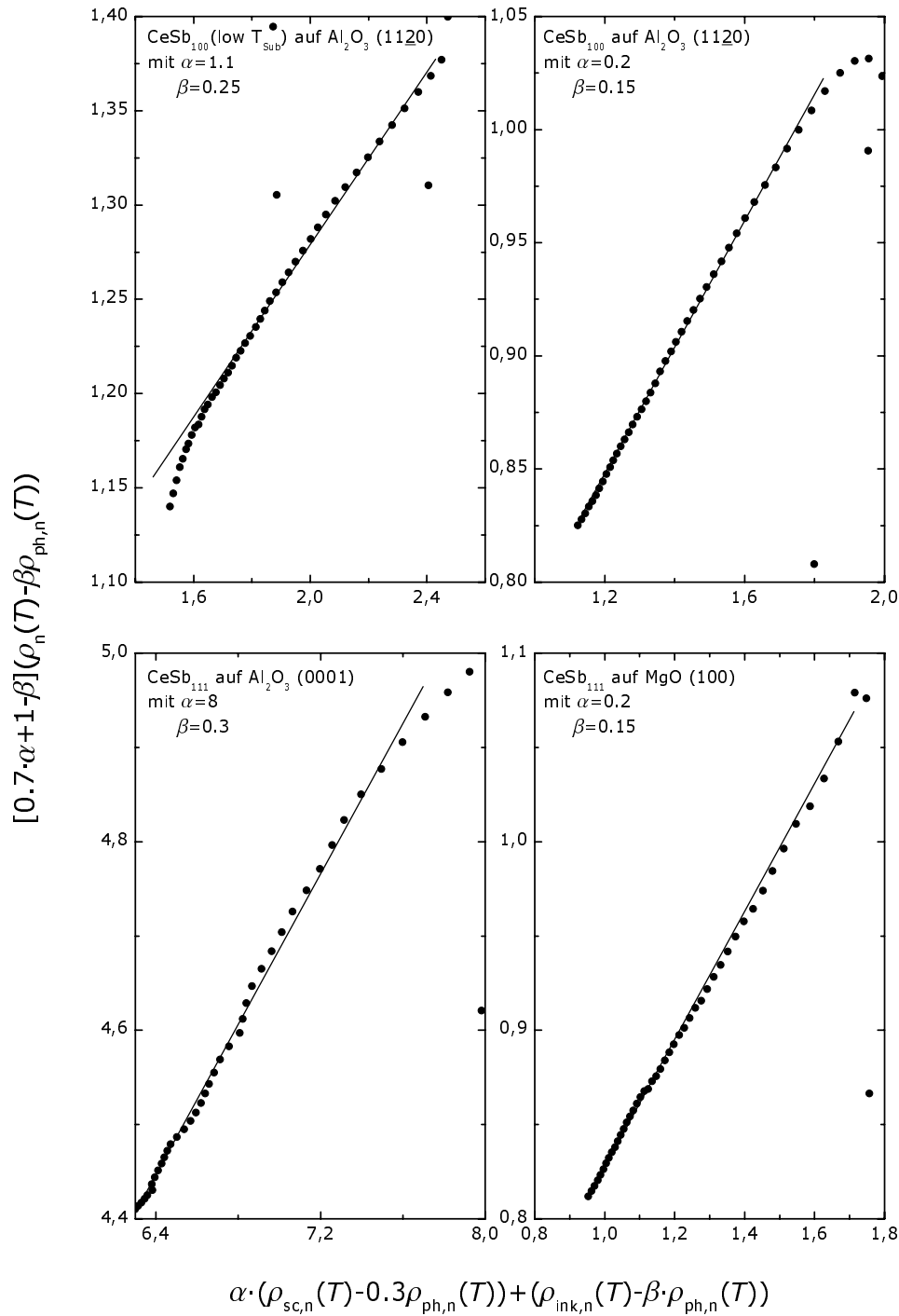


Abbildung 4.10: Beschreibung der normierten Widerstandsverläufe verschiedener Proben unter Berücksichtigung von Gl. 4.5.

Variiert man nun die Parameter α und β , so muß, unter Voraussetzung der Gültigkeit von Gleichung 4.5, die Auftragung der linken Gleichungsseite über der Rechten eine Gerade ergeben. In Abb. 4.10 ist dies beispielhaft für einige Proben getan. Die aufgestellte Beziehung ist nur für den Bereich der inkohärenten Streuung in CeSb gültig, so daß es für Werte in der Nähe bzw. unterhalb der Kohärenztemperatur (~ 25 K) zu sehr großen Abweichungen kommen kann. Für höhere Temperaturen läßt sich jedoch mit allen Proben ein linearer Zusammenhang über einen breiten Temperaturbereich erzielen. Lediglich in dem im linken oberen Graphen abgebildeten Verlauf für eine (100)-orientierte CeSb-Schicht auf Saphir a-Fläche, die bei einer sehr niedrigen Substrattemperatur ($T_{\text{Sub}} = 450^\circ\text{C}$) und im Antimonhochflußbereich aufgewachsen wurde, ist auch für sehr hohe Temperaturen eine Abweichung vom linearen Verlauf zu erkennen. Dies beruht auf einem etwas ungewöhnlichen plateauartigen Widerstandsverhalten für hohe Temperaturen (siehe Abb. 4.7), dessen Ursache ungeklärt ist. $\alpha = 1.1$ deutet darauf hin, daß der Widerstand in gleichem Maße von einem intrinsischen CeSb-Anteil als auch von einem inkohärenten Hintergrundbeitrag bestimmt wird. Die Gewichtung des phononischen Beitrages ist mit 0.25 nur leicht gegenüber dem Einkristallwert von 0.3 abgesenkt. Somit scheint die fehlende In-plane-Orientierung geringe Auswirkungen auf den phononischen Anteil zu besitzen, auch wenn man berücksichtigt, daß der inkohärente Beitrag den Gesamtwiderstand etwas anhebt und somit das Verhältnis zum phononischen Beitrag zu dessen Ungunsten verschiebt.

Für die in der Filmebene sehr viel besser orientierten Schichten, die bei hoher Substrattemperatur und niedrigem Antimonfluß deponiert wurden, ergibt sich ein etwas anderes Bild (rechts oben). Wie in Abb. 4.7 verdeutlicht, bleibt der Widerstand bis zu Temperaturen von 25 K oberhalb des Niveaus der Schicht, die bei großem Antimonüberschuß präpariert wurde. Dies führt dazu, daß zur idealen Beschreibung ein wesentlich kleineres α gewählt werden muß, d.h. der inkohärente Streubeitrag das Widerstandsverhalten sehr viel stärker dominiert. Auch ist der phononische Anteil reduziert, was auf den stark angehobenen inkohärenten Beitrag zurückzuführen ist.

Mit dem gleichen Satz von Parametern läßt sich auch eine adäquate Beschreibung des Widerstandsverlaufs einer (111)-orientierten Schicht auf MgO erreichen.

Die Schicht wurde ebenfalls bei einer Substrattemperatur von 925°C in niedrigem Antimonfluß präpariert. In dieser Probe tritt zusätzlich noch ein kleiner Anteil auf, der eine (100)–Orientierung aufweist und dafür sorgt, daß der Einfluß der verbesserten Kristallinität der geordneten Bereiche im Gesamten wieder reduziert wird.

Auf den ersten Blick scheint der sehr viel größere Einfluß des inkohärenten Streubeitrages bei den in der Filmebene besser ausgerichteten Schichten zu überraschen. Die Ursache dafür könnte in der sehr viel geringeren Antimonrate begründet sein. Während im Hochflußbereich Antimon im großen Überschuß angeboten wurde, sollte das Ce:Sb–Atomverhältnis im Niederflußbereich nahezu 1:1 sein. Da der Haftkoeffizient für Antimon jedoch nur dann von Null verschieden ist, wenn ein Antimonteilchen unmittelbar nach der Physisorption auf ein Ceratom trifft, kann ein lokales Fehlen von Antimon zu einem Einbau von Cer auf dem Kationuntergitter führen. Diese Fehlstelle würde dann als magnetische Störstelle wirken und für eine Erhöhung des inkohärenten Streubeitrages sorgen. Die verbesserte Orientierung in der Filmebene könnte allerdings für eine stärkere Gewichtung der einsetzenden Kohärenz und der magnetischen Ordnung in CeSb sorgen und somit für den stärkeren Widerstandsabfall in diesem Bereich verantwortlich sein.

Die geschilderten Unterschiede im Filmwachstum hinsichtlich der Epitaxie spiegeln sich auch in der Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes der (111)–orientierten Schichten auf Saphir c–Fläche wieder. Der Wert von $\alpha = 8$ verdeutlicht die Güte des Schichtaufbaus und der geringe Grad von magnetischen Fehlstellen. Der Wert von $\beta = 0.3$ entspricht dem an CeSb–Einkristallen im Vergleich mit LaSb bestimmten Verhältnis von phononischem und elektronischem Anteil am elektrischen Widerstand und ist ein weiteres Indiz für die hohe kristalline Güte.

Die Untersuchungen zeigen, daß die elektronischen Transporteigenschaften der präparierten Filme im Einklang mit den von Einkristallmessungen bekannten intrinsischen Verhalten von CeSb ist. Je nach Art des Präparationsprozesses ist jedoch ein inkohärenter Streubeitrag überlagert, der sich insbesondere im Temperaturbereich oberhalb von etwa 30 K bemerkbar macht. Im Bereich der einsetzenden Kohärenz und der magnetischen Ordnung dominieren diese Beiträge den

Widerstandsverlauf und führen bei nahezu allen Proben zu einer deutlichen Signatur im Bereich zwischen 10 und 30 K. Eine große Rolle bei der Erhöhung des Restwiderstandes spielt die sehr geringe Ladungsträgerkonzentration. Sie sorgt dafür, daß die elektronische Abschirmlänge für Defekte und Störstellen sehr groß wird und schon eine geringe Anzahl von Fremdatomen zu einer merklichen Behinderung des kohärenten Zustands führen und den Restwiderstand drastisch erhöhen kann.

Trotz zusätzlicher Widerstandbeiträge und der Anhebung des Restwiderstandes treten die Eigenschaften des CeSb-Systems deutlich zu Tage. Der Abfall des Widerstandes bei einsetzender magnetischer Ordnung ist eindeutig zu identifizieren und liegt bei einem zu Einkristallen äquivalenten Wert von 17 K. Befürchtungen, daß es aufgrund eventuell auftretender Gitterverzerrungen oder sich aufbauender interner Spannungen zu Renormalisierungen der elektronischen Leitfähigkeit kommen könnte, haben sich nicht bestätigt. Somit ist von dieser Seite der Weg geebnet für weitere Untersuchungen der Modulation der physikalischen Eigenschaften, die durch das Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes und die Änderung der Ladungsträgerkonzentration hervorgerufen wird. Die so gewonnenen Ergebnisse sollten somit auch auf Einkristalle übertragbar sein.

5. Magnetische Eigenschaften

Das Zusammenspiel von Kristallfeld und Nächster-Nachbar-Wechselwirkung via Hybridisierung mit Bandelektronen resultiert nicht nur in besonderen elektronischen Eigenschaften der Ce- f -Elektronen, sondern auch in einem einzigartigen magnetischen Verhalten. Wie schon erwähnt, ordnet CeSb unterhalb der Néel-Temperatur, die für Einkristalle 16 K beträgt [Bus66], antiferromagnetisch. Schon erste Magnetisierungsmessungen von Tsuchida und Wallace deuteten auf ein komplexes magnetisches Verhalten hin [Tsu65], das im weiteren Verlauf insbesondere mit Messungen der spezifischen Wärme und Neutronenstreuexperimenten eingehender untersucht wurde. Das heute etablierte magnetische Phasendiagramm von CeSb-Volumenproben umfaßt etwa 15 verschiedene magnetische Konfigurationen [Ros77].

Im folgenden sollen die besonderen Eigenschaften des Magnetismus in CeSb erläutert werden. Nach einer Darstellung der experimentellen Ergebnisse soll kurz auf die bestehenden theoretischen Vorstellungen zur Erklärung der anisotropen Wechselwirkung eingegangen werden, bevor die magnetischen Eigenschaften der Dünnschichten, soweit sie mit Magnetotransportmessungen zugänglich sind, diskutiert werden.

5.1 Magnetische Struktur von CeSb Volumenproben

Mißt man das magnetische Moment als Funktion der Kristallrichtung, so ergibt sich das in Abb. 5.1 gezeigte Bild. Aufgrund der schon angesprochenen starken Anisotropie zeigen die geordneten Momente der $4f$ -Elektronen der Ceratome stets

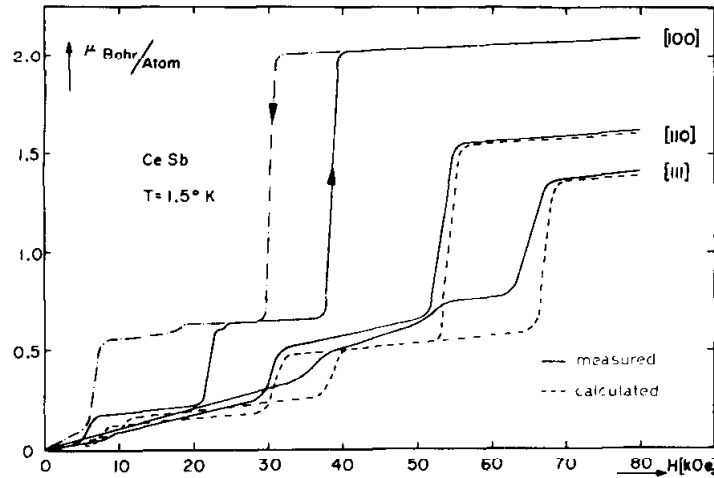


Abbildung 5.1: Die Messung des magnetischen Momentes in CeSb-Einkristallen unter Variation der Magnetfeldrichtung bezüglich der Kristallachsen zeigt, daß die $4f$ -Momente stets in Richtung der Kristallachsen ausgerichtet sind (aus: [Bus67]).

in Richtung der Kristallachsen. In den Messungen selbst wird nur die Projektion der in (100)-Richtung fixierten Momente in die jeweilige Magnetfeldrichtung detektiert. Für tiefe Temperaturen geht der antiferromagnetische Grundzustand mit steigendem Magnetfeld über mehrere Zwischenzustände in die ferromagnetische Ordnung über. Das magnetische Moment entspricht der Magnetisierung eines freien Ce^{3+} -Ions mit dem Grundzustand $j = 5/2$ (siehe auch Kapitel 4.1). Die Verdünnung der Ceratome mit Yttrium oder Lanthan führt zu einer Abschwächung des Hybridisierungs-übermittelten anisotropen Austauschs und resultiert in der Drehung der Achse der leichten Magnetisierung von [100] auf [111] [Coo72], die durch das kubische Kristallfeld bevorzugt wird.

Messungen der spezifischen Wärme deuten auf sieben magnetische Phasenübergänge zwischen T_N und $T_N/2$ hin [Ros80], deren Abfolge auch als *Devil's Staircase* bezeichnet wird [Boe79]. Durch Messungen der spezifischen Wärme bei angelegtem Magnetfeld konnte das in Abb. 5.2 gezeigte magnetische Phasendiagramm gewonnen werden, wobei die angedeuteten magnetischen Strukturen durch Neutronenstreuexperimente bestimmt wurden. Je nach variiertem Parameter, Veränderung des Magnetfelds oder der Temperatur, zeigen die Phasendiagramme dabei

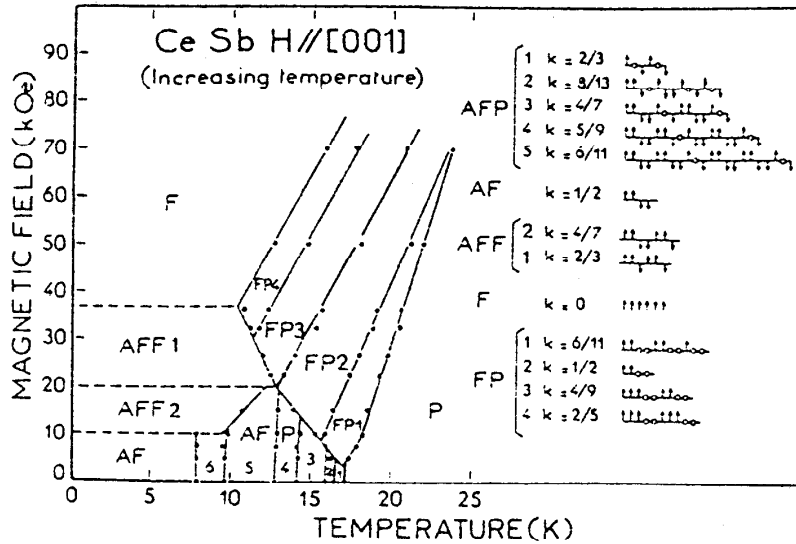


Abbildung 5.2: Das magnetische Phasendiagramm setzt sich im wesentlichen aus sechs verschiedenen Bereichen zusammen deren gemeinsames Strukturelement jeweils von ferromagnetisch geordneten Ebenen gebildet wird (aus: [Ros83]).

leichte Unterschiede, was die Phasengrenzen sowie auch die auftretenden Phasen selbst angeht. Sehr sensitiv ist die magnetische Ordnung gegenüber Änderungen der Gitterparameter. Durch Anlegen von hydrostatischem Druck steigt zum einen die Néel-Temperatur stark an [Mori93], zum anderen kommt es zur Ausbildung neuer magnetischer Konfigurationen [Cha94]. Erst für $p \geq 2.5$ kbar tritt beispielsweise die AF-I-Phase auf, während für $p \geq 10$ kbar die AFP-Phasen gänzlich unterdrückt werden. Eine Aufhebung der komplexen Strukturen kann auch durch Dotierung erzielt werden. Schon geringe Substitutionen von Ce durch La oder Yb [Sak99] bzw. von Sb durch Bi, As oder Te [Ros83, Bur80] führen zu einer völligen Modifikation der magnetischen Ordnung.

Die starke Anisotropie der Wechselwirkung der Cerionen resultiert auch in einer starken Anisotropie der magnetischen Strukturen. Die verschiedenen magnetischen Konfigurationen setzten sich jeweils aus einzelnen Ebenen zusammen in denen entweder alle magnetischen Momente parallel ausgerichtet sind oder völlig ungeordnet vorliegen. In den ferromagnetischen Ebenen entspricht die Magnetisierung im wesentlichen der Sättigungsmagnetisierung. Sie steht immer senkrecht zu den Ebenen, parallel zu den $\langle 100 \rangle$ -Richtungen.

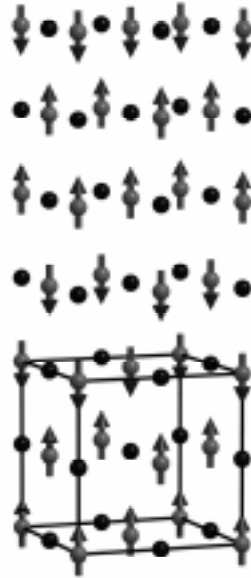


Abbildung 5.3: Der gemeinsame Strukturelement in CeSb sind ferromagnetisch geordnete Ebenen, die in verschiedener Abfolge parallel oder antiparallel zueinander orientiert sind. Hier dargestellt ist die Struktur der AFF2-Phase mit dem magnetischen Modulationsvektor $q_z = 4/7$ aufweist.

Das Phasendiagramm läßt sich grob in sechs Bereiche aufteilen. Neben der ungeordneten Phase (P) nimmt der Bereich ferromagnetischer Ordnung bei tiefen Temperaturen und großen Magnetfeldern den größten Raum ein (F). Während für tiefe Temperaturen und Magnetfelder unterhalb 1 T eine antiferromagnetische Ordnung des Typs AF-IA auftritt, ist der Zwischenbereich durch zwei Strukturen gekennzeichnet, in denen die Anzahl der Ebenen mit entgegengesetzter Spinorientierung nicht mehr ausgeglichen ist und eine Nettomagnetisierung auftritt (AFF). Gleiches gilt auch für die beiden Bereiche AFP und FP, in denen zusätzlich noch ungeordnete, paramagnetische Ebenen auftreten. Die magnetischen Strukturen sind kommensurabel mit der chemischen Einheitszelle. Sie lassen sich durch einen Wellenvektor der Form $\vec{q} = (0, 0, q)$ charakterisieren, wobei dieser über $q = 2\pi k/a = L/N$ gegeben ist. L ist eine ganze Zahl und N die Anzahl der chemischen Zellen innerhalb der magnetischen Struktur.

Von besonderem Interesse im Hinblick auf die Ausbildung des Magnetismus in dünnen Schichten ist das in Abb. 5.4 gezeigte Ergebnis. Studien mit reso-

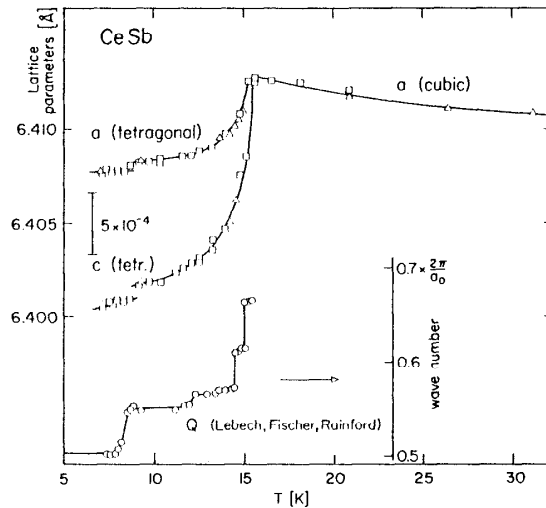


Abbildung 5.4: Unterhalb der Néel–Temperatur kommt es zu einer tetragonalen Verzerrung, die sich beim Übergang zu AF–IA nochmals verstärkt (aus [Hul75]).

nanter Röntgenstreuung [McMo97], sowie Untersuchungen des thermischen Ausdehnungskoeffizienten zeigen eine tetragonale Verzerrung der Einheitszelle beim Eintritt in die magnetische Phase [Hul75]. Neben einer Volumenreduktion der Einheitszelle kommt es zur Aufspaltung der Gitterparameter von $(a - c)/a = 1.1 \times 10^{-3}$. Beim Übergang zur AF–IA–Phase, der etwa bei $T_N/2$ stattfindet, ist eine weitere Gitterverzerrung zu beobachten. Die einsetzende magnetische Ordnung bei T_N führt zur Ausbildung des stark zweidimensionalen $4f$ -Zustandes Γ_{80} , dessen Besetzung für die tetragonale Aufspaltung verantwortlich ist. Das Auftreten eines Minimums von $\Delta\ell/\ell$ bei etwa 40 K ist ebenfalls einer Umbesetzung der $4f$ -Zustände zuzuordnen. Die kleinere orbitale Ausdehnung der Elektronenzustände mit Γ_8 -Symmetrie im Vergleich zu denen mit Γ_7 -Zuständen induziert eine Reduktion der Gitterabstände für Temperaturen in der Nähe der Kristallfeldaufspaltung [Sera82].

5.1.1 Theoretische Beschreibung: ANNNI–Modell und frustriertes Kondogitter

Phänomenologisch läßt sich das komplexe Phasendiagramm von CeSb im Rahmen des in den sechziger Jahren entwickelten ANNNI–Modells (*axial next-nearest-*

neighbour Ising) beschreiben [Ell61]. Ausgangspunkt bildet ein Spingitter mit den erlaubten Zuständen $S_i = \pm 1$ an jedem Gitterplatz i . Die zu berücksichtigenden Wechselwirkungen setzen sich aus zwei Anteilen zusammen: Der Nächsten-Nachbar-Wechselwirkung, sowie einer Übernächsten-Nachbar-Wechselwirkung, die aber nur entlang einer Gitterrichtung wirken soll (i.d.R. entlang der z -Achse). Der Hamiltonian des ANNNI-Modells ergibt sich als [Yeo88]:

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2}J_0 \sum_{ijj'} S_{i,j} S_{i,j'} - J_1 \sum_{ij} S_{i,j} S_{i+1,j} - J_2 \sum_{ij} S_{i,j} S_{i+2,j}. \quad (5.1)$$

Die Indizes j und j' kennzeichnen dabei die nächsten Nachbarn in der Ebene i . Der erste Term berücksichtigt die Wechselwirkung innerhalb einer Ebene, während der zweite und der dritte Term die Wechselwirkung der Spins in direkt benachbarten und in übernächsten Lagen beschreibt. Da eine ferromagnetische Ordnung in den Ebenen selbst vorausgesetzt wird, handelt es sich de facto um ein eindimensionales Problem. Das Verhältnis von J_1 und J_2 legt nun den Zustand niedrigster Energie fest. Als mögliche Grundzustände ergeben sich dabei die ferromagnetische ($\cdots \uparrow\uparrow\uparrow \cdots$, F), die antiferromagnetische ($\cdots \uparrow\downarrow\uparrow\downarrow \cdots$, AF-I) und die AF-IA-Ordnung ($\cdots \uparrow\uparrow\downarrow\downarrow \cdots$), wobei letztere in CeSb Einkristallen als Grundzustand für $T \rightarrow 0$ realisiert ist. Im Rahmen einer Mean-Field-Näherung können Energiebetrachtungen über die Realisierung möglicher Konfigurationen bei endlichen Temperaturen Aufschluß geben [Bak80, Yeo88].

Die im Experiment beobachteten Ebenen mit verschwindender Magnetisierung können aber im Rahmen dieses Modells nicht erklärt werden. Die ursprüngliche Idee von Rossat-Mignot, daß es sich dabei um paramagnetische Ebenen handelt, wird von Kasuya mit dem p - f -Mixing-Modell qualitativ unterstützt. Eine quantitative Beschreibung ist jedoch auch damit nicht möglich. Ein alternativer Ansatz stellt die Kondowechselwirkung in den Vordergrund [Lac97]. Im Rahmen einer Mean-Field-Näherung wird der Kristall aus einzelnen Ebenen zusammengesetzt, die für sich als zweidimensionales Kondo-Gitter beschrieben werden und entweder unmagnetisch oder ferromagnetisch sein können [Ari95]. Unter Berücksichtigung von Kopplungen zu nächsten und übernächsten Nachbarn lassen sich Energiebilanzen bei verschiedenen äußeren Parametern wie Temperatur und Magnetfeld aufstellen und ein Phasendiagramm erstellen, welches qualitativ mit dem

experimentell gefundenen übereinstimmt. Die Existenz unmagnetischer Ebenen wird dabei auf Frustrationseffekte des Kondogitters nahe einer magnetischen Instabilität zurückgeführt [Mar99].

Allen Überlegungen ist gemein, daß die Energiedifferenzen zwischen den verschiedenen Konfigurationen nur sehr klein sind, so daß sich schon minimale Änderungen der Kopplungsparameter auf die Ausbildung der entsprechenden Phase auswirken können. Diese große Sensitivität spiegelt auch die experimentellen Beobachtungen wieder, die eine große Modulation des Phasendiagramms bei Druck- [Cha94] und Dotierungsexperimenten [Sak99] aufweisen. In den folgenden Abschnitten sollen nun mit Hilfe von Messungen der Magnetotransporteigenschaften Rückschlüsse auf das Phasendiagramm dünner Filme gezogen werden.

5.2 Meßaufbau zur Bestimmung des Magnetowiderstandes

Die Messungen der elektronischen Transporteigenschaften wurden in einem Temperaturbereich von 0.3 bis 300 K in Magnetfeldern von bis zu 10 T durchgeführt. Dazu wurde sowohl ein ^4He -Badkryostat mit VTI (*Variable Temperature Insert*)-Einsatz als auch ein ^3He -Kryostat verwendet, die jeweils mit einem supraleitenden Magneten ausgestattet sind. Während in ersterem nur Messungen in Magnetfeldern senkrecht oder parallel zur Filmnormalen möglich sind, erlaubt der in [Hes96] näher erläuterte, rotierbare Meßkopf des ^3He -Kryostaten auch die Durchführung von Messungen bei kontinuierlich veränderbarem Winkel des Magnetfeldes zur Filmnormalen.

Zur Bestimmung der spezifischen Meßgrößen und zur Festlegung der Meßgeometrien wurden die CeSb-Schichten strukturiert. Die typische Magnetotransportmeßstruktur ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Der Strompfad ist so gewählt, daß eine Parallelmessung an vier Stegen durchgeführt werden kann, wobei die beiden äußeren Stege senkrecht zueinander orientiert sind. Diese beiden Stege sind 72 bzw. 100 μm breit und 630 bzw. 450 μm lang. Die Strukturübertragung wurde mittels Photolithographie und Ionenstrahlätzen durchgeführt, wobei keine Beeinträchtigung der Probenqualität beobachtet wurde. Die Kontaktierung der

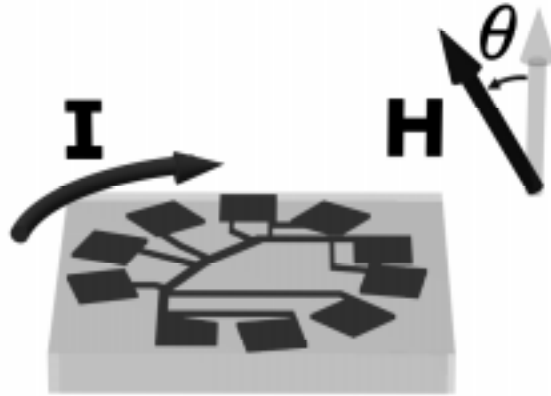


Abbildung 5.5: Schematische Darstellung der Meßgeometrie. Die verwendete Meßstruktur erlaubt für \vec{H} in der Filmebene die simultane Messung von longitudinalem und transversalem Magnetowiderstand. Durch Drehung der Probe kann das Magnetfeld wahlweise in der Filmebene oder senkrecht dazu angelegt werden.

Proben wurde sowohl manuell mit Leitsilber als auch mittels Ultraschallbonden vorgenommen.

Die gewählte Meßstruktur in Verbindung mit dem rotierbaren Probenträger erlaubt eine gezielte Untersuchung des Magnetowiderstandes in Abhängigkeit der Winkelbeziehungen Strom–Magnetfeld und Magnetfeld–Kristallachsen. Diese Anordnung ermöglicht ebenfalls die simultane Messung des transversalen und des longitudinalen Magnetowiderstandes. Insbesondere bei den Messungen an (111)–orientierten Proben war es wichtig, das Magnetfeld parallel zu einer [100]–Richtung einstellen zu können, da nur in diesem Fall eine direkter Vergleich mit den Ergebnissen von Einkristallen und (100)–orientierten Filmen möglich ist.

5.3 Die Winkelabhängigkeit des Magnetowiderstandes

Wie in Kapitel 5.1 erläutert, sorgt die sehr starke Anisotropie in CeSb dafür, daß die magnetischen Momente fast ausschließlich in Richtung der Kristallachsen orientiert sind. Abschätzungen ergaben, daß das Anisotropiefeld, welches notwendig ist um die Magnetisierung in $\langle 110 \rangle$ –Richtung zu drehen, größer als 100 T sein

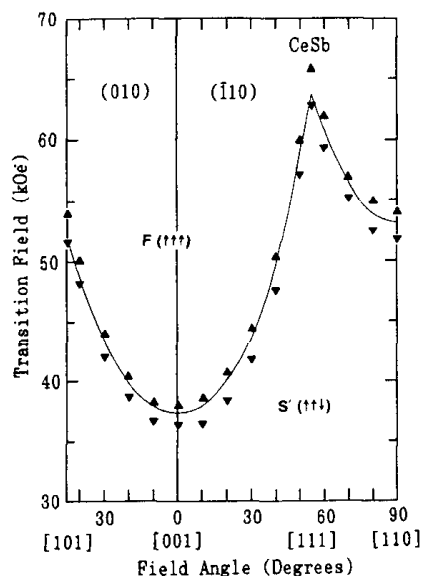


Abbildung 5.6: Die Winkelabhängigkeit des Übergangsfeldes AFF1 (hier S') \rightarrow F lässt sich sehr gut mit $H_c / \cos \theta$ beschreiben (aus [Onu95]).

sollte [Heer79]. Ohne den Symmetriebruch durch ein äußeres Magnetfeld ist die Besetzung der drei symmetrieäquivalenten Richtungen \hat{x} , \hat{y} , \hat{z} als leichte Magnetisierungsachsen gleichwahrscheinlich. In einem von außen angelegten Magnetfeld kann die Energie abgesenkt werden, indem sich die Momente in die zur Magnetfeldrichtung nächstgelegenen [100]-Richtung drehen und so einen eindomänigen Zustand ausbilden.

In Abb. 5.6 ist das Ergebnis einer dHvA-Messung für das Übergangsfeld von AFF1 \rightarrow F in Abhängigkeit zur Richtung des äußeren Magnetfeldes relativ zu den Kristallachsen dargestellt. Der Zusammenhang lässt sich sehr gut unter der Annahme $H_c(\theta) = H_c(0) \cos \theta$ beschreiben, wobei θ den Winkel zwischen dem Magnetfeld und der nächstgelegenen [100]-Richtung angibt. Der magnetische Phasenübergang tritt somit für eine beliebige Feldrichtung genau dann auf, wenn die Projektion des Feldes auf die nächste [100]-Richtung gerade $H_c(0)$ entspricht. Dieses Verhalten wird erwartet, wenn die magnetischen Momente sehr stark entlang der $\langle 100 \rangle$ -Richtung gepinnt sind.

Die Messungen des spezifischen Widerstandes bei veränderlichem Magnetfeld zeigen deutliche Signaturen, die in erster Linie auf magnetische Phasenübergänge zurückzuführen sind [Sera82]. In Abbildung 5.7 sind die Messungen des trans-

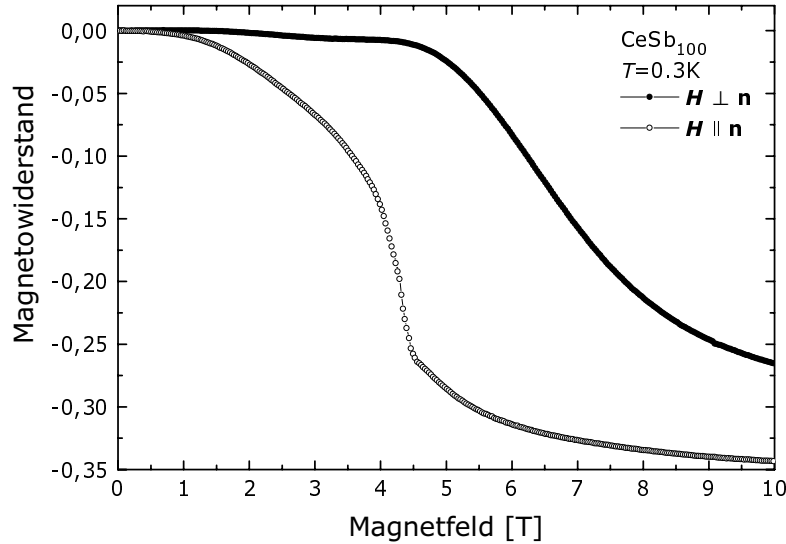


Abbildung 5.7: Messungen des transversalen Magnetowiderstandes für unterschiedliche Orientierungen des Magnetfeldes zur Filmmormalen weisen eine deutliche Modulation beim Übergang zur ferromagnetischen Phase auf.

versalen Magnetowiderstandes eines CeSb (100)–orientierten Filmes dargestellt. Die beiden Messungen unterscheiden sich im Winkel zwischen Magnetfeld und Filmmormalen. Ist das Magnetfeld parallel zu einer der Kristallachsen ausgerichtet (z.B. parallel zur Filmmormalen \circ), so erhält man einen sehr steilen Abfall des Widerstandes bei etwa 4 T. Dies entspricht exakt der schon angesprochenen Phasengrenze AFF1–F für Einkristalle und deutet darauf hin, daß auch in den (100)–orientierten Schichten dieser Übergang realisiert ist. Für ein Magnetfeld in der Filmebene (\bullet) besteht zunächst keine definierte Ausrichtung bezüglich der Kristallachsen. Bei einer Ausrichtung des Meßsteges entlang exakt einer Kristallrichtung der CeSb–Schicht und einer entsprechenden In–plane transversalen Orientierung des Magnetfeldes, sollte sich das Verhalten wie in Normal–Orientierung ergeben. Es sei denn, es überwiegen Effekte, die über die Probengeometrie (Formanisotropie) zusätzliche Auswirkungen auf die Ausbildung der magnetischen Strukturen haben. Dies wurde nicht im einzelnen untersucht.

Inwieweit die starke magnetische Anisotropie auch in den dünnen Schichten auftritt, läßt sich mit Messungen unter Variation des Magnetfeldwinkels relativ zur Schichtnormalen direkt nachweisen. In Abbildung 5.8 ist der Widerstand

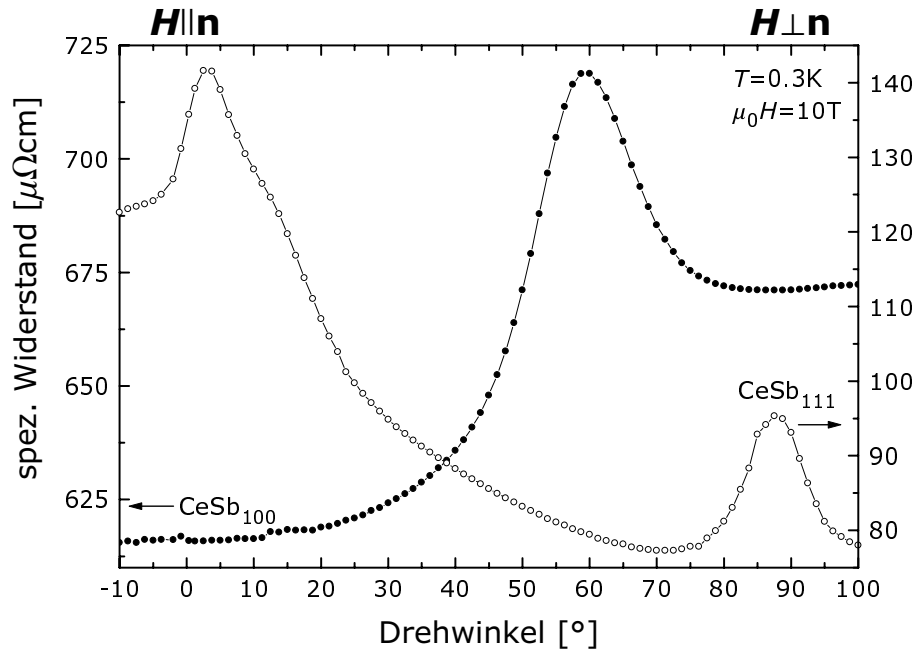


Abbildung 5.8: Die Abhängigkeit des Magnetowiderstandes vom Winkel zwischen Magnetfeld und Schichtnormale zeigt ein deutlich unterschiedliches Verhalten für die unterschiedlichen Probenorientierungen, die allein mit geometrischen Überlegungen erklärt werden kann.

eines (100)- und eines (111)-orientierten Filmes in Abhängigkeit von der Magnetfeldrichtung dargestellt. Bei den in der Messung gewählten Parametern von $T = 0.3\text{ K}$ und $\mu_0 H = 10\text{ T}$ sollten die Proben komplett ferromagnetisch geordnet sein. Die Modulation des Widerstandes sollte somit nicht von einem Phasenübergang herrühren, sondern allein auf einer Umordnung der ferromagnetischen Bereiche beruhen. Steht bei einem (100)-orientierten Film das Magnetfeld senkrecht zur Schichtebene, so bedeutet dies, daß das Magnetfeld entlang einer der Kristallachsen zeigt. Somit sollten sich alle magnetischen Momente entlang dieser Richtung ausrichten und die Ausbildung eines eindomänigen Zustandes bewirken. Dieser sorgt wiederum für eine Minimierung des Widerstandes. Dreht man nun die Schicht, so bleiben die Momente vorerst in dieser Richtung orientiert. Dreht man die Probe jedoch weiter bis eine [111]-Richtung parallel zur Magnetfeldrichtung zeigt, dann ist der Abstand zu allen $\langle 100 \rangle$ -Achsen gleich (siehe Abb. 5.9). Es kommt zur maximalen Aufspaltung in Domänen, die in einem Maximum des Widerstandes resultiert. Dreht man die Probe weiter, so wird eine der Magnetisierungsrichtungen energetisch ungünstig und die Anzahl der Domänen

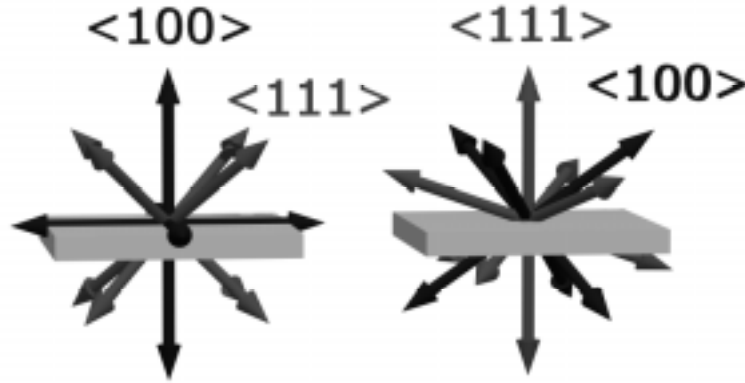


Abbildung 5.9: Während die Lage der Kristallachsen für einen (100)-orientierten Film recht einfach ist, fällt auf, daß bei der (111)-Orientierung keine der prominenten Achsen $\langle 100 \rangle$ oder $\langle 111 \rangle$ in der Schichtebene liegt.

wird geringer, d.h. der Widerstand sinkt wieder. Erfolgt die Drehung um eine der Kristallachsen, dann wird nach einer Rotation um 90° ein zur Ausgangssituation äquivalenter Zustand erreicht und der Widerstand sollte dem Ausgangswert entsprechen. Die in der Messung zu beobachtende Sättigung für $\theta = 90^\circ$ läßt darauf schließen, daß das Magnetfeld in der Schichtebene genau zwischen die beiden in der Ebene liegenden Kristallachsen zeigt. Der Verlauf der Meßkurve entspricht exakt der an Einkristallen bestimmten Abhängigkeit des ferromagnetischen Phasenüberganges von der Magnetfeldorientierung (Abb. 5.6), so daß die Anisotropie in den (100)-orientierten Schichten der in Volumenproben entsprechen sollte.

Für die (111)-orientierte Probe ergibt sich unter Berücksichtigung der veränderten Lage der Kristallachsen das gleiche Bild. Der Widerstand ist maximal, wenn das Magnetfeld parallel zur $[111]$ -Richtung orientiert ist, d.h. senkrecht auf der Filmebene steht. Eine Rotation der Probe führt nun instantan zur Benachteiligung einer der $\langle 100 \rangle$ -Richtungen und resultiert in der Absenkung des Magnetowiderstandes. Dieser fällt immer weiter ab bis das Feld einen Winkel von 54° mit der Filmnormalen einschließt und in unmittelbarer Nähe einer $[100]$ -Kristallrichtung kommt. Dreht man weiter, so erhöht sich der Einfluß einer $\langle 0\bar{1}0 \rangle$ -Richtung. Diese sorgt für eine erneute Domänenbildung und für ein Ansteigen des Widerstandes bis zu $\vec{H} \perp \vec{n}$. Eine weitere Verkippung der Probe führt zur

Begünstigung der $\langle 0\bar{1}0 \rangle$ -Richtung und minimiert die Domänenbildung, bis der Einfluß einer weiteren Kristallachse merklich ansteigt und das geschilderte Prozedere wieder durchlaufen wird. Auch für die (111)-orientierten Proben kann somit der Magnetowiderstandsverlauf unter Annahme einer starken magnetischen Anisotropie in $\langle 100 \rangle$ -Richtung qualitativ beschrieben werden.

5.4 Der Magnetotransport in (100)–orientierten Filmen

Im Hinblick auf die große geometrische Abhängigkeit der Phasengrenzen, wurden die Messungen, anhand derer ein magnetisches Phasendiagramm erstellt werden sollte, immer in Magnetfeldern senkrecht zur Filmebene durchgeführt. Auf diese Weise wurde sichergestellt, daß \vec{H} immer parallel zur leichten Magnetisierungsachse ausgerichtet war. In Abb. 5.10 sind Messungen des Magnetowiderstandes eines (100)-orientierten Films bei einer Temperatur von 0.3 K dargestellt. Die Kurven wurden jeweils im ansteigenden Magnetfeld unter unterschiedlichen magnetischen Vorgeschichten bis 10 T durchgeführt. Die als Neukurve bezeichnete

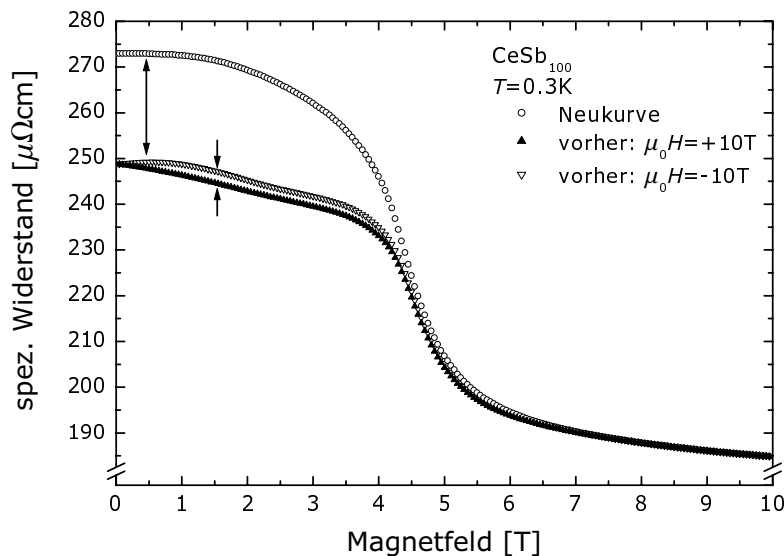


Abbildung 5.10: Der Vergleich von Messungen des Magnetotransports zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der Vorgeschichte.

Messung (\circ) wurde direkt nach dem Abkühlen im Nullfeld aufgenommen. Der Ausgangszustand ist somit geprägt durch eine antiferromagnetische Ordnung, die gleichmäßig in Domänen aufgeteilt ist, deren Magnetisierung jeweils entlang einer der drei äquivalenten $\langle 100 \rangle$ -Kristallrichtungen ausgerichtet ist. Die Erhöhung des Magnetfeldes bewirkt neben der Beeinflussung der magnetischen Struktur auch eine zunehmende Ausrichtung der Domänen entlang der Magnetfeldrichtung. Diese Überlagerung führt zu einer nahezu parabolischen Abnahme des Magnetowiderstandes bis schließlich bei etwa 4 T der Übergang zur ferromagnetischen Ordnung stattfindet und die parallele Ausrichtung aller $4f$ -Momente zu einer deutlichen Widerstandsabnahme führt.

Die Messungen des Magnetowiderstandes im fallenden Magnetfeld fördern ein stark hysteretisches Verhalten der Magnetisierung der dünnen Schichten zutage. So verschiebt sich beispielsweise das Übergangsfeld zur ferromagnetischen Phase zu 3 T [Ost98]. Im Nullfeld sättigt der Widerstand bei einem Wert, der um etwa 10% unter dem Ausgangsniveau liegt. Da der Grundzustand bei dieser Temperatur antiferromagnetisch ist, besteht keine Veranlassung, etwa aus Gründen der Streufeldminimierung, einen Multidomänenzustand zu besetzen und die $4f$ -Momente auch in die kristallographisch äquivalenten In-plane-Richtungen [010] und [001] zu drehen. Diese Abnahme der Unordnung könnte für diesen Widerstandsabfall verantwortlich sein.

Bei einer direkt im Anschluß durchgeführten neuerlichen Messung mit steigendem Magnetfeld (\triangle) fällt der Widerstand für kleine Magnetfelder bis zu einer kleinen Delle bei 3 T nahezu linear ab, um dann bei etwa 4 T stark abzuknicken und auf die Neukurve auszuleveln. Bei vollständiger Ausrichtung der Momente in der FM-Phase ($\mu_0 H > 6$ T) sind die Widerstände identisch.

Durch Anlegen eines Feldes in entgegengesetzter Richtung sollte die Schicht die gleiche Magnetisierung aufweisen, jedoch mit einer antiparallelen Ausrichtung der Momente. Wiederholt man die Messung mit einer entsprechend invers aufmagnetisierten Probe, so sind die Widerstände im Nullfeld für die beiden Fälle identisch. Im Gegensatz zur vorherigen Messung bleibt der Widerstand aber für kleine Felder konstant ehe er bei etwa 1 T abknickt. Auch hier tritt bei etwa 3 T ein kleines Plateau auf, bevor der Widerstand bei einsetzender ferromagnetischer Ordnung für ein starkes Abknicken der Kurve sorgt. Bis zum Übergang in die

ferromagnetische Phase liegt der Widerstand bei Ausrichtung in negativer Richtung etwas höher als bei der Messung bei der die aufgeprägte Magnetisierung der später angelegten Richtung entsprochen hat.

Die geschilderte Abhängigkeit gilt es besonders beim direkten Vergleich verschiedener Messungen zu beachten. Diesen Umstand gilt es insbesondere bei der Durchführung von Halleffekt-Messungen zu berücksichtigen, bei denen zwei Meßkurven jeweils voneinander subtrahiert werden. Die Beachtung und Einstellung eines definierten Ausgangszustandes führte zu einer merklichen Erhöhung der Meßdauer, da vor jeder Messung die Probe entweder komplett auf- oder komplett entmagnetisiert werden mußte. Während ersteres durch Anlegen eines hohen Magnetfeldes (10 T) erfolgte, mußte die Probe zur Entmagnetisierung auf eine Temperatur weit oberhalb von T_N erwärmt werden.

Die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes in einem äußerem Magnetfeld erfolgte im Temperaturbereich von 1 bis 40 K in Feldern bis zu 10 T. Die Messungen wurden dabei jeweils mit steigender Temperatur durchgeführt, wobei keine Unterschiede zwischen Messungen in steigendem

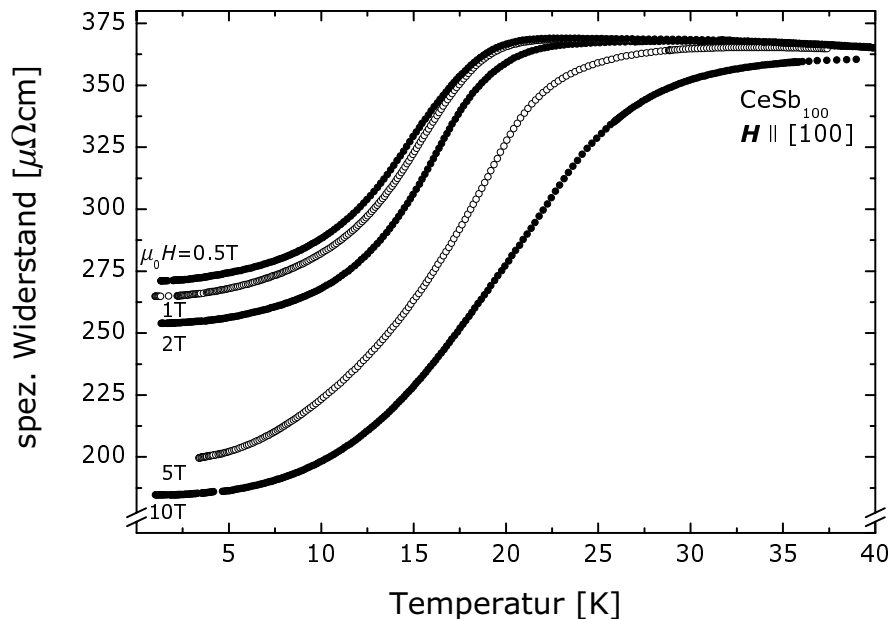


Abbildung 5.11: Die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands deuten schon auf Bereiche mit unterschiedlicher Magnetisierung hin.

oder fallendem Magnetfeld beobachtet wurden. Exemplarisch sind in Abb. 5.11 verschiedene Meßkurven gezeigt. Erst für Magnetfelder größer 1 T kommt es zu einer Verschiebung des Onsets der einsetzenden magnetischen Ordnung, die den steilen Abfall des spezifischen Widerstandes verursacht. Während diese Verschiebung nahezu linear in H verläuft, kommt es zu einer schlagartigen Abnahme des Widerstandes für tiefe Temperaturen und Magnetfeldern größer 4 T. Dieses ist durch den schon erwähnten Übergang zur ferromagnetischen Phase bestimmt. Im Bereich ferromagnetischer Ordnung ist der Widerstand nur noch sehr schwach magnetfeldabhängig. In großen Magnetfeldern wird jedoch die magnetische Ordnung bis zu höheren Temperaturen aufrechterhalten und es ist eine Verschiebung des Onsets im Widerstandsabfall zu immer höheren Temperaturen zu beobachten.

Die Ursache für den negativen Magnetowiderstand liegt in der Reduzierung der Beiträge für die Streuung von Leitungselektronen an Anregungen aus dem magnetischen Grundzustand. Bei vollständiger ferromagnetischer Ordnung in grossen Feldern sind kaum noch magnetische Anregungen möglich, so daß auch eine weitere Erhöhung des Magnetfeldes keine weitere Reduktion des Widerstandes zur Folge hat. Zudem unterdrückt das äußere Magnetfeld aufgrund der Zeeman-Aufspaltung die Kondo-Streuung. Beide Effekte führen zu einer Verringerung des Magnetowiderstandes und sorgen für eine stetige Absenkung des Widerstandes bei höheren Temperaturen. Während das Verhalten oberhalb von 10 K mit den Ergebnissen von Einkristallen übereinstimmt [Suz81], wird in Volumenproben für tiefe Temperaturen ein starker positiver Magnetowiderstand beobachtet.

Dieser Anstieg ist auf die Ablenkung der Ladungsträger aufgrund der Lorentzkraft zurückzuführen. Er tritt in Halbmetallen nur auf, wenn die Zeit zwischen zwei Streuprozessen sehr viel größer ist als die Umlaufzeit auf ihren Zyklotronbahnen [Onu95]. Bewegen sich die Ladungsträger in einem kompensierten Halbmetall auf geschlossenen Bahnen, so steigt der Magnetowiderstand mit zunehmender Feldstärke quadratisch an. Da die Erfüllung der Bedingung $\omega_c \tau \gg 1$ eine sehr gute Kristallinität und Reinheit der Proben voraussetzt, wird bei Einkristallen neben dem Restwiderstandsverhältnis auch das Auftreten des positiven Magnetowiderstandes als Kriterium zur Einstufung der Probenqualität herangezogen [Kum99]. Wie in Abbildung 5.12 gezeigt, dominiert in den dünnen Schichten jedoch der negative Magnetowiderstand.

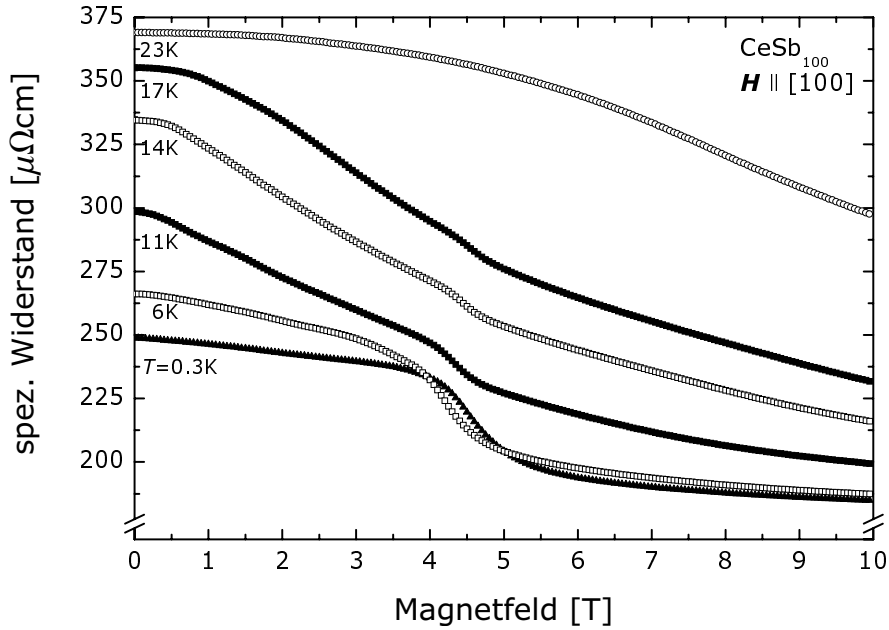


Abbildung 5.12: In der Magnetfeldabhängigkeit des spezifischen Widerstandes tritt der Übergang in die ferromagnetische Phase bei etwa 4 T am stärksten hervor.

Neben dem bereits angesprochenen positiven Magnetowiderstand für CeSb–Einkristalle, ist noch ein weiterer deutlicher Unterschied zu beobachten. Bei Übergängen vom AFP– in den FP–Bereich nimmt der Anteil der paramagnetischen Ebenen an der magnetischen Einheitszelle stark zu. Diese ungeordneten magnetischen Momente wirken sich als zusätzliche Streuzentren aus und führen zu einer Erhöhung des Widerstandes [Suz81]. Daß dieses Feature in den dünnen Schichten nicht zu beobachten ist, könnte auf den großen inkohärenten Streubeitrag zurückzuführen sein, der auch für die starke Anhebung des Restwiderstandes sorgt und den geringen positiven Widerstandsbeitrag überkompensiert.

5.4.1 Das magnetische Phasendiagramm für (100)–orientierte Schichten

Die Standardmethoden, die zur Bestimmung der Magnetisierung in Volumenproben verwendet werden, wie bspw. Neutronenstreuung und Messungen der spezifischen Wärme, eignen sich nur sehr bedingt zur Untersuchung dünner Schichten. Hier sind andere Analysemethoden besser geeignet. Zur Anwendung kommen

dabei im wesentlichen resonante Steuprozesse oder oberflächensensitive Meßmethoden. Beispielsweise nutzt die resonante magnetische Röntgenstreuung eine resonante Erhöhung des magnetischen Streuquerschnittes aus. Diese tritt auf, wenn die Energie der Röntgenstrahlung einem elektrischen Multipolübergang des magnetischen Ions entspricht [Han88]. Die Applikation auf dünne Schichten konnte u.a. durch Messungen an UPd_2Al_3 nachgewiesen werden [Ber98]. Vorliegende erfolgreiche Untersuchungen der Magnetisierung in CeSb-Volumenproben [McMo97] bekräftigen das Vorhaben diese Methode auch auf CeSb-Filme anzuwenden. Zu den oberflächensensitiven Methoden zählt die Untersuchung des magnetooptischen Kerreffektes. Auch diese Methode wurde schon auf CeSb-Volumenproben [Pit98] und CeSb-Dünnschichtproben angewandt. Darauf wird später noch eingegangen.

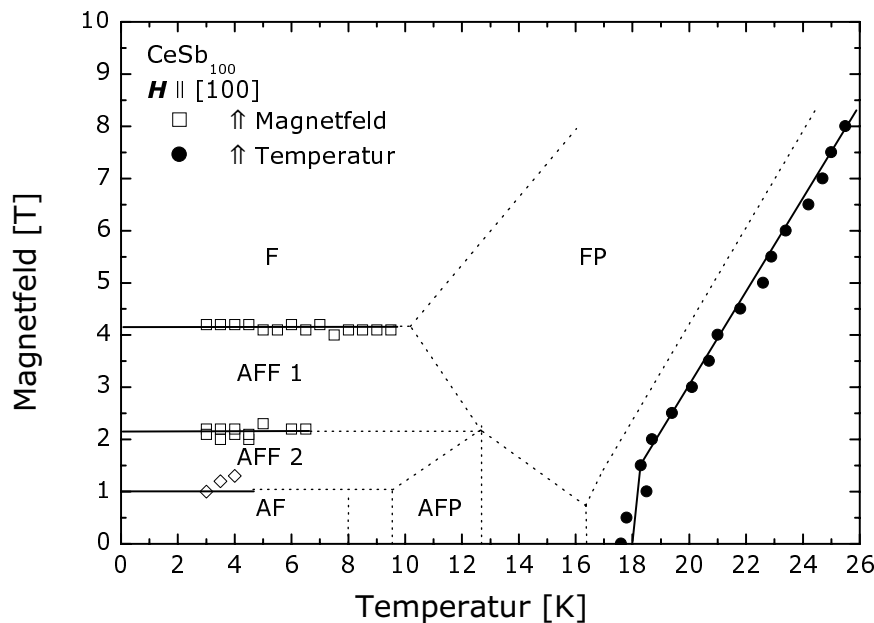


Abbildung 5.13: Das mittels Magnetotransportmessungen ermittelte magnetische Phasendiagramm für (100)-orientierte Schichten. Die gestrichelten Linien geben die in Volumenproben gefundenen Phasengrenzen wieder (nach [Ros83]).

Eine detaillierte Analyse des magnetischen Phasendiagramms von CeSb-Volumenproben anhand von Magnetotransportmessungen wurde nur von Escorne *et al.* [Esc81] in einem stark eingeschränkten Parameterraum durchgeführt. Im

Bereich der AFP- und FP-Phasen zwischen 6 und 18 K in Magnetfeldern bis zu 1.5 T wurden die elektronischen Transporteigenschaften an Einkristallen untersucht. Es zeigte sich, daß die Feldabhängigkeit der drei auftretenden Peaks in $\partial\rho(H)/\partial T$ der Feldabhängigkeit der Maxima der spezifischen Wärme entspricht.

Eine Analyse der Ableitung der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes in CeSb-Dünnschichten erweist sich als wenig ergiebig, da keine deutliche Aufspaltung in mehrere Maxima erfolgt. Zur Auswertung von Messungen mit erhöhtem Rauschanteil erwies sich ein graphisches Verfahren als geeignet [Ost98]. Da ein magnetischer Phasenübergang eine Abweichung vom linearen Verlauf des Widerstandes verursacht, wurden Geraden an die einzelnen Bereiche angepaßt und deren Schnittpunkte als Phasenübergänge interpretiert. Im Vergleich zur Berücksichtigung der Maxima in der Ableitung des temperaturabhängigen Widerstandes kann sich damit eine Verschiebung der Übergangstemperatur von 1 K ergeben, so daß die in Abbildung 5.13 auftretende Diskrepanz im Übergang vom paramagnetischen zum magnetisch geordneten Bereich auch auf die Definition des Übergangskriteriums zurückgeführt werden kann.

Bei den Messungen des Magnetowiderstandes in veränderlichem Magnetfeld tritt für alle Meßkurven, die innerhalb des magnetisch ordnenden Bereiches liegen, der Übergang in die ferromagnetische Phase als klare Signatur auf (siehe Abb. 5.12). Diese ist für tiefe Temperaturen am deutlichsten ausgeprägt und verrundet zusehends aufgrund stärkerer thermischer Fluktuationen bei steigenden Temperaturen. Während bei tiefen Temperaturen, im Bereich der AF-Phase, der Betrag der negativen Steigung bis zum ferromagnetischen Phasenübergang sehr gering ist, nimmt dieser mit steigender Temperatur immer weiter zu. Im paramagnetischen Bereich ist der Widerstand nahezu magnetfeldunabhängig und sinkt erst für sehr große Magnetfelder.

Die horizontalen Phasengrenzen bei 2.1 und 4.1 T sind aus diesen Messungen sehr gut bestimmbar und befinden sich in vollkommener Übereinstimmung mit den Einkristallmessungen. Die Bestimmung des Phasenübergangs in die AFF2-Phase hingegen erweist sich als schwierig. Sind die anderen Übergänge als Schnittpunkte der Tangenten an die Magnetowiderstandskurven im ansteigenden Magnetfeld bestimmt worden, wurde die AFF2-AF-Phasengrenze durch die Schließung einer auftretenden kleinen Hysterese festgelegt. Diese ist jedoch nur bei

tiefen Temperaturen zu beobachten und zeigt eine Temperaturabhängigkeit, die sich stark von den Einkristallendaten unterscheidet.

Ein Gesamtvergleich zeigt jedoch, daß die im Rahmen der Magnetotransportmessungen an (100)–orientierten Schichten zugänglichen Phasengrenzen den von Volumenproben bekannten entsprechen. Es läßt sich somit vermuten, daß auch die magnetischen Eigenschaften im wesentlichen mit denen von Einkristallen übereinstimmen.

5.5 Der Magnetotransport in (111)–orientierten Schichten

Ausgehend von den in Abbildung 5.9 dargestellten unterschiedlichen geometrischen Anordnungen für (100)– und (111)–orientierte Schichten stellt sich die Frage, inwieweit hierdurch eine Veränderung der sich ausbildenden magnetischen Phasen induziert wird. In den (111)–orientierten Schichten sind, bis auf vernachlässigbare Formanisotropieeffekte, alle [100]–Richtungen völlig gleichberechtigt. Wie die Messung des Magnetowiderstandes in Abhängigkeit des Winkels zwischen Magnetfeldrichtung und Filmmormalen zeigt (Abb. 5.7), ist auch in den (111)–orientierten Schichten die [100]–Richtung die leichte Magnetisierungsachse.

Zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurde versucht, die Magnetfeldrichtung möglichst entlang einer [100]–Achse des Films auszurichten. Zur Justage wurde die starke Richtungsabhängigkeit des Widerstandes ausgenutzt und der Probenträger so gedreht, daß der Widerstand minimal wurde. Da der Probenträger jedoch nur über eine Rotationsachse verfügt [Hes96], konnte nur der Winkel zur Normalen optimiert werden, während die In–plane–Orientierung unbestimmt blieb. Da die Filme in [111]–Richtung eine sechszählige Symmetrie aufweisen, beträgt dieser Fehler maximal $\pm 30^\circ$. Für die quantitative Bestimmung der magnetischen Übergänge bedeutet dies, daß von vorneherein eine relative Unsicherheit bei den auf die [100]–Richtungen projizierten Magnetfeldwerten von $1 - \cos 30^\circ = 0.13$ einkalkuliert werden muß.

Beim direkten Vergleich der Temperaturabhängigkeit des Magnetowiderstandes der (100)– (Abb. 5.11) und (111)–orientierten Schichten (Abb. 5.14) fällt

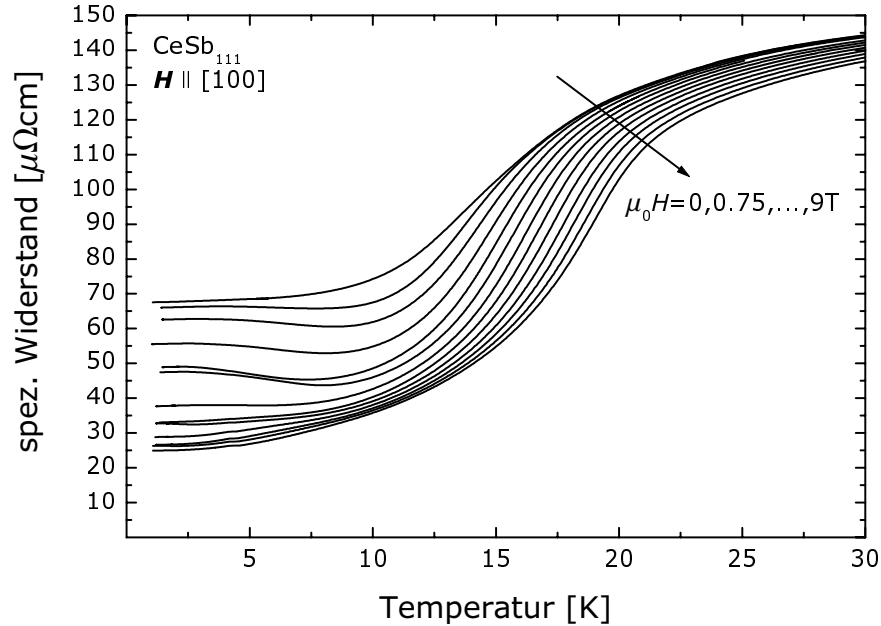


Abbildung 5.14: Die Temperaturabhängigkeit des Magnetowiderstandes für (111)-orientierte Schichten weist für tiefe Temperaturen und Felder kleiner 4 T einen Bereich mit negativer Steigung auf.

unmittelbar ein Unterschied bei tiefen Temperaturen auf. Für Felder kleiner 4 T weist der Magnetowiderstand für (111)-orientierte Schichten eine negative Steigung auf. Der weitere Verlauf entspricht im wesentlichen dem an den (100)-orientierten Schichten beobachteten Verhalten.

Die Messungen des Magnetowiderstands bei konstanter Temperatur und ansteigendem Magnetfeld zeigen die in den temperaturabhängigen Messungen beobachteten Anomalien noch verstärkt. Während der Abfall des Widerstandes beim Übergang in die ferromagnetische Phase bei $T = 0.3 \text{ K}$ auf einen kleinen Magnetfeldbereich beschränkt ist, scheint dieser mit ansteigender Temperatur bei kleineren Feldern einzusetzen und auszuschmieren. Hierdurch kommt es bei der Betrachtung des Widerstandes bei einem konstanten Magnetfeld kleiner 4 T zu dem in den temperaturabhängigen Messungen schon beobachteten Abfall mit steigender Temperatur. Dies ist bei den (100)-orientierten Schichten nur im unmittelbaren Bereich des Übergangs zur ferromagnetischen Phase zu beobachten und auf ein Intervall von etwa 0.5 T beschränkt. Sowohl aus thermodynamischen Gründen als auch im Hinblick auf das Phasendiagramm von Volumenproben kann

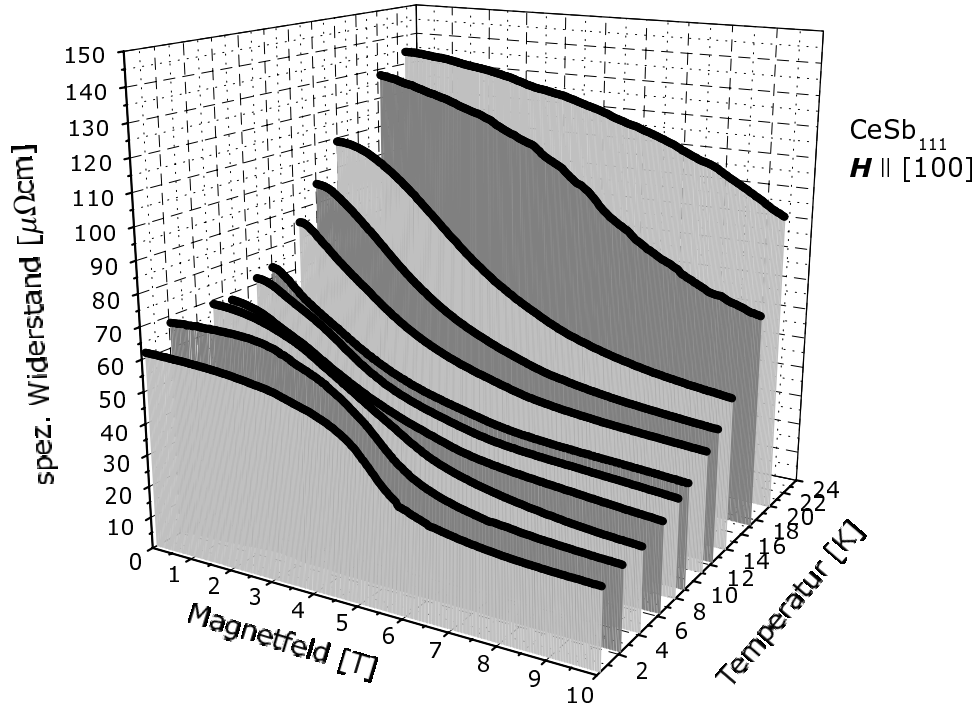


Abbildung 5.15: Die Magnetfeldabhängigkeit des spezifischen Widerstandes der (111)-orientierten Schichten verdeutlicht die im Bereich tiefer Temperaturen und kleiner Felder beobachtete Anomalie.

das Auftreten eines zusätzlichen magnetischen Phasenübergangs in diesem Parameterbereich ausgeschlossen werden. Das Auftreten dieser Anomalie könnte vielmehr in der Überlagerung des negativen Beitrags der Magnetisierung mit dem positiv wirkenden Beitrag des Halbmetalls begründet sein. Da letzterer über die Streurate sehr stark von der Kristallqualität bestimmt wird, ist dieser in den Filmen sehr viel kleiner als in Einkristallen. Aus dem gleichen Grund ist der Effekt bei den (111)-orientierten Schichten ausgeprägter als bei den kristallographisch schlechteren (100)-orientierten Filmen. Der starke Abfall des Widerstandes beim Übergang in die ferromagnetische Phase führt schließlich zu einer Überdeckung des Effektes.

Desweiteren fällt auf, daß der maximale Abfall des Widerstandes beim Übergang in die ferromagnetischen Phase (bei $T = 0.3\text{ K}$) in den (100)-orientierten Proben etwa 25 % beträgt, während der Widerstand der (111)-orientierten Schicht-

ten im ferromagnetischen Bereich um 60% unter dem Wert des Nullfeldes liegt. Dies rührt wahrscheinlich ebenfalls von der verbesserten kristallinen Güte der Schichten auf Saphir c–Fläche hin, die eine Reduktion des Anteils der reinen Potentialstreuer zum Restwiderstand bewirken, welche wesentlich für den Restwiderstand bei hohen Magnetfeldern verantwortlich sind.

5.5.1 Das magnetische Phasendiagramm für (111)–orientierte Schichten

Die Auswertung der Magnetotransportmessungen im Hinblick auf die Erstellung eines magnetischen Phasendiagrammes erfolgte analog der Vorgehensweise für die (100)–orientierten Schichten. Die Schnittpunkte der Tangenten an die Meßkurven definieren die Übergänge zwischen den einzelnen Phasen. Aus den angesprochenen Messungen in konstanten Magnetfeldern bei steigender Temperatur und in ansteigenden Magnetfeldern bei konstanter Temperatur konnte das in Abbildung 5.16 präsentierte Phasendiagramm erstellt werden.

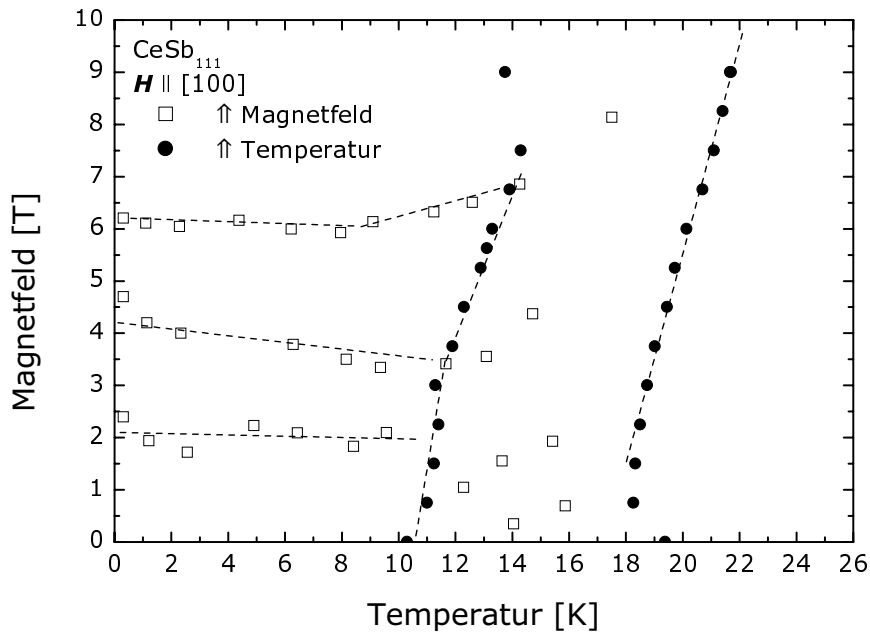


Abbildung 5.16: Das mittels Magnetotransport ermittelte magnetische Phasendiagramm für (111)–orientierte Schichten und Magnetfeldern in [100]–Richtung.

Der Verlauf des Übergangs vom ungeordneten in den magnetisch geordneten Bereich ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem an Volumenproben sowie an (100)–orientierten Dünnschichten gemessenen Verlauf. Als Unterschied ist lediglich eine leichte Verschiebung von T_N für kleine Magnetfelder zu beobachten. Bei einer Temperatur von etwa 11 K konnte ein magnetischer Übergang bestimmt werden, der auf die Abgrenzung der Phasen mit paramagnetischen Ebenen (AFP/FP) und den reinen antiferromagnetisch–ferromagnetischen Phasen zurückzuführen sein dürfte. Die drei vertikal verlaufenden Grenzen bei 2, 4 und 6 T lassen auf die Realisierung der Phasenabfolge $AF \rightarrow AFF2 \rightarrow AFF1 \rightarrow F$ schließen, die jedoch zu etwas größeren Feldwerten verschoben sind. Aufgrund der sehr schwachen Änderung der magnetischen Ordnung und der damit verbundenen geringen Widerstandsänderung im Bereich der AFP– und FP–Phasen konnte keine eindeutige Zuordnung der zugehörigen Phasengrenzen vorgenommen werden.

Eine Untermauerung des so festgelegten magnetischen Phasendiagramms bedarf eingehenderer Analysen. Basierend auf den dargestellten Meßergebnissen läßt sich jedoch feststellen, daß die Komplexität des magnetischen Phasendiagrammes sowohl bei den (100)– als auch bei den (111)–orientierten dünnen Schichten erhalten bleibt. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, daß die Eigenschaften der Dünnschichten von den intrinsischen Eigenschaften des CeSb geprägt werden und lediglich mit einem inkohärenten Hintergrundbeitrag überlagert sind. Es gibt jedoch keinen Hinweis auf eine Veränderung der Eigenschaften, die auf einen internen Druck schließen lassen und zu einer ausgeprägten Modifikation z.B. der magnetischen Eigenschaften führen könnten [Cha87,Mori93].

6. Halleffekt

Als abschließende Untersuchungen der Magnetotransporteigenschaften wurden Hallmessungen an dünnen CeSb-Schichten durchgeführt. Im Falle des normalen Halleffektes läßt sich eine Aussage über Art und Anzahl der freien Ladungsträger treffen. Dies gilt jedoch nur, wenn die Zahl der Bänder klein ist und sich die Beweglichkeiten der Ladungsträger adäquat beschreiben lassen. Für Systeme mit mehreren zur Leitfähigkeit beitragenden Bändern lassen sich diese Informationen besser anhand von de Haas-van Alphen-Messungen extrahieren. In zwischenvallenten und Kondo-Systemen wird oft ein zusätzlicher anomaler Beitrag beobachtet, der auf der resonanten Streuung der Ladungsträger an den lokalisierten Momenten beruht und mit Skewscattering bezeichnet wird.

Im folgenden Kapitel soll kurz auf die Ursache sowie die Beschreibung des anomalen Halleffektes eingegangen werden. Nach der Vorstellung der Messungen an Einkristallen werden die Hallmessungen an CeSb-Schichten diskutiert. Darauf aufbauend soll ein möglichst umfassendes Bild der elektronischen Transporteigenschaften der Filme entwickelt werden.

6.1 Anomaler Hallbeitrag durch Skewscattering

Für eine ganze Reihe von Verbindungen, die zu den Schwere-Fermionensystemen zählen, folgt die Temperaturabhängigkeit des Hallkoeffizienten dem in Abb. 6.1 dargestellten Verlauf [Ham93]. Der Hallkoeffizient R_H steigt mit sinkender Temperatur an und durchläuft ein Maximum bei einer Temperatur $T_{\max} \approx T_{\text{coh}}$. In diesem Bereich besitzt meist auch der spezifische Widerstand ein Maximum. In Korrelation mit dem Abfall des spezifischen Widerstandes fällt auch R_H für Temperaturen kleiner als T_{\max} steil ab. Für tiefe Temperaturen kann $R_H(T)$ entweder

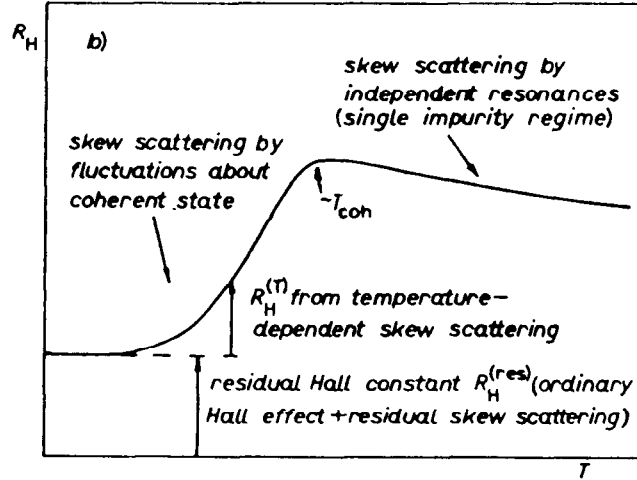


Abbildung 6.1: Der Temperaturverlauf des Hallkoeffizienten weist unter dem Einfluß des Skewscattering ein ausgeprägtes Maximum bei der Kohärenztemperatur auf (aus: [Had86]).

einen konstanten Wert annehmen oder weitere Signaturen aufweisen.

Die allgemeine Temperaturabhängigkeit kann mit dem Modell der asymmetrischen Streuung (*skewscattering*) beschrieben werden [Ham93]. Diese wird durch die resonante Streuung der freien Ladungsträger an den lokalen f -Momenten hervorgerufen. Im Rahmen dieses Modells läßt sich der Hallkoeffizient in zwei Anteile zerlegen:

$$R_H = R_H^{(\text{res})} + R_H^{(T)}. \quad (6.1)$$

$R_H^{(\text{res})}$ ist der verbleibende Hallkoeffizient, der sich aus dem normalen Halleffekt und einem weiterem Beitrag zusammensetzt, der durch asymmetrische Streuung an Verunreinigungen und Defekten hervorgerufen werden kann. Der zweite temperaturabhängige Term $R_H^{(T)}$ ist der intrinsische Skewscattering-Anteil, der für die in Abb. 6.1 gezeigte Abhängigkeit verantwortlich zeichnet.

Mit zunehmender Streuung an thermischen Fluktuationen steigt $R_H^{(T)}$ im kohärenten Bereich von Null an. Diese Fluktuationen bilden sich bis zu T_{coh} aus und resultieren im Maximum von $R_H^{(T)}$ bei dieser Temperatur. Oberhalb dieses Bereiches verliert das System seine Kohärenz und die Ladungsträger werden inkohärent an den einzelnen Ionen gestreut. Da die Streurrate in diesem Bereich sich nicht sehr stark verändert, wird das beobachtete Verhalten im wesentlichen von der Modulation der magnetischen Suszeptibilität und dem magnetischen Widerstandsbeitrag

geprägt.

Im inkohärenten Bereich läßt sich der Hallkoeffizient ausdrücken mit:

$$R_H^{(T)} = \gamma \tilde{\chi}(T) \rho_{\text{mag}}(T) \quad (6.2)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität wird dabei über $\tilde{\chi}(T) = \chi(T)/C$ gegeben, wobei C die Curie-Konstante ist. In diesem Zusammenhang ist nur der magnetische Widerstandsbeitrag zu berücksichtigen, der sich aus $\rho_{\text{mag}}(T) = \rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{phon}} - \rho_{\text{res}}$ ergibt. Aufgrund diverser Möglichkeiten der auftretenden Kohärenzeffekte ist das Verhalten von R_H für Temperaturen unterhalb von T_{coh} nur sehr schwer zu beschreiben [Ham93].

6.2 Der Halleffekt in CeSb-Einkristallen

Die Vielzahl der auftretenden Wechselwirkungen und experimentelle Schwierigkeiten bei Hallmessungen an Einkristallen führen zu einer Vernachlässigung dieser Untersuchungsmethode für CeSb. Standardmäßig werden die Hallmessungen mit einer Meßspitze aus vier möglichst exakt ausgerichteten Pins vorgenommen [Esc81]. Schon kleinste Fehlausrichtungen der Elektroden führen zur Berücksichtigung von Längswiderstandsbeiträgen, die speziell im Bereich einsetzender Kohärenz sehr stark variieren und das Meßsignal dominieren. Insbesondere dieser Fehler kann bei den Messungen an dünnen Schichten sehr stark reduziert werden, da die Geometrie durch den Ätzprozeß präzise vorgegeben ist und der Einfluß des longitudinalen Widerstandes im wesentlichen nur durch die Breite der Potentialabgriffe bestimmt wird.

Vergleiche der beiden Messungen bei veränderlichem Magnetfeld (Abb.6.2) und veränderlicher Temperatur (Abb.6.3) zeigen, daß der Hallwiderstand bei festem Feld ein Maximum durchläuft. Diese Temperatur beträgt etwa 25 K und entspricht der Temperatur des Maximums des spezifischen Widerstandes. Im Gegensatz zu den Ausführungen im vorherigen Kapitel schreibt T. Kasuya die Temperaturabhängigkeit des Hallwiderstandes nicht einem anomalen Hallbeitrag zu [Kas96]. Vielmehr hält er allein die starke Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit des spezifischen Widerstandes, sowie eine entsprechende Abhängigkeit des

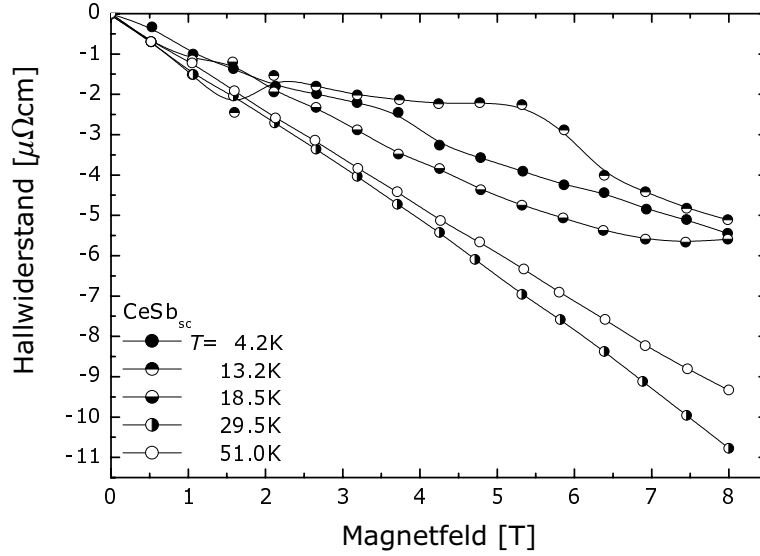


Abbildung 6.2: Im Bereich der magnetischen Ordnung treten Strukturen auf, die auf die nichtlineare Änderung des magnetischen Momentes zurückzuführen sind (Daten aus: [Sera83]).

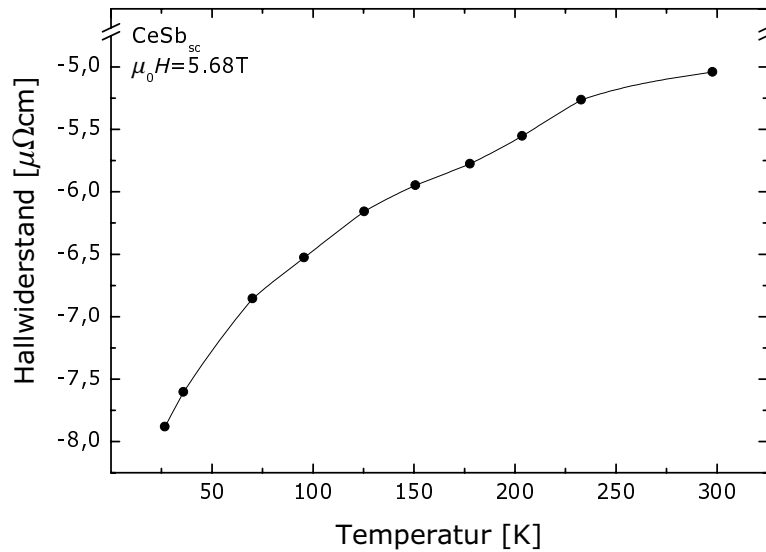


Abbildung 6.3: Im beobachteten Bereich oberhalb von 25 K sinkt der Betrag des Hallwiderstandes für CeSb-Einkristalle mit steigender Temperatur (Daten aus: [Kit85]).

Mobilitätsverhältnisses von Elektronen und Löchern $r = \mu_e/\mu_h$ für die Temperaturabhängigkeit des normalen Hallwiderstandes für ausschlaggebend. Im Rahmen eines Zwei-Band-Modells wird der Zusammenhang des Mobilitätsverhältnisses

mit der Ladungsträgerkonzentration in [Kit85] aufgezeigt. Unter Annahme einer kompensierten Ladungsverteilung ($n_e = n_h = n$) ergibt sich für den Hallkoeffizienten:

$$R_H^{(\text{res})} = \frac{1}{nec} \cdot \frac{1-r}{1+r}. \quad (6.3)$$

Die Temperaturabhängigkeit von r läßt sich über die elektrische Leitfähigkeit, $\sigma = ne(\mu_e + \mu_h)$, extrahieren. Hierbei ergibt sich, daß das Mobilitätsverhältnis mit sinkender Temperatur stetig zunimmt, wobei der Betrag des Anstiegs mit steigender Anzahl der Ladungsträger stark anwächst.

6.3 Der Hallwiderstand in dünnen Schichten

Die verwendete Meßstruktur zur Bestimmung des Halleffektes in dünnen (100)- und (111)-orientierten CeSb-Schichten zeichnet sich durch eine sehr große Stegbreite von 3mm aus, die zur Vergrößerung des Meßsignals beiträgt. Die Breite der Potentialabgriffe beträgt $100 \mu\text{m}$. Diese Struktur erlaubt, den Strom an zwei Punkten parallel einzuspeisen und über ein Potentiometer abzugleichen, so daß ein eventuell auftretender inhomogener Stromfluß kompensiert werden kann. Die

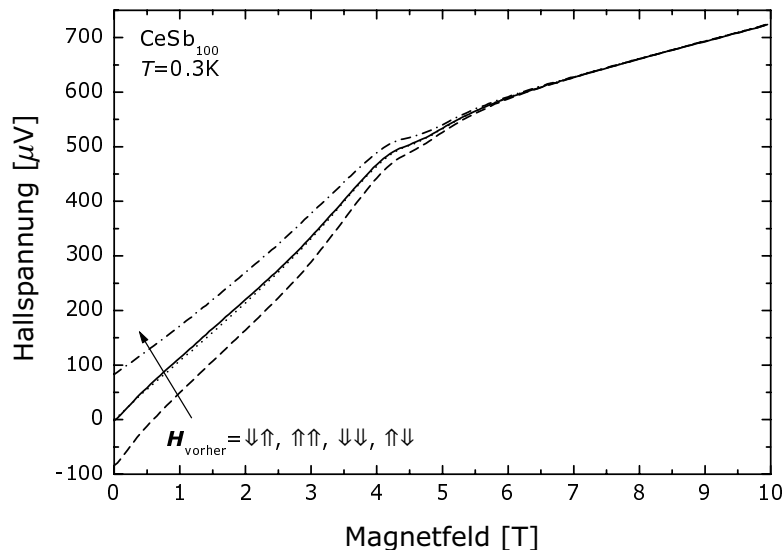


Abbildung 6.4: Es besteht ein signifikanter Einfluß des vor der Messung angelegten Magnetfeldes auf das gemessene Hallsignal.

Messungen wurden stets mit $\vec{H} \parallel \hat{n}$ durchgeführt, wobei die Stromstärke jeweils 167 A/cm^2 betrug.

Wie schon in Kapitel 5.4 erläutert, zeigt der Magnetowiderstand starke Remanenz- und Hystereseeffekte. Da es zur Elimination von etwaigen Längswiderstandsbeiträgen notwendig ist, die beiden Meßkurven mit $\vec{H} \parallel [100]$ und $\vec{H} \parallel [\bar{1}00]$ voneinander zu subtrahieren, muß darauf geachtet werden, daß die Schicht jeweils den gleichen magnetischen Ausgangszustand aufweist. In dieser Arbeit wurde dazu vor jeder Messung ein Magnetfeld von 10 T ($\vec{H} \parallel [100]$) angelegt. Der Einfluß dieser magnetischen *Vorspannung* ist in Abb. 6.4 verdeutlicht. Für kleine Magnetfelder liegen die Meßkurven, die mit unterschiedlicher Ausrichtung des Sättigungsfeldes aufgenommen wurden, symmetrisch um die beiden Kurven, die bei gleicher Magnetfeldausrichtung bestimmt wurden. Nach dem Übergang in die ferromagnetische Phase sind die Kurven identisch. Nur wenn die Ausrichtung der remanenten Magnetisierung in die gleiche Richtung zeigt, geht die Hallspannung für kleine Felder gegen Null. Die verbleibende Ausrichtung der $4f$ -Momente sorgt auch schon im Nullfeld für das Auftreten einer transversalen Spannung, deren Vorzeichen von der Richtung des vorher angelegten Magnetfeldes bestimmt

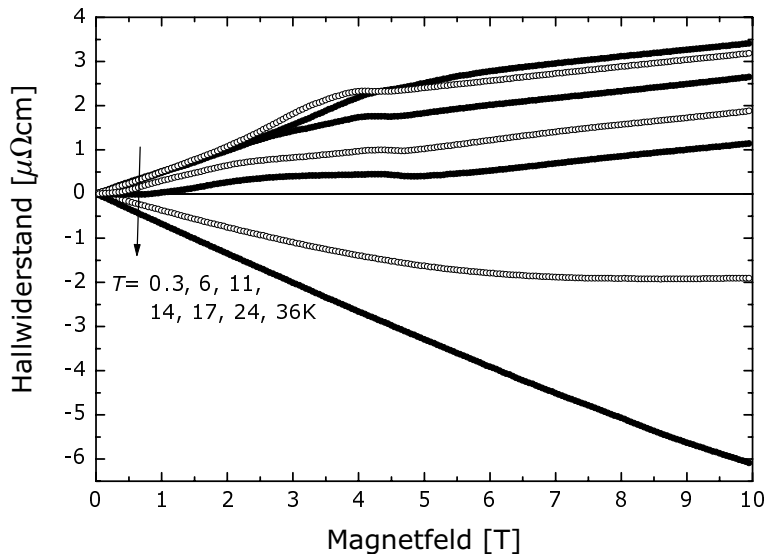


Abbildung 6.5: Im Gegensatz zu Einkristallen ist der Hallwiderstand von (100)-orientierten Filmen bei tiefen Temperaturen positiv.

wird und bei der Berechnung des Hallwiderstandes gemäß $U_{\text{Hall}} = (U_{H\uparrow} - U_{H\downarrow})/2$ nur bei gleicher Ausrichtung eliminiert wird.

Die Messungen der Temperatur- und der Magnetfeldabhängigkeit des Halleffektes (siehe Abb. 6.5 und 6.6) wurden in einem ^3He -Badkryostaten bei konstantem Magnetfeld mit steigender Temperatur, bzw. bei konstanter Temperatur mit steigendem Magnetfeld durchgeführt. Aus den oben genannten Gründen wurde vor Beginn jeder Messung jeweils ein Magnetfeld von 10 T in derselben einen Richtung angelegt. Im Gegensatz zu den Messungen an Einkristallen (Abb. 6.2 und 6.3) fällt auf, daß ein Vorzeichenwechsel der Hallspannung stattfindet und der Hallwiderstand für Temperaturen kleiner 18 K positiv wird. Der Betrag des Hallwiderstandes ist dabei gegenüber den Einkristallwerten leicht abgesenkt. In den magnetfeldabhängigen Messungen ist wiederum eine deutliche Signatur bei etwa 4.2 T zu erkennen, die mit dem starken Abfall des Längswiderstandes einhergeht.

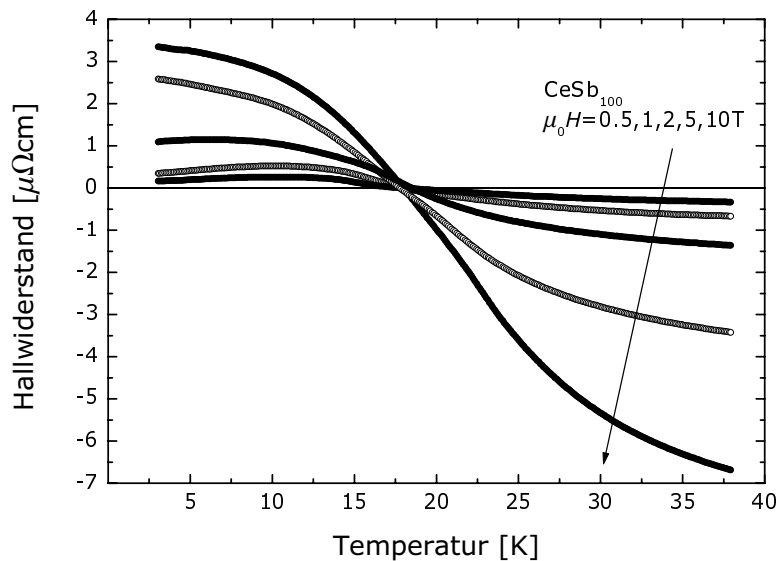


Abbildung 6.6: Für alle Magnetfelder hat der Hallwiderstand im Bereich von ca. 18 K einen Nulldurchgang.

6.4 Der Hallkoeffizient in dünnen Schichten

Eine Analyse des Hallkoeffizienten erlaubt weitere Aussagen über die Eigenschaften der dünnen Schichten. Die Berechnung des Hallkoeffizienten gemäß

$$R_H = \frac{\rho_{xy}}{\mu_0 H} \quad (6.4)$$

führt zu einer stärkeren Gewichtung der Messungen mit kleinen Magnetfeldern und zur Hervorhebung der in diesem Bereich auftretenden Strukturen (siehe Abb. 6.7). Beispielsweise können die Signaturen der Messung bei 11 K auf die Übergänge AFP→AFF2→AFF1→FP→F zurückgeführt werden. Für Temperaturen oberhalb des magnetisch ordnenden Bereiches ist der Hallkoeffizient nahezu magnetfeldunabhängig.

Bei der Temperaturabhängigkeit des Hallkoeffizienten der (100)–orientierten Schichten zeigt sich, daß die Meßkurven für verschiedene Felder oberhalb der Kohärenztemperatur von 30 K in einer Kurve kollabieren. Der Vorzeichenwechsel findet im gesamten Magnetfeldbereich bei etwa 18 K statt. Für kleine Felder weist

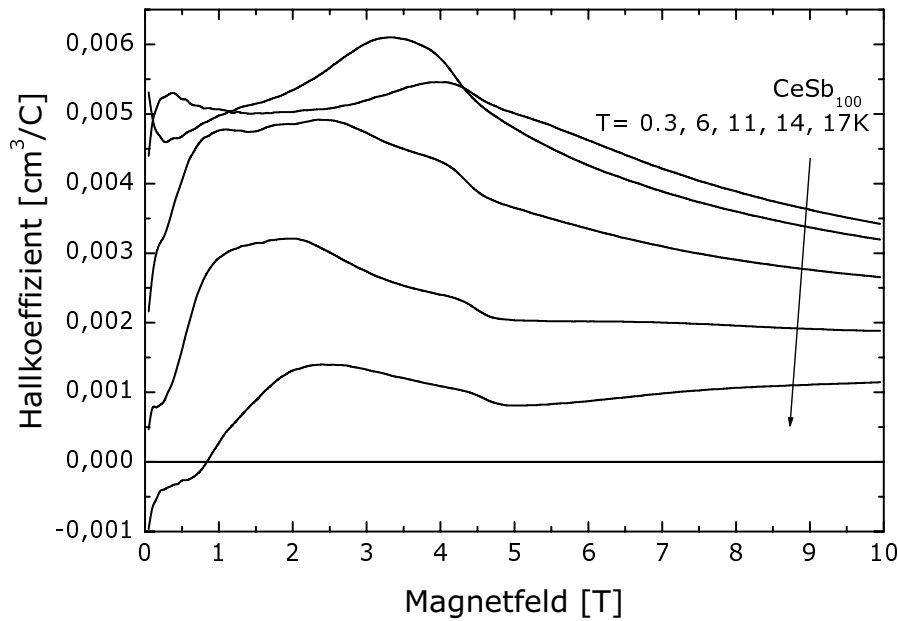


Abbildung 6.7: Die Magnetfeldabhängigkeit des Hallkoeffizienten weist deutliche Strukturen im Bereich kleinerer Felder auf, die mit magnetischen Phasenübergängen in Verbindung gebracht werden können.

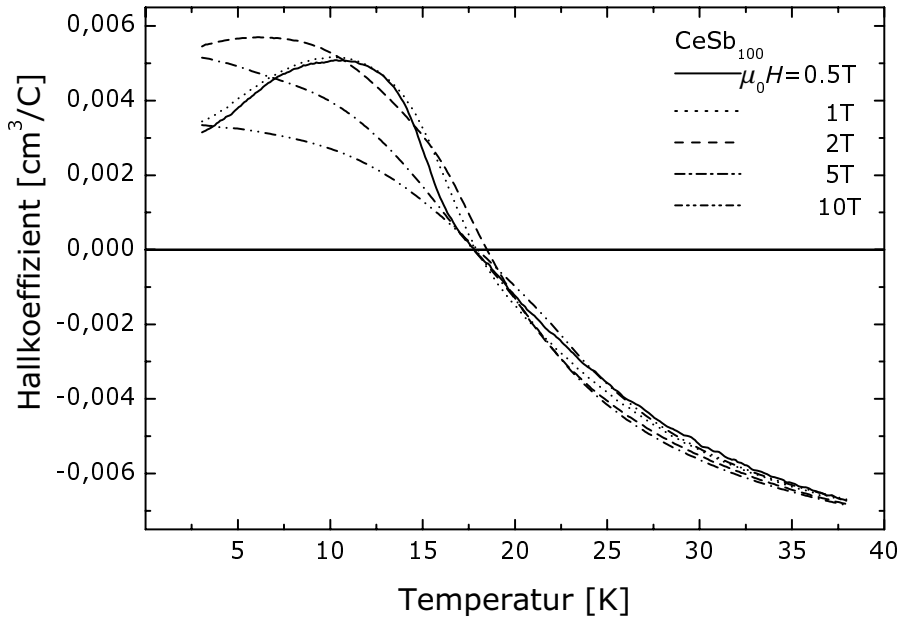


Abbildung 6.8: Für kleine Magnetfelder besitzt der Hallkoeffizient ein Maximum bei 12 K. Für Temperaturen oberhalb der Kohärenztemperatur von etwa 30 K laufen die Kurven zusammen.

der Hallkoeffizient ein Maximum bei etwa 12 K auf, was sich für Magnetfelder größer als 1 T zu kleineren Temperaturen hin verschiebt und für Magnetfelder oberhalb 5 T ganz verschwindet.

Für die Untersuchungen des Halleffektes von (111)-orientierten Schichten wurde an einer Probe durchgeführt, die mit einer Al-Schutzschicht vor einer Degradation geschützt wurde. Röntgenmessungen im Kleinwinkelbereich ergaben, daß die 15 nm dicke Deckschicht aus einer 10 nm dicken Aluminium- und einer 5 nm dicken Aluminiumoxydschicht besteht. Die metallische Schicht sorgt dabei für eine Parallelschaltung mit dem CeSb-Film, die die quantitative Auswertung der Ergebnisse erschwert. Während der Beitrag zur Hallspannung aufgrund des etwa um einen Faktor 100 kleineren Hallkoeffizienten [Lück66] zu vernachlässigen ist, muß der Anteil des Stroms der durch die Al-Schicht fließt abgeschätzt werden. Untr der Annahme, daß der spezifische Widerstand der CeSb-Schicht bei 40 K $150 \mu\Omega\text{cm}$ beträgt, wurde die Stromstärke entsprechend gewählt. Auf diese Weise erhält man für den spezifischen Widerstand der Al-Schicht einen Wert von $5 \mu\Omega\text{cm}$, der in Übereinstimmung mit den Untersuchungen an dünnen amorphen

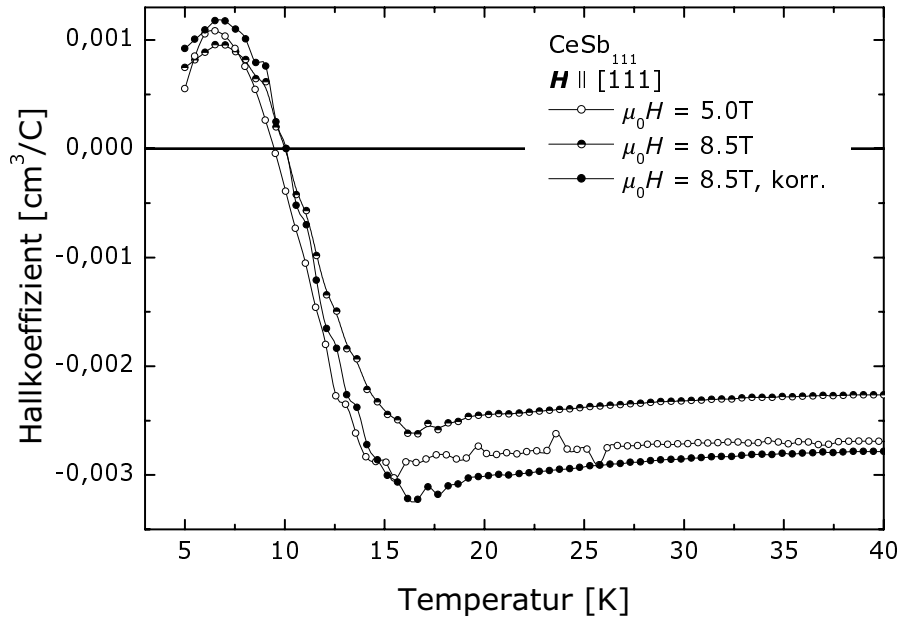


Abbildung 6.9: Der Vergleich der Temperaturverläufe für Einkristalle und Filme zeigt ein qualitativ übereinstimmendes Verhalten. Der Kurvenverlauf entspricht dem für Skewscattering zu erwartenden.

Al-Schichten [Lück66] liegt. Bei Untersuchungen in unterschiedlichen Magnetfeldern zeigt sich jedoch, daß der Widerstand der Aluminumschicht auch eine Magnetfeldabhängigkeit besitzt, die berücksichtigt werden muß. Wie in Abbildung 6.9 dargestellt erhält man ein leicht unterschiedliches Verhalten für $R_H(T)$ ob man eine Magnetfeldabhängigkeit des spezifischen Widerstandes der Al-Schicht in Betracht zieht oder nicht. Aufgrund des bekannten Verhaltens für die CeSb-Schicht kann diese jedoch aus dem Verhalten des spezifischen Widerstandes abgeschätzt werden, so daß der korrigierte Verlauf realistischer erscheint. Im Vergleich zu den (100)-orientierten Schichten zeigt sich ein sehr viel steilerer Anstieg des Hallkoeffizienten unterhalb von 16 K und ein stärker ausgeprägtes Minimum vor dem Übergang in den kohärenten Bereich. Der Betrag des Hallkoeffizienten liegt mit $0.0027\text{ cm}^3/\text{C}$ bei 40 K um einen Faktor unter dem Wert für die (100)-orientierten Schichten.

6.5 Analyse und Vergleich der ermittelten Hallkoeffizienten

Der direkte Vergleich des Hallkoeffizienten mit Einkristalldaten wird durch die geringe Anzahl an Einkristallmessungen erschwert. So ist in der Literatur keine Messung zu finden, die direkt die Temperaturabhängigkeit des Hallkoeffizienten im kohärenten Bereich erfaßt. Aus diesem Grund wurden die in Abb. 6.10 gezeigten Meßpunkte im Tieftemperaturbereich aus den in Abb. 6.2 dargestellten magnetfeldabhängigen Messungen entnommen. Zu beachten ist auch, daß die Messungen bei Magnetfeldern leicht unterschiedlicher Größe aufgenommen wurden ([Kit85]: 5.68 T, [Sera83]: 5.35 T, CeSb_{100/111}: 5.00 T).

Der Vergleich der verschiedenen Meßkurven zeigt eine qualitative Übereinstimmung der Kurvenverläufe für Schicht- und Volumenproben. Im Unterschied zu den Einkristallmessungen weist die Meßkurve der (100)-orientierten Schicht einen positiven Offset, sowie eine größere Änderung im kohärenten Bereich auf.

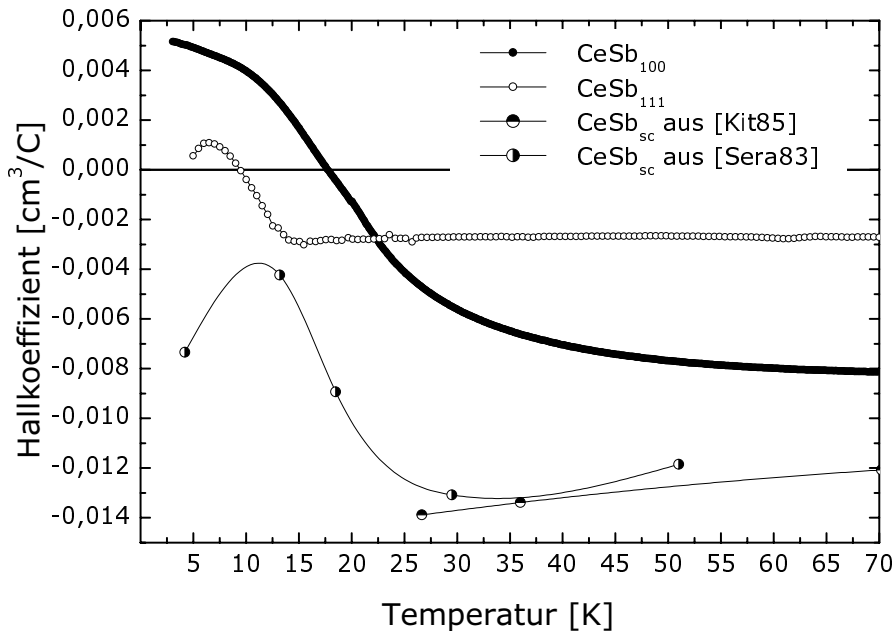


Abbildung 6.10: Der Vergleich der Temperaturverläufe für Einkristalle und Filme zeigt ein qualitativ übereinstimmendes Verhalten. Der Kurvenverlauf entspricht dem für Skewscattering zu erwartenden.

Beide Effekte sorgen gemeinsam für den Vorzeichenwechsel des Hallkoeffizienten. Das Absinken von R_H für $T \rightarrow 0$ wird für diese Schichten nur in kleineren Magnetfeldern beobachtet (vergleiche Abb. 6.8). In der (111)–orientierten Schicht ist dieser Abfall noch in Feldern von 8.5 T zu beobachten. Hier ist das Minimum von R_H etwas stärker ausgeprägt und zu wesentlich tieferen Temperaturen hin verschoben. Obwohl der Anstieg des Hallkoeffizienten im kohärenten Bereich nicht so stark ausgeprägt ist wie in den Volumen– oder (100)–orientierten Proben, sorgt der gegenüber den Einkristallen um einen Faktor vier abgesenkte Hallkoeffizient (bei $T = 70$ K) für einen Nulldurchgang von R_H bei 10 K.

Unter der Annahme, daß die Temperaturabhängigkeit des Hallwiderstandes im wesentlichen durch die Temperaturabhängigkeit des Mobilitätsverhältnisses der Elektronen und der Löcher bestimmt wird, so können die vorhandenen Abweichungen auf Änderungen der Anzahl der Ladungsträger und deren Beweglichkeiten zurückgeführt werden. Aus der Erhöhung des spezifischen Widerstandes gegenüber Einkristallen um einen Faktor 1.6 und der großen Anzahl von Kristalldefekten läßt sich vermuten, daß die Beweglichkeit der Ladungsträger der (100)–orientierten Schichten stark herabgesetzt ist. Dieser Effekt in Verbindung mit einer Änderung der Ladungsträgerdichte könnte zwar die kleineren Werte im inkohärenten Bereich bewirken, jedoch weder den stärker ausgeprägten Hub, noch den Vorzeichenwechsel erklären. Ähnliches gilt auch für den Verlauf des Hallkoeffizienten für die (111)–orientierte Schicht, die unter diesen Aspekten gerade zwischen den Kurven für die (100)–orientierte Schicht und die Einkristalle liegen sollte.

Eine konsistente Erklärung läßt sich nur unter Berücksichtigung eines zusätzlichen Beitrages zum Hallwiderstand in den dünnen Schichten finden. Wie in Kapitel 4.5.1 erläutert, läßt sich die Abweichung der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes der dünnen Schichten sehr gut unter Berücksichtigung eines additiven inkohärenten Beitrags verstehen. Dieser wird auf Fehlstellen im Sb–Untergitter zurückgeführt und maßgeblich von der Kristallqualität bestimmt. Der als Referenz für diesen Prozeß herangezogene Widerstandsverlauf einer (111)–orientierten Schicht auf Saphir (11 $\bar{2}$ 0) kann im Rahmen einer NCA (*Non Crossing Approximation*)–Rechnung qualitativ sehr gut beschrieben werden [Huth95]. Das Ergebnis der von Dr. M. Huth durchgeführten Rechnung ist in Ab-

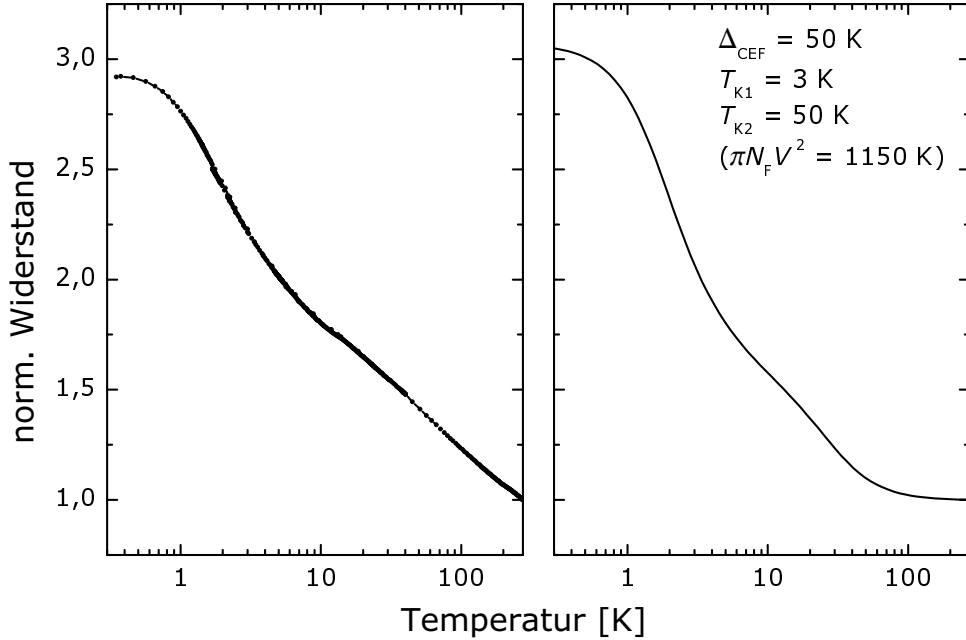


Abbildung 6.11: Die Temperaturabhängigkeit einer (111)-orientierten Schicht auf Saphir (11 $\bar{2}$ 0) läßt sich sehr gut im Rahmen der NCA-Näherung beschreiben.

Abbildung 6.11 dargestellt. Die als Fitparameter eingehenden Kondo-Temperaturen, für den Grund- und den ersten angeregten Zustand nehmen mit 2 und 50 K sehr realistische Werte an.

Im Rahmen des in Abschnitt 6.1 erläuterten Modells sollte dieser zusätzliche Streuprozeß über den Skewscattering-Mechanismus einen additiven Beitrag zum Hallwiderstand leisten. Aufgrund des großen Wichtungswertes von $\alpha \approx 1$ sollte dieser in den (100)-orientierten Schichten von größerer Relevanz sein als in den (111)-orientierten Filmen. Eine Abschätzung des Skewscatteringbeitrages läßt sich über die Beziehung 6.2 gewinnen. Der inkohärente magnetische Widerstandsanteil wurde aus der NCA-Rechnung entnommen. Die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität in CeSb folgt im inkohärenten Bereich einem Curie-Weiss-Gesetz ($\chi(T) = 1/(T - \Theta)$). Für Θ wurde in Übereinstimmung mit Volumenproben ein Wert von -10 K angenommen [Hu88]. Subtrahiert man nun den auf diese Weise ermittelten additiven Beitrag von dem gemessenen Verlauf für die (100)-orientierten Schichten, so ergibt sich die in Abbildung 6.12 dargestellte

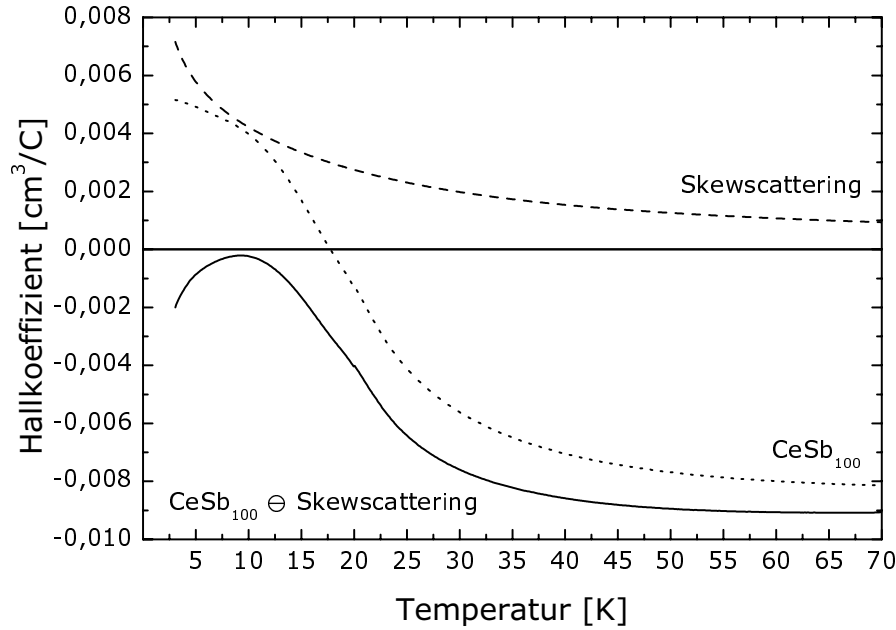


Abbildung 6.12: Berücksichtigt man einen additiven Skewscattering–Beitrag zum Hallkoeffizienten der dünnen Schichten, so ergibt sich eine sehr gute qualitative Übereinstimmung der Temperaturabhängigkeit von R_H mit den Einkristallergebnissen.

Abschätzung für den intrinsischen Halleffekt in den dünnen Schichten. Dessen Verlauf entspricht exakt den Einkristallergebnissen. Die noch vorhandene leichte Verschiebung zu positiven Werten des Hallkoeffizienten weisen auf vorhandene Unterschiede hinsichtlich der Anzahl der Ladungsträger sowie deren Beweglichkeit hin. Wie aus Untersuchungen des magnetooptischen Kerreffektes und der optischen Reflektivität, auf die später noch genauer eingegangen wird, hervorgeht, ist die Anzahl der Ladungsträger in den dünnen Schichten gegenüber den Einkristallen deutlich abgesenkt ($\sim -30\%$). Da jedoch keine Aussage über die realisierte Bandstruktur getroffen werden kann, ist die Möglichkeit einer Abweichung von der in Einkristallen vorhandenen Ladungskompensation nicht auszuschließen.

Die angesprochene Parallelschaltung mit der Al–Deckschicht verhindert eine weiterführende quantitative Auswertung des Hallkoeffizienten der (111)–orientierten Schichten. Der Verlauf entspricht aber in den wesentlichen Punkten dem von Einkristallen bekannten Verhalten. Wie aus den Untersuchungen des Widerstandsverhaltens hervorgeht ($\alpha = 8$), sollte ein zusätzlicher Skewscattering–

Anteil sehr viel schwächer ausgeprägt sein. Wenn man davon ausgeht, daß die Anzahl der Ladungsträger in den (111)–orientierten Schichten, denen der (100)–orientierten Schichten entspricht, dann sollte die erheblich verbesserte Kristallqualität eine Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeit bewirken. Dieses wiederum sollte sich in einer Absenkung des Betrages des Hallkoeffizienten bemerkbar machen, was auch im Rahmen der durchgeführten Experimente deutlich zu erkennen ist.

7. Magnetooptischer Kerreffekt

Im Jahr 1996 sorgte eine Veröffentlichung von R. Pittini für Aufsehen, in der er das in Abb.7.1 dargestellte Ergebnis magnetooptischer Messungen präsentierte. Er entdeckte in der Verbindung CeSb einen maximalen Wert für die Drehung der Polarisationssebene in polarer Geometrie von -90° bei $E = 0.46$ eV [Pit96b]. Verglichen mit den in der Datenspeicherung verwendeten Materialien ($\theta_K \approx 1.2^\circ$ (TbFeCoTa)/ 1.4° (PtCo) [Cha95,Borg99]) liegt dieser Wert um nahezu 2 Größenordnungen höher. Leider schließen die äußeren Parameter bei denen die Kerrdrehung ihren maximalen Wert annimmt, eine mögliche technische Anwendung vollständig aus. Magnetfelder von 5 T und Temperaturen von 1.5 K sind dabei ebenso hinderlich wie die Photonenenergie, die mit 0.46 eV im fernen Infrarot

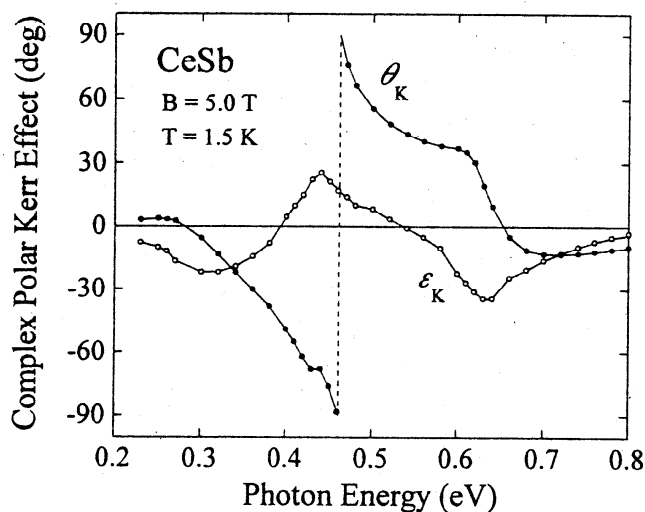


Abbildung 7.1: Die Kurven des komplexen polaren Kerreffektes von CeSb mit der maximal möglichen Kerrdrehung von -90° , die bei einer Energie von 0.46 eV auftritt (aus [Pit96b]).

und somit weit unterhalb technisch interessanter Bereiche liegt. Diese Ergebnisse konnten bisher nicht reproduziert werden. Die möglichen physikalischen Ursachen der großen Kerrdrehung sind immer noch Gegenstand aktueller Forschung. Aus diesem Anlaß wurden auch erstmals dünne Schichten dieses Systems untersucht, deren Ergebnisse im folgenden besprochen werden.

7.1 Theoretische Grundlagen des magnetooptischen Kerreffektes

Die Ursache für das Auftreten des magnetooptischen Kerreffektes basiert auf der unterschiedlichen Reaktion eines Mediums auf recht- bzw. linkszirkular polarisiertes Licht. Diese Asymmetrie rührt von einer Symmetriebrechung her, die z.B. durch ein von außen angelegtes Magnetfeld hervorgerufen werden kann. Bei den weiteren Ausführungen soll sich auf die polare Geometrie beschränkt werden, deren Anordnung im linken Teil von Abb. 7.2 dargestellt ist. Das Magnetfeld liegt dabei in der Streuebene senkrecht zur Probenoberfläche.

Wie schon angedeutet führt der Unterschied der komplexen zirkularen Reflexionskoeffizienten ρ_+ und ρ_- zum Auftreten des magnetooptischen Effektes, der

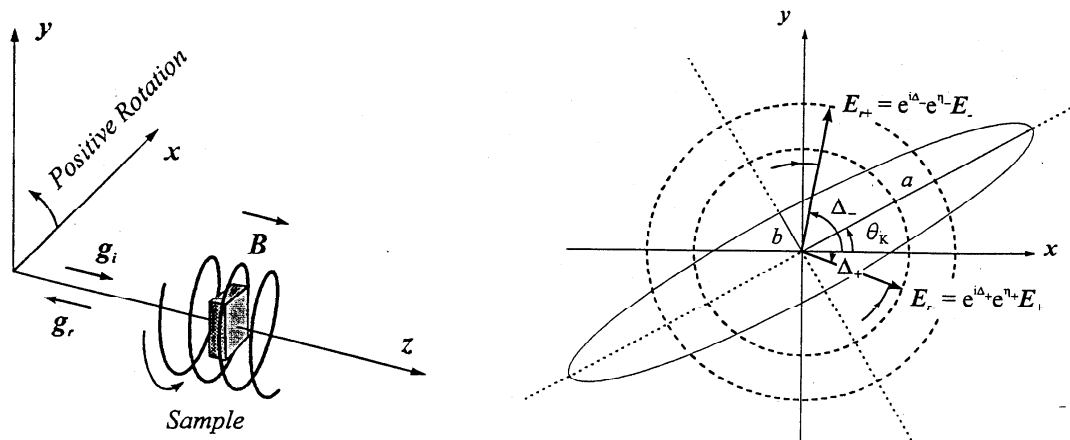


Abbildung 7.2: In der Geometrie für den polaren Kerreffekt liegt das Magnetfeld in der Streuebene senkrecht zur Probenoberfläche (links). Im rechten Teil ist die Polarisationsebene des reflektierten Lichtes für den polaren magnetooptischen Kerreffekt mit einer Rotation von 30° und einer Elliptizität von 10° dargestellt (aus [Pit95]).

in der Kerrdrehung θ_K und der Elliptizität ϵ_K ausgedrückt werden kann. Wenn die reflektierte Strahlung in die negative z -Richtung propagiert, kann diese zirkulare Polarisierung ausgedrückt werden durch:

$$E'_{\pm} = E_{r\mp} = \rho_{\pm} \frac{E_0}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm i \end{pmatrix} e^{i(\omega t + g \cdot r)}. \quad (7.1)$$

Durch die Umkehr der Ausbreitungsrichtung invertiert sich gerade die Polarisationsrichtung. Die Reflektionskoeffizienten für zirkulare Polarisierung können geschrieben werden als:

$$\rho_{\pm} = e^{i(\Delta_{\pm} - i\eta_{\pm})}. \quad (7.2)$$

Unter Annahme einer Polarisierung des einfallenden Strahls in x -Richtung lassen sich die Kerr-Rotation und die -elliptizität wie folgt angeben:

$$\theta_K = -\frac{\Delta_+ - \Delta_-}{2} \quad (7.3)$$

$$\tan \epsilon_K = -\frac{|\rho_+| - |\rho_-|}{|\rho_+| + |\rho_-|} = -\tanh\left(\frac{\eta_+ - \eta_-}{2}\right) \quad (7.4)$$

Die geometrische Beziehung der verwendeten Größen ist im rechten Teil von Abb. 7.2 dargestellt.

Eine direkte Verbindung zu Materialeigenschaften ergibt sich durch den dielektrischen Tensor. Für kleine Drehungen ist die direkte Beziehung zur komplexen Kerrdrehung über die Gleichung [Arg55]:

$$\theta_K + i\epsilon_K = \frac{\epsilon_{xy}}{\sqrt{\epsilon_{xx}}(1 - \epsilon_{xx})} \quad (7.5)$$

gegeben.

Der nebendiagonale Anteil ϵ_{xy} wird i.a. sowohl Beiträge von Interband- als auch von Intrabandübergängen aufweisen. Da die magnetooptisch aktiven Übergänge in der Regel durch eine große Spin-Bahn-Kopplung ausgezeichnet sind, weisen insbesondere Verbindungen mit Seltenerd- und Uranatomen eine große Kerr-Rotation auf. Aus Gl. 7.5 wird überdies deutlich, daß eine Erhöhung der Kerraktivität auch dann erreicht werden kann, wenn, bei nichtverschwindendem ϵ_{xy} , ϵ_{xx} die Werte null oder eins annimmt.

Betrachtet man ein einfaches Metall, so ist die Energieabhängigkeit des Diagonalterms der dielektrischen Funktion gegeben durch:

$$\epsilon_{xx}(\omega) = \epsilon_0(\omega) + \epsilon_{\text{intra}}(\omega) = \epsilon'_{xx} - i\epsilon''_{xx}. \quad (7.6)$$

Der erste Summand beschreibt hierbei die Interbandübergänge, die in einfacher Näherung durch einen einzelnen gedämpften Oszillator beschrieben werden können,

$$\epsilon_0(\omega) = \frac{A}{\omega_1^2 - \omega^2 + i\frac{\omega}{\tau}}. \quad (7.7)$$

Der zweite Term, der die Intrabandübergänge der Ladungsträger beinhaltet, läßt sich in der Drude-Näherung wie folgt ausdrücken:

$$\epsilon_{\text{intra}}(\omega) = 1 - \frac{\omega_{\text{p}0}^2}{\omega^2 - i\frac{\omega}{\tau^*}}. \quad (7.8)$$

Die Relaxationszeit τ berücksichtigt dabei die Streuung der Ladungsträger und ist direkt mit der elektrischen Leitfähigkeit σ verknüpft: $\sigma = ne^2\tau/m^*$. Neben der effektiven Masse m^* geht die Konzentration der Ladungsträger n auch in die reine, nichtabgeschirmte Plasmafrequenz ein: $\omega_{\text{p}0}^2 = 4\pi ne^2/m^*$. Der positive Ladungshintergrund, der von den Ionenrümpfen gebildet wird, sorgt jedoch für eine Dämpfung, die zu einer Renormierung der Plasmafrequenz führt. Trifft elektromagnetische Strahlung mit gerade dieser renormierten Frequenz auf den Festkörper, findet de facto keine Abschirmung statt und die Ankopplung ist maximal. Die abgeschirmte Plasmafrequenz ist somit aus dem Minimum der Reflektionsmessungen direkt bestimmbar. Das Minimum der Abschirmung ist nun auch gerade durch das Verschwinden des Realteils von ϵ_{xx} ausgezeichnet.

Feil und Haas haben gezeigt [Feil87], daß sich eine resonanzartige Erhöhung der Kerr-Rotation auch unter der Annahme einer dispersionslosen Energieabhängigkeit von ϵ_{xy} erzeugen läßt. Unter den Annahmen, daß neben einem vorhandenen magnetooptisch aktiven Übergang vor allen Dingen eine steile Plasmakante zu einer resonanten Erhöhung der Kerr-Rotation führen kann, können die erhaltenen Spektren beispielsweise von PtMnSb [Gro83] und TmS [Reim84] somit simuliert werden.

Stellt Gleichung 7.5 eine Näherung für Rotationen unterhalb von 10° dar, so läßt sich jedoch zeigen [Yar96], daß auch bei der Verwendung der exakten Gleichung:

$$\left(\frac{1 + \tan \epsilon_{\text{K}}}{1 - \tan \epsilon_{\text{K}}} \right) e^{-2i\theta_{\text{K}}} = \frac{1 + n_+}{1 - n_+} \frac{1 - n_-}{1 + n_-}, \quad (7.9)$$

mit $n_{\pm} = (\epsilon_{xx} \pm i\epsilon_{xy})^{1/2}$, die nebendiagonalen Elemente des Dielektrizitätstensors entscheidenden Einfluß auf die Kerrdrehung ausüben.

Das Vorhandensein eines magnetooptisch aktiven Übergangs bedingt primär das Auftreten der Kerr-Rotation. Der energieabhängige Verlauf und die Größe von Kerrdrehung und -elliptizität werden allerdings auch durch das Zusammenspiel der gedämpften Plasmafrequenz und weiterer, auch magnetooptisch inaktiver Interbandübergänge, maßgeblich verändert.

7.2 MOKE-Messungen an CeSb-Volumenproben

Vor der Präsentation der Ergebnisse der Messungen an den dünnen Schichten sollen kurz die an Volumenproben gewonnenen Erkenntnisse erläutert werden. Da neben den Untersuchungen an Einkristallen auch die MOKE-Messungen an Dünnschichtproben in der Arbeitsgruppe von Prof. P. Wachter an der ETH Zürich durchgeführt wurden, soll an dieser Stelle kurz der verwendete Meßaufbau erläutert werden.

7.2.1 Aufbau zur Messung des magnetooptischen Kerr-effektes

Der Aufbau zur Bestimmung optischer und magnetooptischer Eigenschaften setzt sich im wesentlichen aus einem ^3He -Kryostaten und dem in Abb. 7.3 skizzierten optischen Spektrometer zusammen [Pit97]. Diese Anordnung erlaubt die Messung in Magnetfeldern bis 13.2 T bei Temperaturen von 2 bis 300 K.

Die Verwendung dreier unterschiedlicher Lichtquellen ermöglicht die Abdeckung des spektralen Bereiches vom fernen Infrarot bis ins Ultraviolette. Eine Kugellampe (Globar glower, 0.23–0.3 eV), ein Halogenfilament in einer Quarzglocke (0.3–2.5 eV) und eine Xenon-Hochdrucklampe eröffnen einen nutzbaren Energiebereich von 0.23–5.8 eV. Die Energie kann mittels eines dispersiven Monochromators (MM3) mit einer Auflösung von etwa 0.01 eV ausgewählt werden. Durch eine spezielle Anordnung von Al-Spiegeln wird das Licht nach Durchgang durch einen Polarisator von der Horizontalen vertikal in den Kryostaten geführt und unter einem Winkel von 2° auf die Probe fokussiert. Die Polarisation des

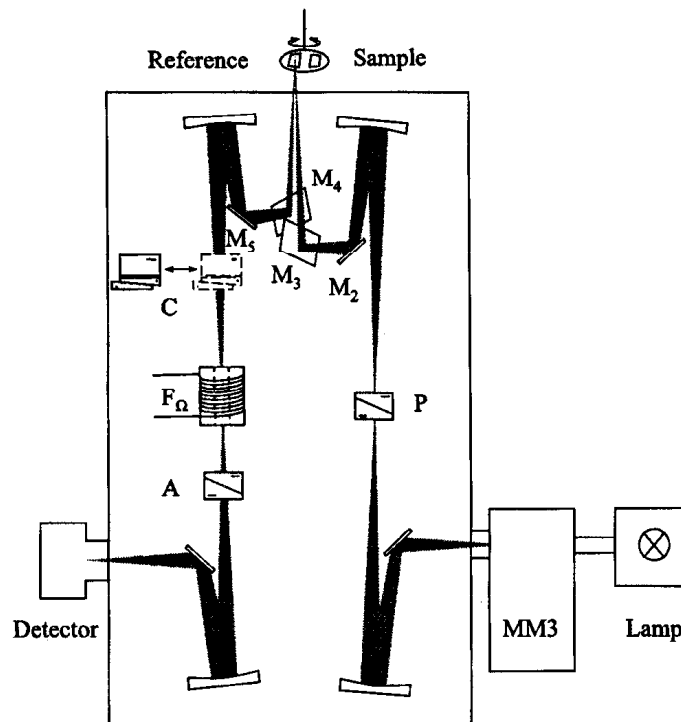


Abbildung 7.3: Der Aufbau zur Messung des magnetooptischen Kerreffektes setzt sich im wesentlichen aus einem ^3He -Kryostaten (stehend) und dem skizzierten optischen Spektrometer (in Draufsicht) zusammen (entnommen aus [Pit97]).

reflektierten Strahls wird mit Hilfe eines Phasenschiebers (C) und eines Analysators (A) untersucht. Zur Minimierung des Rauschbeitrags wird unter Verwendung eines Faraday Modulators (F_Ω) in Lock-In-Technik gemessen. Als Detektoren werden Photozellen aus InSb und Si, sowie ein Photomultiplier verwendet.

7.2.2 Experimentelle Ergebnisse an CeSb

Ihre starke Spin-Bahn-Kopplung zeichnet die Seltenerdverbindungen als magnetooptisch aktive Materialien aus, wobei die binären Cermonopniktide und -chalkogenide die größten Kerr-Rotationen aufweisen. CeS besitzt mit $\theta_K(3.04 \text{ eV}) = -22^\circ$ den größten Wert unter den Chalkogeniden. CeSb dominiert die Pniktidverbindungen. Nachdem Reim *et al.* bereits 1986 einen stetigen Anstieg von θ_K bis zu -15° bei der damals kleinsten zugänglichen Energie beobachtete [Reim86],

entdeckte Pittini in diesem Material 10 Jahre später eine polare magnetooptische Kerr-Rotation von -90° [Pit96b]. Dies ist der maximale Wert, der in einem solchen Aufbau detektierbar ist. Wie anhand der in Abb. 7.1 dargestellten Meßkurve zu erkennen ist, findet man in der ferromagnetischen Phase bei $T = 1.5$ K, $\mu_0 H = 5$ T und $E = 0.46$ eV ein Sprung der Polarisation um 180° .

Die Ursache für diese *gigantische* Kerr-Rotation wurde dem paramagnetischen $4f \rightarrow 5d$ -Übergang bei einer Energie von 0.54 eV zugeschrieben. Die unmittelbare Nähe eines $5p$ -(Sb) $\rightarrow 5d$ -(Ce)-Übergangs sowie der niedrige Wert der optischen Konstanten in der Region der Plasmakante sorgen darüberhinaus für eine zusätzliche Verstärkung. Die ferromagnetische Ausrichtung der magnetischen Momente resultiert in einer vollständigen Polarisation der $4f$ -Spins. Über das p - f -Mixing findet zudem noch eine Spinpolarisation der $5p$ -Zustände statt, was ebenfalls eine Erhöhung der magnetooptischen Aktivität bewirkt. Das stark anisotrope p - f -Mixing führt zur Ausbildung eines effektiven $4f$ -Niveaus [Tak85], dessen Bindungsenergie sich aus diesen Messungen mit 0.54 eV ergeben würde. Die Beiträge der Intrabandübergänge zu den Nebendiagonalelementen des Dielektrizitätstensors können vor dem Hintergrund der dominierenden $4f \rightarrow 5d$ - und $5p \rightarrow 5d$ -Übergänge vernachlässigt werden. Verschiedene theoretische Erklärungsversuche weisen jedoch auf den starken Einfluß der Diagonalelemente des Leitfähigkeitstensors hin [Lie94,Yar96,Usp97]. Ausgehend von Bandstrukturberechnungen (LDA+U) konnte gezeigt werden, daß eine asymmetrische Ankopplung des zirkular polarisierten Lichtes zwar eine notwendige Bedingung darstellt, daß jedoch der Nenner in Gl. 7.5 den Kurvenverlauf maßgeblich bestimmt. In CeSb bildet somit der E1-Übergang $4f \rightarrow 5d$ mit der starken Spinpolarisierung die Grundlage für das Auftreten der Kerrdrehung. Die resonanzartige Überhöhung wird jedoch erst durch die Übereinstimmung der Plasmafrequenz mit der Energie des f - d -Übergangs ermöglicht. Die Energieabhängigkeit wird zudem maßgeblich von Interbandübergängen zwischen Sb- p -Zuständen bestimmt, die über das p - f -Mixing ebenfalls eine Spinsensitivität aufweisen.

Mit dem in Kap.7.1 erläuterten Modell gelang es Pustogowa *et al.* den Verlauf von θ_K und ϵ_K inklusive des Sprunges von -90° auf $+90^\circ$ korrekt wiederzugeben [Pus98]. In Abbildung 7.4 ist das Zusammenspiel der Plasmafrequenz und der Interbandaufspaltung im Hinblick auf deren Einfluß auf die Kerr-Rotation verdeut-

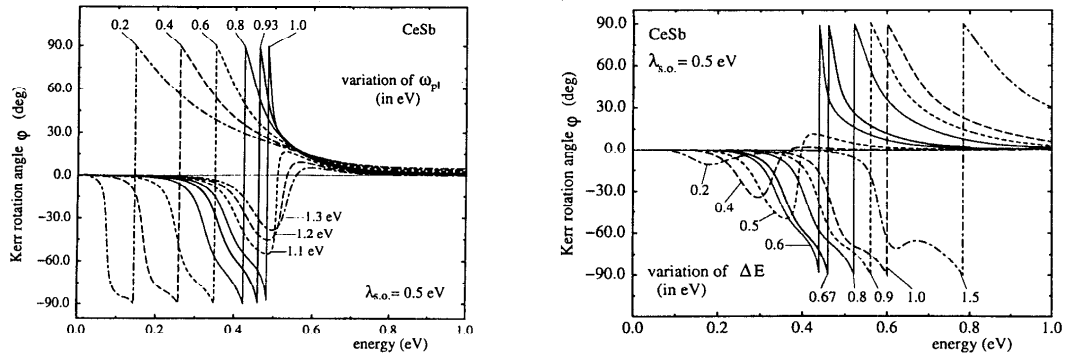


Abbildung 7.4: Durch eine geeignete Wahl der Energien für die Plasmafrequenz (links) und des Interbandüberganges zwischen verschiedenen p -(Sb)-Zuständen kann der Verlauf der in Abb. 7.1 dargestellte Verlauf der Kerr-Rotation simuliert werden (aus [Pus98]).

licht. Die Variation der beiden Parameter ändert sowohl den Verlauf als auch die Lage der maximalen Kerr-Rotation erheblich. Eine Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen von Pittini ergibt sich bei der Wahl von $\hbar\omega_{pl} = 0.93$ eV und $\Delta E = 0.67$ eV. Der Wert von ΔE entspricht dabei im wesentlichen dem von Antropov *et al.* in Bandstrukturechnungen bestimmtem Wert von ~ 0.6 eV für die Spin-Bahn-Aufspaltung der Sb- p -Zustände [Ant94]. Als entscheidender Parameter für das Auftreten des 180° -Sprunges wurde das Verhältnis von $\hbar\omega_{pl}/\Delta E$ identifiziert und ein unterer kritischer Wert von 1.5 angegeben.

Basierend auf diesen Überlegungen wurde versucht, weitere Systeme mit einer vergleichbar großen Kerr-Rotation zu finden. Dies blieb jedoch bisher ebenso ohne Erfolg, wie die Reproduktion der von Pittini gefundenen Ergebnisse. Neue Messungen in der Gruppe von Prof. Wachter führten vielmehr auf das in Abb. 7.5 gezeigte Resultat. Der Inset zeigt eine erneute Messung an der von Pittini verwendeten Probe und bestätigt im wesentlichen das in Abb. 7.1 dargestellte Ergebnis. Während ebenfalls der maximale Rotationswinkel von -90° und der anschließende Sprung um 180° beobachtet wurde, ergab sich eine nennenswerte Abweichung im Bereich kleiner und großer Energien. Nach einer Politur der Oberfläche erwies die Probe eine völlig veränderte Charakteristik auf und der Wert für die maximale Kerr-Rotation sank auf -10° , wobei keine Verschiebung der zugehörigen Energie beobachtet wurde.

Die bestehenden Diskrepanzen der Messungen in [Pit96b] und [Reim86] wur-

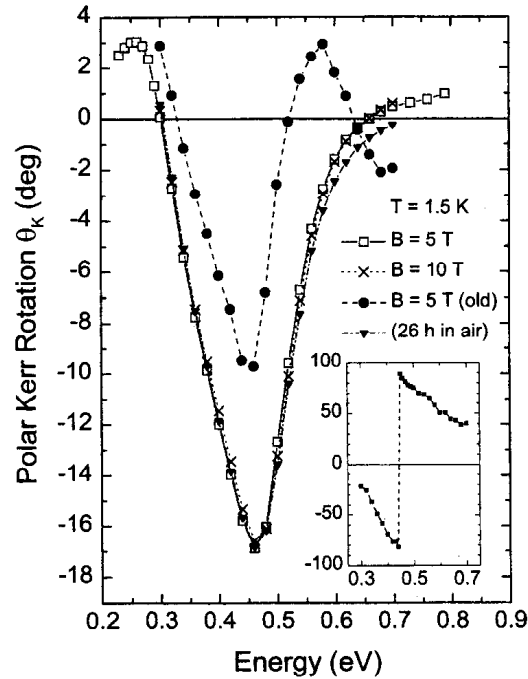


Abbildung 7.5: Während die erste Messung an der in Abb.7.1 untersuchten Probe, ebenfalls einen Maximalwert für die polare Kerr-Rotation von -90° bei 0.46 eV ergab (Inset), verändert sich der Kurvenverlauf nach einer Oberflächenpolitur drastisch (\bullet). Die Ergebnisse für neue Proben ergeben $\theta_{K,\max} = -17^\circ$ und sind Übereinstimmung mit den Messungen von Reim *et al.* (aus [Sal99a]).

den von Pittini auf den verbesserten Meßaufbau zurückgeführt. Allerdings gelang es Salghetti-Drioli, mit dem gleichen optimierten Aufbau die Ergebnisse von Reim zu reproduzieren [Sal99a]. Als Wert für die größtmögliche Kerr-Rotation ergibt sich nun für CeSb in der ferromagnetischen Phase $\theta_{K,\max} = -17^\circ$ bei einer Energie von 0.46 eV. Der Grund für diesen großen Unterschied könnte in den speziellen Eigenschaften der von Pittini verwendeten Probe begründet sein. So ist zum Beispiel denkbar, daß beim Spalten des Kristalls unmittelbar vor dem Einbau eine leichte Auffächerung der Probe stattgefunden hat, die zu einer Addition der Polarisationsänderungen führte und mit der Oberflächenbehandlung beseitigt wurde.

Nachdem die starke Korrelation von elektronischen, nicht magnetooptisch aktiven Übergängen und der Plasmafrequenz zur Ausbildung einer resonanten Erhöhung der Kerr-Rotation auch in anderen Systemen wie z.B. den Lanthan-chalkogeniden gefunden wurde [Sal99b], scheint die Vorstellung von Pustogo-

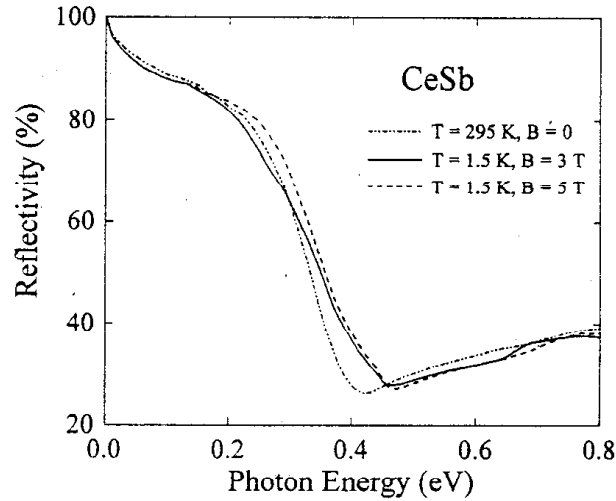


Abbildung 7.6: Sowohl der Übergang von der para- in eine antiferro-ferromagnetische Phase, als auch der Übergang zur ferromagnetischen Phase resultieren in einer Verschiebung der Plasmakante und deuten auf eine Modulation der Anzahl der Ladungsträger hin (aus [Pit96b]).

wa bestätigt [Pus98]. Ein weiteres Indiz für den Einfluß der freien Ladungsträger liefern die Messungen der optischen Reflektivität. Sowohl der Übergang von der para- ($T=295 \text{ K}, \mu_0 H=0 \text{ T}$) zur antiferroferromagnetischen Phase ($T=1.5 \text{ K}, \mu_0 H=3 \text{ T}$), als auch der Übergang zur ferromagnetischen Phase ($T=1.5 \text{ K}, \mu_0 H=5 \text{ T}$) resultiert in einer Verschiebung der Plasmakante. Diese rührt gemäß $\omega_{pl}^2 = \epsilon \cdot \omega_{p0}^2 = \epsilon \cdot 4\pi n e^2 / m^*$ von einer Modulation der Ladungsträgerkonzentration her (siehe Abb. 7.6). Die Variation der Anzahl der freien Ladungsträger beim magnetischen Phasenübergang bestätigt die mittels winkelaufgelöster Photoemissionsspektroskopie gefundenen Ergebnisse [Kum97] (siehe auch Kap. 4.2.2).

Der große Einfluß der Ladungsträgerkonzentration auf die Kerr-Rotation läßt sich auch durch Untersuchungen am System $\text{CeSb}_x\text{Te}_{1-x}$ veranschaulichen. Die Substitution von Antimon durch Tellur resultiert in einer starken Erhöhung der Anzahl der freien Ladungsträger, während die Kristallfeldsymmetrie unverändert bleibt [Reim86]. Parallel zur Verschiebung der Plasmakante von 0.46 (CeSb) auf 1.97 eV (CeTe) kommt es zu einer Abnahme von θ_K von größer als 15° zu 3.2° und einer Verschiebung von $\hbar\omega(\theta_{K,\max})$ von 0.46 auf 2.0 eV.

7.3 MOKE-Messungen an CeSb-Dünnschichten

Die Untersuchungen der optischen Eigenschaften der CeSb-Schichten wurde in der Gruppe von Prof. P. Wachter und Prof. L. Degiorgi an der ETH Zürich von Filippo Salghetti-Drioli durchgeführt. Der Meßaufbau ist in Kapitel 7.2.1 näher erläutert. Erste Messungen an Proben, die mit einer Aluminiumschicht versehen waren, ergaben kein Resultat. Es zeigte sich, daß die 15 nm dicke Deckschicht im verwendeten Energiebereich bis 1.4 eV das Licht nahezu vollständig reflektierte. Erst die Messung an Proben ohne Schutzschicht verlief erfolgreich.

Die Messung der Reflektivität einer (100)-orientierten Schicht auf Saphir ($11\bar{2}0$) ist in Abbildung 7.7 gezeigt. Die geringe Schichtdicke von 33 nm führt dazu, daß der Großteil des Lichtes durch das CeSb propagiert und erst am Substrat reflektiert wird. Aus diesem Grund ist das Meßsignal eine Faltung der Eigenschaften von CeSb und Al_2O_3 . Es wird geprägt von einer steilen Absorptionskante bei 0.12 eV, die das Verhalten von CeSb überdeckt. Da die Reflektivität von Sa-

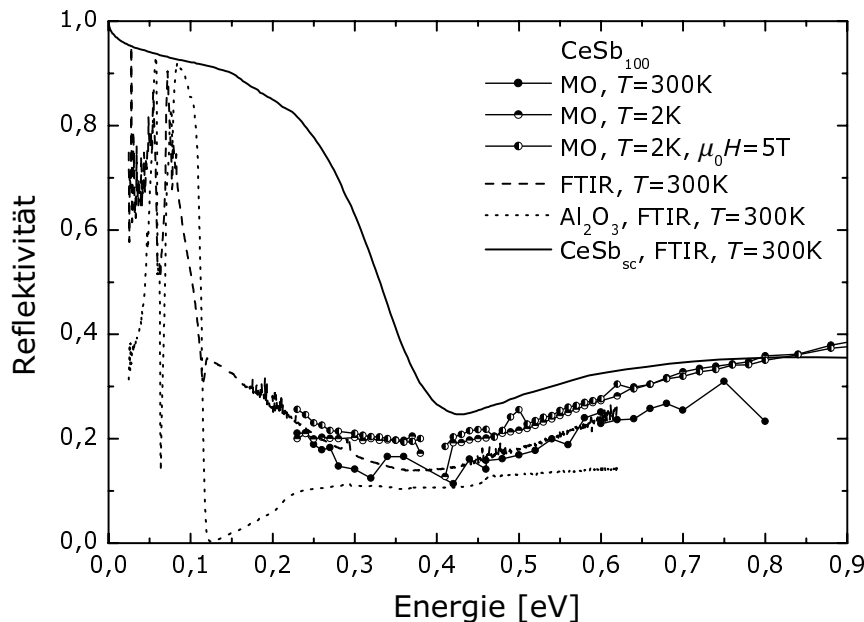


Abbildung 7.7: Die optische Reflektivität der CeSb-Dünnschichten wird überlagert von der Reflektivität des Saphir-Substrates. Obwohl anhand dieser Messungen die Lage der Absorptionskante für CeSb-Schichten nicht eindeutig bestimmt werden kann, läßt sich abschätzen, daß sie deutlich unterhalb derer von Einkristallen liegt.

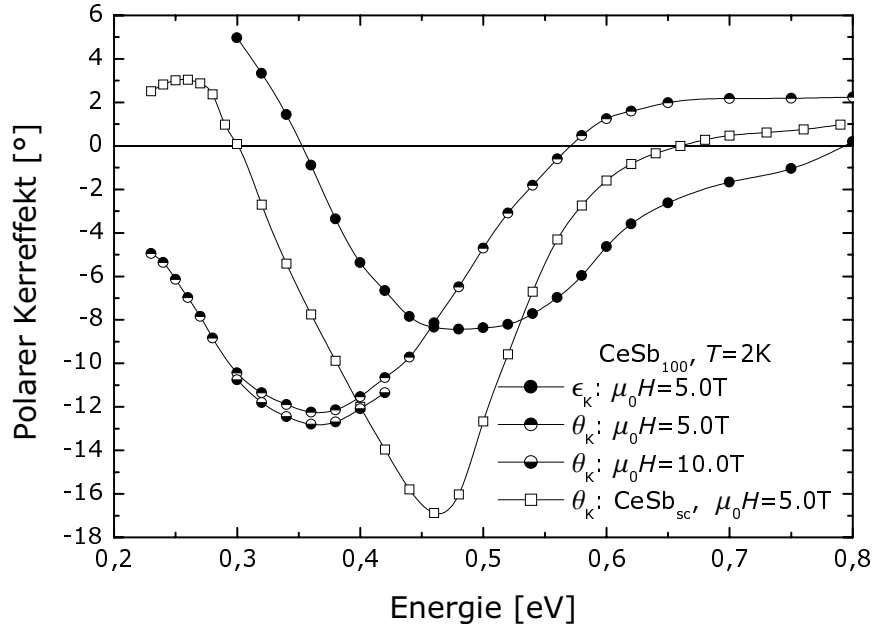


Abbildung 7.8: (100)-orientierte CeSb-Schichten weisen im voll gesättigten Zustand eine maximale Kerr-Rotation von -13° bei $E = 0.36\text{ eV}$ auf. Gegenüber Einkristallen ist somit sowohl $\theta_{K,\max}$ als auch die Energie $\hbar\omega(\theta_{K,\max})$ leicht abgesenkt.

phir im Bereich oberhalb von 0.23 eV nahezu konstant ist, sollte das Verhalten in dieser Region von CeSb geprägt sein. Während die Meßkurven, die mit dem MO-Spektrometer aufgenommen wurden, zwischen 0.3 und 0.4 sehr stark verrauscht sind, erlaubt nur die Messung mit dem FTIR-Spektrometer eine Aussage über die Lage der Plasmakante. Da nur ein Bruchteil des Lichtes an der CeSb-Schicht reflektiert wird, ist der Anstieg für Frequenzen unterhalb der Plasmafrequenz nur sehr schwach ausgeprägt, doch läßt sich der Wert für das Minimum mit 0.36 eV bestimmen. Über die Beziehung $\omega_p^2 \propto n$ läßt sich ein Absinken der Ladungsträgerkonzentration um $\sim 30\%$ abschätzen. Da jedoch neben einer Verringerung der Anzahl der Ladungsträger auch Auswirkungen auf deren Beweglichkeit zu erwarten sind, ist die Änderung der Ladungsträgerkonzentration wahrscheinlich etwas geringer.

In Abbildung 7.8 ist das Ergebnis der Untersuchung der Kerraktivität für (100)-orientierte Schichten dargestellt. Die Proben weisen den gleichen energie-abhängigen Verlauf wie Einkristalle auf, jedoch ist die Kurve um -0.1 eV ver-

schoben. Dies ist im Einklang mit der Verschiebung der Plasmakante und könnte ebenfalls auf eine Verringerung der Ladungsträgerkonzentration zurückzuführen sein. In der vollständigen Sättigung bei 10 T beträgt die maximale Kerr-Rotation -12.8° bei einer Energie von 0.36 eV. Die Abnahme im Vergleich zu Einkristallen, die einen Maximalwert von -16.9° besitzen, kann auf verschiedene Ursachen zurückgeführt werden. Gemäß dem in Abb. 7.4 illustrierten Zusammenhang zwischen der Kerr-Rotation und der Plasmafrequenz sowie der Energie des p -(Sb)-Interbandübergangs ist der Kurvenverlauf sehr sensitiv auf die relative Lage der genannten Parameter. Während die Energie des magnetooptisch aktiven $4f$ - $5d$ -Überganges in den Filmen nahezu unverändert sein sollte, kann dies weder für die Plasmafrequenz noch für den Interbandübergang angenommen werden. Wie aus den Reflektivitätsmessungen zu entnehmen ist, ist die Plasmakante ebenso wie die Energie von $\theta_{K,\max}$ auf 0.36 eV abgesenkt, so daß schon eine deutliche Änderung des Kurvenverlaufs erwartet werden kann. Desweiteren sollte aufgrund der höheren Defektkonzentration der Schichten, die Lebensdauer der angeregten Zustände herabgesetzt sein. Über die Änderung der Dämpfung erhält man somit eine Verschiebung der Resonanzfrequenz, die ihrerseits Einfluß auf die Kerr-Rotation nimmt.

Neben den genannten Materialeigenschaften muß noch ein weiterer Aspekt beachtet werden. In der Lorentzdarstellung ist die Drehung der Polarisation in der polaren Geometrie direkt proportional zum durchstrahlten Probenvolumen. Da bei der verwendeten Schichtdicke nur ein Bruchteil der Strahlung in der CeSb-Schicht reflektiert wird, ist das durchstrahlte Probenvolumen schon von vorneherein deutlich kleiner als bei den Einkristallmessungen. Somit sollte auch der Wert der Kerrdrehung in den dünnen Schichten allein aufgrund dieses geometrischen Effektes gegenüber den Einkristallwerten abgesenkt sein.

Leider sind die magnetooptischen Messungen an (111)-orientierten CeSb-Schichten zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht abgeschlossen, jedoch deuten Messungen in der AFF-Phase schon auf ein ähnliches Verhalten wie bei den (100)-orientierten Schichten hin. Wie schon in den elektronischen Transportmessungen deutlich wurde, zeigt sich auch in den magnetooptischen Untersuchungen, daß die dünnen (100)-orientierten Schichten die von Volumenproben bekannten Eigenschaften aufweisen. Aufgrund der genannten Einflüsse durch die Verschie-

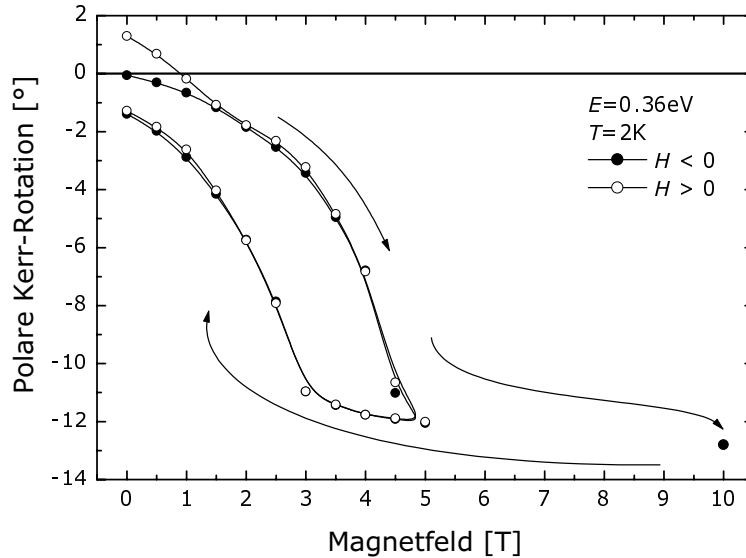


Abbildung 7.9: Im Gegensatz zu den Einkristallen sind in der Magnetfeldabhängigkeit der Kerr-Rotation einer (100)-orientierten Schichten keine Sprünge in der Magnetisierung zu erkennen.

bung der Plasmafrequenz, der Resonanzfrequenz des Interbandübergangs, sowie der Filmdicke ist die Reduktion des Maximums der Kerr-Rotation in den Schichten nicht verwunderlich. Die Reduktion der Plasmafrequenz von 0.43 auf 0.36 eV deutet auf die Absenkung der Anzahl der freien Ladungsträger um $\sim 30\%$ hin und bestätigt die im Rahmen der Transportuntersuchungen gewonnenen Ergebnisse. Sowohl die deutliche Erhöhung des spezifischen Widerstandes sowie auch die Veränderung des Hallkoeffizienten lassen auf eine Reduktion der Ladungsträger in den (100)-orientierten Schichten schließen.

Untersuchungen der Magnetfeldabhängigkeit der polaren Kerr-Rotation bestätigen die in den Transportmessungen gemachten Beobachtungen. Im Gegensatz zu den in Einkristallen auftretenden Sprüngen in der Magnetisierung (vgl. Abb. 5.1), die auch in der Kerr-Rotation zu detektieren sind [Pit98], steigt die Magnetisierung mit zunehmendem Feld bis zum ferromagnetischen Phasenübergang kontinuierlich an. Auch die remanente Polarisierung wird bei Einkristallen nicht beobachtet, steht aber im Einklang mit den Magnetotransportmessungen. Wie in der Messung in Abbildung 5.10 verdeutlicht, tritt auch im Magnetowiderstand eine starke Abhängigkeit von der magnetischen Vorgeschichte auf.

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der Schwere-Fermionen-Physik stellt die Frage nach dem Einfluß der Anzahl der freien Ladungsträger auf die relevanten Energieskalen eine der zentralen Punkte dar. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes läßt sich die Ladungsträgerkonzentration in einem Festkörper gezielt modulieren, wobei die für die meisten Systeme sehr kleine elektrische Eindringtiefe jedoch bedingt, das zu untersuchende Material als dünne Schicht zu präparieren. Die niedrige Ladungsträgerkonzentration der Cerniktide vergrößert die Eindringtiefe des elektrischen Feldes und prädestiniert diese Verbindungen für die Untersuchung des Einflusses eines äußeren elektrischen Feldes auf die elektronischen Transporteigenschaften. Mit der Konzeption und dem Aufbau einer Präparationsapparatur, sowie der Etablierung eines Präparationsprozesses zur Herstellung epitaktischer dünner Schichten des Kondo-Halbmetsalls CeSb sollte mit dieser Arbeit der Grundstein für die Realisierung einer entsprechenden Feldeffektanordnung gelegt werden.

Zur Herstellung der Schichten wurde das Verfahren der Molekularstrahlepitaxie gewählt und eine Präparationsanlage aufgebaut, in der die beiden Konstituenten Cer und Antimon aus einem Elektronenstoßverdampfer respektive einer Standarddiffusionszelle verdampft werden können. Zwei unterschiedliche Heizstationen ermöglichen die Deposition bei Substrattemperaturen in einem Bereich von -100 bis 1000°C . In Verbindung mit verschiedenen Aufdampfmasken bietet der Einsatz zweier Schiffchenverdampfer in der Schleusenkammer die Möglichkeit der in situ-Präparation von Mehrlagenstrukturen mit definierten Geometrien.

Saphir erwies sich als das am besten geeignete Substratmaterial, wobei die beiden Orientierungen $(11\bar{2}0)$ und (0001) zur Anwendung kamen. Die In-plane-Orientierung der Schichten stieg mit wachsender Substrattemperatur bis zu einer Temperatur von 950°C stetig an, oberhalb derer keine Phasenbildung mehr

beobachtet wurde. In Abhängigkeit der Sb-Verdampfer-temperatur wurden für das Schichtwachstum auf Saphir (11 $\bar{2}$ 0) zwei voneinander getrennte Bereiche der Phasenbildung gefunden, wobei im Bereich von 500 bis 590°C die (111)-Wachstumsrichtung überwiegt, während im Bereich zwischen 680 und 875°C das Wachstum von (100)-orientierten Schichten dominiert.

Das beobachtete Re-Entrance-Verhalten läßt sich vor dem Hintergrund der im Bereich der III/V-Halbleiter gemachten Erfahrungen verstehen und beruht auf dem Zusammenspiel von Sb-Rate und -Strahlzusammensetzung. Im Hochflußbereich bestimmt die sehr hohe Rate des vorwiegend aus Sb₂-Molekülen zusammengesetzten Strahls das Verhalten, wobei die Sb-Rate etwa um zwei Größenordnungen über der des Ce liegt. Daß sich, wie mit Rutherford-Backscattering nachgewiesen wurde, trotzdem eine Ce:Sb-Schichtkomposition von 1:1 ergibt, resultiert aus dem sehr niedrigen Haftkoeffizienten des Pniktids, der nur dann von Null verschieden ist, wenn das adsorbierende Teilchen auf Ceratome mit freien Bindungen trifft. Die Unterdrückung der (111)-Wachstumsrichtung ist eine Folge der Kochsalzstruktur, die in [111]-Richtung aus einer Stapelung reiner Ce- und Sb-Ebenen besteht. Die sehr große Sb-Rate behindert die Ausbildung einer vollständigen Ce-Lage und resultiert in einem (100)-orientierten Wachstum. Mit abnehmender Sb-Temperatur sinkt auch der Anteil an Sb₂. Da jedoch der Haftkoeffizient für Sb₄ deutlich kleiner ist als der für Sb₂ nimmt auch die Aufwachsrate stetig ab, bis für Temperaturen unterhalb von 680°C kein Schichtwachstum mehr auftritt. Nähert sich das Ratenverhältnis von Sb und Ce an eins, nimmt die sterische Behinderung der Sb-Moleküle ab, während der Haftkoeffizient ansteigt und die (111)-Phase wird realisiert.

Durch die Verwendung von Saphir (0001)-Substraten konnte die (111)-Wachstumsrichtung maßgeblich unterstützt werden. Die erhaltenen Schichten zeichneten sich durch sehr geringe Halbwertsbreiten der Rockingkurven und durch eine sehr hohe In-plane-Orientierung aus. Es wurde eine Aufspaltung der Schichten in fünf gegeneinander verkippte Wachstumsbereiche beobachtet. Während der Hauptanteil der Orientierung des Substrates folgt, treten vier weitere Anteile unter einem In-plane-Winkel von 45° auf. Diese Aufspaltung ist eine Folge der Stapelung reiner Ce- und Sb-Ebenen in [111]-Richtung, die in einer sehr starken Polarisierung der Oberfläche resultiert, welche die Schicht durch eine leichte

Verkipfung der einzelnen Kristallite zu minimieren versucht.

Nachdem gezeigt werden konnte, daß sich epitaktische Schichten von CeSb sowohl in (100)- als auch in (111)-Orientierung präparieren lassen, mußte untersucht werden, inwieweit die elektronischen Eigenschaften der dünnen Schichten denen von Volumenproben entsprechen. Dazu wurden sowohl Magnetotransportmessungen als auch Untersuchungen des magnetooptischen Kerreffektes durchgeführt.

Während in den (111)-orientierten Schichten der spezifische Widerstand bei Raumtemperatur dem von Volumenproben bekannten Wert entspricht, ist dieser bei (100)-orientierten Schichten um einen Faktor von 1.7 erhöht. Der Restwiderstand ist jedoch in beiden Orientierungen sehr groß, so daß das Restwiderstandsverhältnis mit 2.7 (111) bzw. 1.7 (100) deutlich hinter den Einkristallwerten (~ 250) zurückbleibt. Durch die geringe Ladungsträgerkonzentration ist die Abschirmlänge von Streuzentren stark erhöht, so daß schon eine geringe Anzahl an Kristalldefekten und Störstellen sehr stark zum Tragen kommen. Magnetische Störstellen konnten auch für einen zusätzlichen inkohärenten Streubeitrag verantwortlich gemacht werden, der zu einer Änderung der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes oberhalb von 30 K führt und dessen Ausprägung mit zunehmender Kristallqualität abnimmt. Die einsetzende Kohärenz sorgt für einen Widerstandsabfall bei tiefen Temperaturen, der in allen Schichten gleichermaßen ausgeprägt ist und in den Feldeffektexperimenten zur Analyse der Verschiebung von T_N herangezogen werden kann.

Messungen des Magnetowiderstandes unter veränderlichem Winkel zwischen Magnetfeld und Filmnormalen ergaben, daß auch in den Schichten, die [100]-Richtung die leichte Magnetisierungsachse beschreibt. Eine genaue Analyse der Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit des spezifischen Widerstandes erlaubte für beide Schichtorientierungen die Erstellung eines magnetischen Phasendiagrammes. Während dieses in den (100)-orientierten Schichten mit dem Bulk-Phasendiagramm übereinstimmt, scheinen die horizontal verlaufenden Phasengrenzen für die (111)-orientierten Filme zu größeren Feldwerten verschoben.

Der in der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes zu beobachtende inkohärente Streubeitrag führt zu einem additiven Beitrag zum Hallkoeffizienten. Berücksichtigte man diesen Skewscattering-Beitrag bei der Tempe-

raturabhängigkeit des Hallkoeffizienten, so ergibt sich für die (100)-orientierten Filme eine sehr gute Übereinstimmung mit den Einkristallergebnissen.

Als abschließende Untersuchung der elektronischen Eigenschaften der dünnen Schichten wurden Messungen der magnetooptischen Kerraktivität an der ETH Zürich durchgeführt. In den Messungen der optischen Reflektivität der (100)-orientierten Schichten wurde eine Verschiebung der Absorptionskante zu kleineren Energien hin beobachtet, die auf eine reduzierte Anzahl der freien Ladungsträger hinweist. Bestätigt wird dieses Ergebnis durch die Verschiebung der Energie, bei der die maximale Kerr-Rotation auftritt. Der Maximalwert für die Kerr-Rotation in diesen Proben beträgt -13° und ist somit gegenüber dem Einkristallwert (-17°) nur leicht abgesenkt. Dieses kann sowohl auf die veränderte Ladungsträgerdichte als auch auf die unvollständige Absorption in der dünnen Schicht zurückgeführt werden.

Aufbauend auf den gewonnenen Ergebnissen scheint die erfolgreiche Verwirklichung einer Feldeffektanordnung und die damit verbundene Modulation der Ladungsträgerdichte in dünnen CeSb-Schichten sehr realistisch. Die präparierten Schichten weisen die typischen Volumeneigenschaften auf, so daß eine Übertragbarkeit der Ergebnisse gegeben ist. Die im Vergleich zu Einkristallen leicht abgesenkte Anzahl der freien Ladungsträger sollte sich im Hinblick auf den zu erwartenden Effekt als zusätzlicher Pluspunkt auswirken. Mit den Erkenntnissen die auf der präparativen Seite gewonnen wurden, scheint auch die Tür zur Untersuchung weiterer Systeme weit offen zu stehen.

Literaturverzeichnis

- [Adr99] D.T. Adroja, M.H. Jung, Y. Shibata und T. Takabatake,
J. Phys.: Cond. Mat. **11** (1999) 3687.
- [Ant94] V.P. Antropov, B.N. Harmon und A.I. Liechtenstein,
J. Appl. Phys. **76** (1994) 6705.
- [Aoki91] H. Aoki, G.W. Crabtree, W. Joss und F. Hulliger,
J. Magn. Magn. Mat. **97** (1991) 169.
- [Arg55] P.N. Argyres, *Phys. Rev.* **97** (1955) 334.
- [Ari95] J. Arispe, B. Coqblin und C. Lacroix,
Physica B **206&207** (1995) 255.
- [Atk78] P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford
(1978).
- [Bac95] K.J. Bachmann, *The Materials Science of Microelectronics*, VCH
Publishers, New York (1995).
- [Bak80] P. Bak und J. von Boehm, *Phys. Rev. B* **21** (1980) 5297.
- [Bar75] H. Bartholin, D. Florence, W. Tcheng–Si und O. Vogt,
Phys. Stat. Sol. **29a** (1975) 275.
- [Bas99] M. Basset *et al.*, to be published
- [Ber87] P.R. Berger, P.K. Bhattacharya und J. Singh,
J. Appl. Phys. **61** (1987) 2856.

- [Ber98] N. Bernhoeft, A. Hiess, S. Langridge, A. Stunault, D. Wermeille, C. Vettier, G.H. Lander, M. Huth, M. Jourdan und H. Adrian, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 3419.
- [Bir73] R.J. Birgenau, E. Bucher, J.P. Maita, L. Passell und K.C. Tuberfield, *Phys. Rev. B* **8** (1973) 5345.
- [Boe79] J. van Boehm und P. Bak, *Phys. Rev. Lett.* **42** (1979) 122.
- [Bonn99] S. Bonn, *Diplomarbeit*, Johannes Gutenberg–Universität Mainz (1998).
- [Bor97] W. Borchardt–Ott, *Kristallographie*, Springer Verlag, Berlin (1997).
- [Borg99] H.J. Borg und R. van Woudenberg, *J. Magn. Magn. Mat.* **193** (1999) 519.
- [Bou80] J.X. Boucherle, A. Delapalme, C.J. Howard, J. Rossat–Mignod und O. Vogt, *Physica B* **102** (1980) 253.
- [Bur80] P. Burlet, S. Quezel, J. Rossat–Mignod, H. Bartholin und O. Vogt, *Physica B* **102** (1980) 353.
- [Bus66] G. Busch und O. Vogt, *Phys. Lett.* **20** (1966) 152.
- [Bus67] G. Busch und O. Vogt, *Phys. Lett. A* **25** (1967) 449.
- [Cha87] T. Chattopadhyay, P. Burlet, J. Rossat–Mignod, H. Bartholin, C. Vettier und O. Vogt, *J. Magn. Magn. Mat.* **63&64** (1987) 52.
- [Cha94] T. Chattopadhyay, P. Burlet, J. Rossat–Mignod, H. Bartholin, C. Vettier und O. Vogt, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 15096.
- [Cha95] W.A. Challener, *J. Phys. Chem. Solids* **56** (1995) 1499.
- [Coo72] B.R. Cooper, A.Furrer, W. Buhner und O. Vogt, *Solid State Commun.* **11** (1972) 21.
- [Del98] A. Delin und B. Johansson, *J. Magn. Magn. Mat.* **177-181** (1998) 373.

- [Dod88] B.W. Dodson, D.R. Myers, A.K. Datye, V.S. Kaushik, D.L. Kendall und B. Martinez–Tovar, *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988) 2681.
- [Ell61] R.J. Elliott, *Phys. Rev.* **124** (1961) 346.
- [Esc81] M. Escorne, A. Mauger, D. Ravot und J.C. Achard, *J. Phys. C* **14** (1981) 1821.
- [Esc82] M. Escorne, D. Ravot, J.C. Achard und A. Mauger, *J. Appl. Phys.* **53** (1982) 2061.
- [Feil87] H. Feil und C. Haas, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 65.
- [Fer97] J.C. Ferrer, F. Peiró, A. Cornet, J.C. Morante, T. Utzmeier und F. Briones, *J. Phys. III France* **7** (1997) 2317.
- [Fert87] A. Fert und P.M. Levy, *Phys. Rev. B* **36** (1987) 1907.
- [Foc96] FOCUS GmbH, *Instruction Manual UHV Evaporator EFM*, Taunusstein (1996).
- [Fox75] C.T. Foxon und B.A. Joyce, *Surf. Sci.* **50** (1975) 434.
- [Fox83] C.T. Foxon, *J. Vac. Sci. Technol.* **B1** (1983) 293.
- [Fox94] C.T. Foxon, *Handbook of Crystal Growth*, Bd. 3, S. 155, Hrsg. D.T.J. Hurley, Elsevier–Science B.V., North Holland (1994).
- [Frey98] U. Frey, M. Basset, K. Üstüner, M. Blumers, Ch. Schwan, J.C. Martínez und H. Adrian, *Applied Superconductivity* **6** (1998) 429.
- [Ful85] P. Fulde und M. Loewenhaupt, *Advances in Physics* **34** (1985) 589.
- [Ful95] P. Fulde, *Electron Correlations in Molecules and Solids*, Springer–Verlag, Berlin (1995).
- [Gas95] M. Gasgnier, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Bd. 20, S. 105, Hrsg. K.A. Gscheidner, Jr. und L. Eyring, Elsevier–Science B.V., North-Holland (1995).

- [Gro83] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen und K.H.J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* **50** (1983) 2024.
- [Had86] M. Hadžić–Leroux, A. Hamić, A. Fert, P. HAen, F. Lapierre und O. Laborde *Europhys. Lett.* **1** (1986) 579.
- [Hai98] P. Haibach, J. Köble, M. Huth und H. Adrian, *Thin Solid Films* **336** (1998) 168.
- [Ham93] A. Hamzić and A. Fert, *Frontiers in Solid State Sciences*, Bd. 2, S. 131, Hrsg. L.C. Gupta und M.S. Multani, World Scientific Publishing, Singapore (1993).
- [Han88] J.P. Hannon, G.T. Trammell, M. Blume und D. Gibbs, *Phys. Rev. Lett.* **10** (1988) 1245.
- [Has85] A. Hasegawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54** (1985) 677.
- [Hec83] R. Heckingbottom, G.J. Davis und K.A. Prior, *Surf. Sci.* **132** (1983) 375.
- [Heer79] A. Heer, A. Furrer, W. Hälgl und O. Vogt, *J. Phys. C* **12** (1979) 5207.
- [Her89] M.A. Herman und H. Sitter, *Molecular Beam Epitaxy*, Springer-Verlag, Berlin (1989).
- [Hes96] J. Hessert, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt (1996).
- [Hil95] F. Hillmer, *Diplomarbeit*, Technische Universität Darmstadt (1995).
- [Hor86] P.H. Hor, R.L. Meng, S. Yomo, C.W. Chu, E. Bucher und P.H. Schmidt, *Physica B* **139&140** (1986) 378.
- [Hu88] G.–J. Hu und B.R. Cooper, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 9127.
- [Hul75] F. Hulliger, M. Landolt, H.R. Ott und R. Schmelczer, *J. Low Temp. Phys.* **20** (1975) 269.
- [Huth95] M. Huth, *Dissertation*, Technische Universität Darmstadt (1995).

- [Huth96] M. Huth, S. Reber, C. Heske, P. Schicketanz, P. Gegenwart und H. Adrian, *J. Phys.: Cond. Mat.* **8** (1996) 8777.
- [Joh65] J.E. Johnson, *J. Appl. Phys.* **36** (1965) 3193.
- [Jou99] M. Jourdan, M. Huth und H. Adrian, *Nature* **398** (1999) 47.
- [Kar95] S.Yu. Karpov und M.A. Maiorov, *Surf. Sci.* **334** (1995) 11.
- [Kas92] T. Kasuya, Y. Haga, T. Suzuki, Y. Kaneta und, O. Sakai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **61** (1992) 3447.
- [Kas93a] T. Kasuya, Y. Haga, Y.S. Kwon und T. Suzuki, *Physica B* **186–188** (1993) 9.
- [Kas93b] T. Kasuya, M. Sera und T. Suzuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **62** (1993) 2561.
- [Kas96] T. Kasuya, M. Sera, Y. Okayama und Y. Haga, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** (1996) 160.
- [Kie31] H. Kiessig, *Annalen d. Physik* **10** (1931) 769.
- [Kit85] H. Kitazawa, I. Oguro, M. Hirai, Y. Kondo, T. Suzuki und T. Kasuya, *J. Magn. Magn. Mat.* **47&48** (1985) 532.
- [Kum97] H. Kumigashira, H.-D. Kim, A. Ashihara, A. Chainani, T. Yokoya, T. Takahashi, A. Uesawa und T. Suzuki, *Phys. Rev. B* **56** (1997) 13654.
- [Kum98] H. Kumigashira, H.-D. Kim, T. Ito, A. Ashihara, T. Takahashi, T. Suzuki, M. Nishimura, O. Sakai, Y. Kaneta und H. Harima, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 7675.
- [Kum99] H. Kumigashira, H.-D. Kim, T. Ito, A. Ashihara, T. Takahashi, H. Aoki, A. Ochiai und T. Suzuki, *Physica B* **259–261** (1999) 1124.
- [Kle98] W. Kleber, H.-J. Bautsch und J. Bohm, *Einführung in die Kristallographie*, Verlag Technik, Berlin (1998).

- [Lac97] C. Lacroix, B. Canals, M.D. Núñez-Regueiro, B. Coqblin und J. Arispe, *Physica B* **230–232** (1997) 529.
- [Lar74] D.C. Larson, *Methods of Experimental Physics*, Bd. 11, S. 619, Hrsg. R.V. Coleman, Academic Press, New York (1974).
- [LeCo89] A. LeCorre, J. Caulet und A. Guivarc'h, *Appl. Phys. Lett.* **52** (1989) 2298.
- [Lie94] A.I. Liechtenstein, V.P. Antropov und B.N. Harmon, *Phys. Rev. Lett.* **49** (1994) 10770.
- [Loe85] M. Loewenhaupt, *Physica B* **130** (1985) 347.
- [Lück66] R. Lück, *Phys. Stat. Sol.* **18** (1966) 49.
- [Mad83] A. Madhukar, *Surf. Sci.* **132** (1983) 344.
- [Man91] J. Mannhart, J.G. Bednorz, K.A. Müller und D.G. Schlom, *Z. Phys. B* **83** (1991) 307.
- [Mar99] G. Martínez, J. R. Iglesias, C. Lacroix und B. Coqblin, *Physica B* **259–261** (1999) 219.
- [Mas96] T.B. Massalski, *Binary Alloys Phase Diagrams*, ASM International, Ohio (1996).
- [McMo97] D.F. McMorrow, J.-G. Lussier, B. Lebech, S.A. Sørensen, M.J. Christensen und O. Vogt, *J. Phys.: Cond. Mat.* **9** (1997) 1133.
- [Mic86] P.F. Miceli, D.A. Neumann und H. Zabel, *Appl. Phys. Lett.* **48** (1986) 24.
- [Mori91] N. Môri, Y. Okayama, H. Takahashi, Y.S. Kwon und T. Suzuki, *J. Appl. Phys.* **69** (1991) 4696.
- [Mori93] N. Môri, Y. Okayama, H. Takahashi, Y. Haga und T. Suzuki, *Physica B* **186–188** (1993) 444.
- [Nor86] M.R. Norman und D.D. Koelling, *Appl. Phys. Lett.* **33** (1986) 6730.

- [Nor93] M.R. Norman und D.D. Koelling, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Bd. 17, S. 1, Hrsg. K.A. Gscheidner, Jr. und L. Eyring, Elsevier–Science B.V., North-Holland (1993).
- [Och85] A. Ochiai, Y. Nakabayashi, Y.S. Kwon, K. Takeuchi, K. Takegahara, T. Suzuki und T. Kasuya, *J. Magn. Magn. Mat.* **52** (1985) 304.
- [Olc79] G.L. Olcese, *J. Phys. F* **9** (1979) 569.
- [Omi94] H. Omi, H. Saito und T. Osaka, *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994) 2596.
- [Onu95] Y. Ōnuki und A. Hasegawa, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Bd. 20, S. 1, Hrsg. K.A. Gscheidner, Jr. und L. Eyring, Elsevier–Science B.V., North-Holland (1995).
- [Osa94] T. Osaka, H. Omi, K. Yamamoto und A. Ohtake
Phys. Rev. B **50** (1994) 7567.
- [Ost98] J. Oster, *Diplomarbeit*, Johannes Gutenberg–Universität Mainz (1998).
- [Oya93] A. Oyamada, A. Isobe, H. Kiatazawa, A. Ochiai, T. Suzuki und T. Kasuya, *J. Phys. Soc. Jpn.* **62** (1993) 1750.
- [Pal88] C.J. Palmstrøm, N. Tabatabaie und S.J. Allen, Jr.,
Appl. Phys. Lett. **53** (1988) 2608.
- [Pit95] R. Pittini, *Dissertation*, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Schweiz (1995).
- [Pit96a] R. Pittini, J. Schoenes, F. Hulliger und P. Wachter,
Phys. Rev. Lett. **76** (1996) 3428.
- [Pit96b] R. Pittini, J. Schoenes, O. Vogt und P. Wachter,
Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 944.
- [Pit97] R. Pittini, J. Schoenes und P. Wachter, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 7524.

- [Pit98] R. Pittini, J. Schoenes und P. Wachter,
J. Magn. Magn. Mat. **177–181** (1998) 472.
- [Plo94] W.M. Plotz, V. Holy, W.V.D. Hoogenhof und K. Lischka,
J. Phys. III France **4** (1994) 1565.
- [Pus98] U. Pustogowa, W. Hübner und K.H. Bennemann,
Solid State Commun. **106** (1998) 769.
- [Reim84] W. Reim, O.E. Huesser, J. Schoenes, E. Kaldis, P. Wachter und
K. Seiler, *J. Appl. Phys.* **55** (1984) 2155.
- [Reim86] W. Reim, J. Schoenes, F. Hulliger und O. Vogt,
J. Magn. Magn. Mat. **54–57** (1986) 1401.
- [Ric88] H.J. Richter, R.S. Smith, N. Herres, M. Seelmann-Eggebert und
P. Wennekers, *Appl. Phys. Lett.* **53** (1988) 99.
- [Ros77] J. Rossat-Mignod, P. Burlet, J. Villain, H. Bartholin, W. Tcheng-Si,
D. Florence und O. Vogt, *Phys. Rev. B* **16** (1977) 440.
- [Ros80] J. Rossat-Mignod, P. Burlet, H. Bartholin, O. Vogt und R. Lagnier,
J. Phys. C **13** (1980) 6381.
- [Ros83] J. Rossat-Mignod, P. Burlet, S. Quezel, J.M. Effantin, D. Delacôte,
H. Bartholin, O. Vogt und D. Ravot,
J. Magn. Magn. Mat. **31–34** (1983) 398.
- [Sak99] T. Sakon, A. Kobayashi, M. Kubota, Y. Nakanishi, H. Nojiri,
S. Mitsudo, S. Takagi, T. Suzuki und M. Motokawa,
Physica B **259–261** (1999) 300.
- [Sal99a] F. Salghetti-Drioli, K. Mattenberger, P. Wachter und L. Degiorgi,
Solid State Commun. **109** (1999) 687.
- [Sal99b] F. Salghetti-Drioli, P. Wachter und L. Degiorgi,
Solid State Commun. **109** (1999) 773.

- [Schm97] B. Schmied, M. Wilhelm, U. Kübler, M. Getzlaff, G.H. Fecher und G. Schönhense, *Surf. Sci.* **377–379** (1997) 251.
- [Sera82] M. Sera, T. Fujita, T. Suzuki und T. Kasuya, *Valence Instabilities*, S. 435, Hrsg. P. Wachter und H. Boppart, North-Holland Publishing Company (1982).
- [Sera83] M. Sera, T. Suzuki und T. Kasuya, *J. Magn. Magn. Mat.* **31–34** (1983) 385.
- [Ste66] R.F. Steinberg und D.M. Scruggs, *J. Appl. Phys.* **37** (1966) 4586.
- [Suz81] T. Suzuki, M. Sera, H. Shida, K. Takegahara, H. Takahashi, A. Yanase und T. Kasuya, *Valence Fluctuations in Solids*, S. 255, Hrsg. L.M. Falicov, W. Hanke und M.B. Maple, North-Holland Publishing Company (1981).
- [Suz93] T. Suzuki, *Jpn. J. Appl. Phys. Series 8* (1993) 267.
- [Tak85] H. Takashita und T. Kasuya, *J. Phys. C* **18** (1985) 2697.
- [Tak98] M. Takashita, H. Aoki, C.J. Haworth, T. Terashima, S. Uji, C. Terakura, T. Matsumoto, A. Uesawa, T. Suzuki, Y. Ōnuki, N. Sato, S. Kunii, T. Nishigaki, H. Sugawara, Y. Aoki und H. Sato, *Rev. High Pres. Sci. Tec.* **7** (1998) 456.
- [Tra63] G.T. Trammell, *Phys. Rev.* **131** (1963) 932.
- [Tsu65] T. Tsuchida und W.E. Wallace, *J. Chem. Phys.* **41** (1965) 2885.
- [Usp97] Y.A. Uspenskii, V.P. Antropov und B.N. Harmon, *Phys. Rev. B* **56** (1997) R11396.
- [Ven84] J.A. Venables, G.D.T. Spiller und M. Hanbücken, *Rep. Prog. Phys.* **47** (1984) 399.
- [Vogt95] O. Vogt und K. Mattenberger, *Physica B* **215** (1995) 22.

- [Wal92] A. Walkenhorst, C. Doughty, X.X. Li, Qi Li, C.J. Lobb, S.N. Mao und T. Venkatesan, *Phys. Rev. Lett.* **69** (1992) 2709.
- [Wang86] W.T. Wang, R.F. Marks und L. Vina, *J. Appl. Phys.* **59** (1986) 937.
- [Yagi93] K. Yagi, *Electron Diffraction Techniques*, Bd. 2, S. 260, Hrsg. J.M. Cowley, Oxford Uni Press (1993).
- [Yar96] A.N. Yaresko, P.M. Oppeneer, A.Y. Perlov, V.N. Antonov, T. Kraft und H. Eschrig, *Europhys. Lett.* **36** (1996) 551.
- [Yeo88] J. Yeomans, *Solid State Physics*, Bd. 41, S. 151, Hrsg. H. Ehrenreich und D. Turnbull, Academic Press, San Diego (1988).
- [Yos95] M. Yoshimoto, T. Maeda, T. Ohnishi, H. Koinuma, O. Ishiyama, M. Shinohara, M. Kubo, R. Miura und A. Miyamoto, *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 2615.

Danksagung

Obwohl auf der ersten Seite dieser Arbeit nur ein einziger Name angeführt ist, waren an deren Durchführung eine unzählige Menge an Personen beteiligt, ohne deren fleißige Hände und helle Köpfe ein Gelingen nicht möglich gewesen wäre.

Zu allererst sei an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Hermann Adrian erwähnt, der mir die Möglichkeit gab, diese Promotion in seiner Arbeitsgruppe durchzuführen. Besonders möchte ich mich bei ihm auch für die stetige Förderung meiner außerphysikalischen Aktivitäten bedanken, die unter anderem in einem zweimonatigen Japan–Aufenthalt gipfelte.

Den größten Beitrag zu dieser Arbeit leistete Dr. Michael Huth. Als Initiator, Ideengeber und ständiger Diskussionspartner hat er immer wieder für das erfolgreiche Fortschreiten dieser Arbeit gesorgt und ganz nebenbei dazu beigetragen, meinen persönlichen Horizont ständig zu erweitern.

Meinem ehemaligen Diplomanden Dipl.–Phys. Jens Oster danke ich für die gute Zusammenarbeit und drücke ihm für den erfolgreichen Abschluß dieses Projektes kräftig die Daumen.

Mit einer Vielzahl von Messungen im Bereich Vierkreiser und SQUID hatten auch die Herren Dipl.–Phys. Patrick Haibach und Frank Martin einen erheblichen und oftmals auch recht kniffligen Anteil an dieser Arbeit.

Besonderen Dank gebührt an dieser Stelle Frau Anja Dion und Herrn Dipl.–Ing. Jürgen Henrizi, die als wertvolles Gegengewicht zur forschenden Physiker–Welt, für diverse angenehme Tage sorgten und viel wertvolle Hilfe leisteten.

Bei allen weiteren ehemaligen und momentanen Mitgliedern der AG Adrian bleibt mir nur mich recht herzlich für die fruchtbare Zusammenarbeit zu bedanken, die neben der Wissenschaft auch in einigen Feiern zum Ausdruck kam. In dieser Hinsicht gilt es natürlich auch besonders meine Zimmergenossen Ch. Schwan, P. Voss–de Haan und P. Haibach, zu erwähnen, die sich immer offen für das ein oder andere Gespräch fernab der Physik zeigten.

Für die fruchtbare Zusammenarbeit und die Durchführung der MOKE–Experimente gilt mein besonderer Dank Herrn Filippo Salghetti–Drioli und den Herrn Professoren P. Wachter und L. Degiorgi von der ETH Zürich, die für eine Abrundung dieses Projektes sorgten.

Auch möchte ich mich noch bei allen Bediensteten in diesem Haus für ihre Arbeit bedanken, wobei an dieser Stelle die Herrn Kuipers, Schreiber und Geibel stellvertretend für Ihre Mitarbeiter zu nennen sind.

Abschließend möchte ich mich noch recht herzlich bei meinem privaten Umfeld bedanken, das meine Ausbildung erst ermöglichte und stets einen unerschütterlichen Rückhalt bildete.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Geburtstag: 1.1.1970
Geburtsort: Diez/Lahn
Familienstand: ledig
Nationalität: deutsch

Ausbildung:

07/76–06/80 Esterschule Holzappel
07/80–05/89 Staatl. Gymnasium in Diez/Lahn
Allgemeine Hochschulreife
10/90 Immatrikulation in den Fachbereich Physik der
Technischen Hochschule Darmstadt
09/92 Vordiplom
03/96 Diplom, Thema der Arbeit: *Präparation von*
 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/PrBa_2(Cu_{3-x}Ga_x)O_{7-\delta}/YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$
Rampenkontakten und Charakterisierung von
 $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ -Bikristall-Kontakten
04/96 Beginn der Promotion am Fachbereich Physik der
Johannes Gutenberg-Universität Mainz
06/98–08/98 *Monbusho Research Experience Fellowship*
Niigata University (Japan)
12.01.2000 Promotionsprüfung

Grundwehrdienst:

06/89–08/90 Frontnachrichtenlehrkompanie 300 in Diez/Lahn