

Magnetoelektrische Materialien in Exchange Bias Systemen

Von der Fakultät für Physik
der Universität Duisburg-Essen
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Dissertation

von
Pavel Borisov
aus
Uljanowsk, Russland

Referent: Prof. Dr. Wolfgang Kleemann
Korreferent: PD Dr. Riccardo Hertel
Tag der mündlichen Prüfung: 19.11.2009

Zusammenfassung

Der Widerstand einer sandwichartigen Heterostruktur, die alternierend aus ferromagnetischen (FM) und nichtmagnetischen Schichten besteht, hängt von der gegenseitigen Orientierung der magnetischen Momente in den FM Schichten ab. Problematisch bei magnetoresistiven Elektronikanwendungen sind jedoch hohe Stromdichten innerhalb von mikroelektronischen Bauelementen, die im Endeffekt die gewünschte Miniaturisierung begrenzen würden. Neue Ideen für Bauelemente, die mit möglichst geringen Strömen gesteuert werden können, sind daher willkommen.

Diese Arbeit ist so genannten Exchange Bias (EB-) Systemen gewidmet, die als Kombination aus FM und antiferromagnetischen (AF) Materialien den EB-Effekt in Form einer Verschiebung der FM Hystereseschleife entlang der Achse des Magnetfelds zeigen. In der Arbeit wurden EB-Systeme untersucht, deren AF Komponente gleichzeitig zur Klasse magnetoelektrischer (ME) Materialien gehört. Der lineare ME Effekt ermöglicht in einem derartigen Material das Induzieren elektrischer Polarization durch ein äußeres Magnetfeld bzw. das Magnetisieren durch ein elektrisches Feld. Somit kann dieser Effekt auch zur elektrischen Kontrolle magnetischer Eigenschaften in EB-Systemen in Folge der Austauschkopplung zwischen den FM und AF Komponenten verwendet werden.

Einer der wichtigsten Vertreter der Materialien mit linearem ME Effekt ist Chromoxid Cr_2O_3 , das bei Zimmertemperatur ebenfalls AF ist. Eine indirekte elektrische Kontrolle des senkrechten EB-Effektes in Schichtsystemen Cr_2O_3 (0001)/[Co/Pt]_n wurde realisiert. Auf Basis dieser Ergebnisse wurden neuartige Konzepte und Anwendungen im Bereich der Datenspeicherung unter Einsatz von ME Materialien entwickelt. Bei der weiteren Ausarbeitung dieser Thematik habe ich die unten aufgelisteten Ziele verfolgt.

Um ein tieferes Verständnis des Schalteffekts in ME EB-Systemen zu erreichen, wurden die Abhängigkeiten des EB-Felds H_{EB} und der Koerzitivfeldstärke H_C von den elektrischen und magnetischen Einfließfeldern, von der Dicke der FM Schicht, sowie von der Temperatur in Systemen aus dicken Cr_2O_3 -Einkristallen untersucht. Unkompensierte Momente an einer FM-AF-Grenzfläche wurden mittels röntgenspektroskopischen Messmethoden analysiert. Zwecks Optimierung für die Datenspeicherung habe ich das komplette ME Schalten vom EB-Effekt bei der Zimmertemperatur realisiert.

Ein weiterer Schwerpunkt ist die Entwicklung von bzw. das Suchen nach neuartigen Messmethoden bzw. Materialien für ME EB-Systeme. Ein SQUID-Aufbau mit verbesserter Empfindlichkeit wurde für direkte und indirekte Messungen von elektrisch induzierten ME

Effekten, unter anderem auch in dünnen ME Schichten entwickelt. Eine neue Materialklasse von Substanzen, die in Abwesenheit jeglicher Symmetrieanforderungen den nichtlinearen ME δ -Effekt zeigen, wurde anhand von ME SQUID Messungen an dem ME Multiglas (Sr, Mn)TiO₃ beschrieben. Weiterhin wurden ME Eigenschaften von granularen Systemen aus FM und leitendem CrO₂ mit intrinsischen Tunnelübergängen CrO₂/Cr₂O₃/CrO₂ an den Korngrenzen gemessen und deren Auswirkungen auf den Magnetotransport diskutiert.

Als letzter Schwerpunkt sind Arbeiten zur Herunterskalierung der ME Komponenten zu erwähnen. Dünne (0001) orientierte Cr₂O₃ - Schichten wurden mittels gepulster Laserdeposition (PLD) bzw. mit Molekularstrahlepitaxie (MBE) durch reaktives Verdampfen von Cr und Cr₂O₃ präpariert und in Bezug auf ihre Transport- und strukturelle Eigenschaften untersucht. Senkrechte EB-Systeme wurden auf Basis von dünnen Cr₂O₃-Schichten realisiert und magnetometrisch untersucht. Verschiedene Aspekte von Phasenübergängen in EB-Systemen wurden erforscht.

Abstract

The resistance of sandwiched heterostructures composed of alternate ferromagnetic (FM) and nonmagnetic layers depends on the mutual orientation of the magnetic moments in the FM layers. However, high current densities inside of magnetoresistive devices are a challenge and might finally limit the forthcoming downscaling. That is, new ideas of devices, which can be controlled by preferably low currents, are important.

This thesis is dedicated to so called exchange bias (EB) systems, which show the EB effect as a shift of the corresponding FM hysteresis loop along the magnetic field axis as a result of combining FM and antiferromagnetic (AF) materials. In this work EB systems are described, which contain AF components, pertaining at the same time to the class of magnetoelectric (ME) materials. The linear ME effect means the induction of an electric polarization by an external magnetic field, or vice versa, magnetizing the corresponding solid by an external electric field. Thus this effect can be used to control magnetic properties in EB systems, due to the corresponding exchange coupling between the FM and AF components.

One of the most important representatives of materials, showing the linear ME effect, is chromium oxide Cr_2O_3 , which is also AF at room temperature. An indirect electric control of the perpendicular EB effect in layered systems $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)/[\text{Co}/\text{Pt}]_n$ has been realized. Novel concepts and applications for using ME materials in the field of the data storage has been developed on the basis of these results. During the further elaboration of this topic I have been focusing on the targets, which are listed below.

In order to obtain a deeper understanding of the switching effect in ME systems the dependences of the EB, H_{EB} , and of the coercive fields, H_C , on electric and magnetic freezing fields, the FM layer thickness and the temperature have been investigated on systems built on thick single crystals of Cr_2O_3 . Uncompensated moments at the FM-AF interface have been analyzed by methods of X-ray spectroscopy. The complete ME switching of the EB effect has been realized at room temperature with the aim of optimizing its use in devices for the data storage.

The next focus is the development of novel measuring techniques and the search on new materials for ME EB systems, respectively. A SQUID setup with increased sensitivity has been developed for direct and indirect measurements of electrically induced ME effects, inter alia also in thin ME films. A new class of materials, which show the nonlinear ME δ -Effekt in the absence of any symmetry requirements, has been described on the basis of ME SQUID measurements

on a ME multiglass (Sr,Mn)TiO₃. ME properties of granular systems, consisting of FM and conductive CrO₂ with intrinsic tunnel junctions CrO₂/Cr₂O₃/CrO₂ at the grain boundaries, has been measured. Its effect on the magnetotransport has been discussed.

Finally, my activities, aiming at downscaling the ME components, need to be listed. Thin (0001) oriented Cr₂O₃ films have been grown by the techniques of pulsed laser deposition (PLD) and molecular beam epitaxy (MBE), respectively, by employing reactive evaporation of Cr and Cr₂O₃ and have been investigated with regard to its transport and structural properties. Perpendicular EB systems have been realized and investigated by means of magnetometry. Different aspects of phase transitions in EB systems have been investigated.

Abkürzungsverzeichnis

AF	Antiferromagnetisch
AFM	Atomic Force Microscopy
BFO	BiFeO_3
BTO	BaTiO_3
CFO	CoFe_2O_4
DW	Domänenwände
EB	Exchange Bias
EZR	Elektron-Zyklotron-Resonanz
FC	Field Cooling
FE	Ferroelektrisch
FRAM	Ferroelectric RAM
FM	Ferromagnetisch
GMR	Giant Magnetoresistance
ITO	Indium Zinnoxid
lc-AFM	local conductivity AFM
MBE	Molecular Beam Epitaxy
ME	Magnetoelektrisch
MERAM	Magnetoelectric RAM
MF	Multiferroisch

MRAM	Magnetoresistive RAM
Nd-YAG	Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat, $\text{Nd:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$
NM	Nichtmagnetisch
OPA-MBE	Oxygen-Plasma-Assisted MBE
PLD	Pulsed Laser Deposition
p-MOKE	polarer Magneto-Optischer Kerr-Effekt
RAM	Random Access Memory
RMS	Root Mean Square, quadratischer Mittelwert
SMnT	$(\text{Sr}_{1-x}, \text{Mn}_x)\text{TiO}_3$
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
TMR	Tunnel Magnetoresistance
TRM	Thermoremanente Magnetisierung
UHV	Ultrahochvakuum
UV	Ultraviolett
XAS	X-Ray Absorption Spectroscopy
XMCD	X-Ray Magnetic Circular Dichroism
XMLD	X-Ray Magnetic Linear Dichroism
XRD	X-Ray Diffractometry
X-PEEM	X-Ray Photoemission Electron Microscopy
ZFC	Zero Field Cooling

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	iii
1 Einleitung	1
1.1 Spintronik	1
1.2 Stand der Forschung	2
2 Theoretische Grundlagen	5
2.1 Magnetoelektrische Materialien	5
2.1.1 Magnetoelektrische Suszeptibilität	5
2.1.2 Magnetoelektrische Energie	9
2.1.3 Kristallsymmetrie und Suszeptibilitätstensor	9
2.1.4 Magnetoelektrisches Multiglas	13
2.1.5 Domänen in magnetoelektrischen Kristallen	20
2.1.6 Mikroskopische Theorie des magnetoelektrischen Effekts	24
2.2 Exchange Bias-Effekt	27
2.2.1 Phänomenologie und Meiklejohn-Bean-Formel.	27
2.2.2 Erweiterte Theorien und Modelle	32
2.3 Wachstum von dünnen Oxidschichten	35
2.3.1 Allgemeine Voraussetzungen	35
2.3.2 Wachstumsmoden	38
2.4 Elektronische Struktur in Oxiden	39
2.4.1 Magnetische Isolatoren	39
2.4.2 Mechanismen der elektronischen Leitfähigkeit	44
3 Probenherstellung und -charakterisierung	46
3.1 Molekularstrahl-Epitaxie	46
3.2 Gepulste Laserdeposition (PLD)	48
3.3 Rasterkraftmikroskopie	51
3.4 Magneto-optischer Kerr-Effekt	54
3.4.1 Prinzipieller optischer Aufbau	54

Inhaltsverzeichnis

3.4.2	Messaufbau	60
3.5	Röntgenabsorptionsspektroskopie	61
3.6	SQUID-Magnetometrie	67
3.7	SQUID-Aufbau für magnetoelektrische Messungen	69
4	Materialien	76
4.1	Co/Pt-Multilagen	76
4.2	Chromoxid Cr_2O_3	77
4.3	Chromdioxid CrO_2	79
5	Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	81
5.1	Elektrische Kontrollparameter in magnetischen Systemen . . .	81
5.2	Einkristalline Proben	82
5.2.1	Elektrisches Schalten von EB	82
5.2.2	Koerzitivfeldstärke	85
5.2.3	X-PEEM Untersuchungen	88
5.2.4	Dickenabhängigkeit des Exchange Bias Effekts	91
5.2.5	Temperaturabhängigkeit des Exchange Bias Effekts . .	93
5.2.6	Asymmetrie von FM Hystereseschleifen	95
5.3	Dünne Schichten	98
5.3.1	Allgemeine Anforderungen	98
5.3.2	Gepulste Laserdeposition	99
5.3.3	Verdampfen von Cr in O_2 -Atmosphäre	101
5.3.4	Kritische Exponenten und AF Kornstruktur	109
5.3.5	Elektronenstrahlverdampfung von Cr_2O_3 in O_2 -Atmosphäre	116
5.3.6	Elektronenstrahlverdampfung von Cr_2O_3 in O^{2-} -Plasma	124
5.4	Granulare CrO_2 - Cr_2O_3 -Systeme	127
5.4.1	Probe 1	130
5.4.2	Probe 2	132
5.4.3	Diskussion	136
5.5	ME Materialien für RAM-Anwendungen	139
6	Ausblick	145
	Literatur	149

Einleitung

1.1 Spintronik

Als Spintronik wird die Spin-basierte Elektronik bezeichnet, in der nicht die Elektronenladung sondern der Elektronspin als Informationsträger dient [Wol01]. Die Entdeckung des Riesen-Magnetowiderstandes (GMR) hat die Realisierung der ersten spintronischen Bauelemente ermöglicht [Bai88]. Der Widerstand einer sandwichartigen Heterostruktur, die alternierend aus ferromagnetischen (FM) und nichtmagnetischen Schichten besteht, hängt von der gegenseitigen Orientierung der magnetischen Momente in den FM Schichten ab. Spintronische Elektronikanwendungen, zum Beispiel auf Spinventilen basierte Leseköpfe für Festplatten oder magnetoresistive Computerspeicher (MRAM), erlauben einen geringeren Stromverbrauch und höhere Integrationsdichten im Vergleich zu konventionellen Halbleiterelementen [Wol01].

Problematisch bei den magnetoresistiven MRAM-Elementen sind die elektrischen Schreibströme, die zur Erzeugung von magnetischen Schaltfeldern dienen. Deren Joulesche Wärme wird bei künftigen dreidimensionalen hohen Packungsdichten für Wärmestau und für eine unzuträgliche Steigerung des Energieverbrauchs sorgen [Maf06]. In dieser Situation könnte die Einführung von magnetoelektrischen (ME) Materialien in spintronische Bauelemente einen entscheidenden Durchbruch schaffen [Eer06, Bor08b, Hoc06]. In diesen induziert ein äußeres elektrisches Feld eine Magnetisierung und umgekehrt ein äußeres Magnetfeld eine elektrische Polarisation. Diese wechselseitigen Abhängigkeiten versprechen maximal zu werden in so genannten Multiferroika. Das sind Materialien, die gleichzeitig zwei oder mehr "ferroische" (ggf. auch "antiferroische") Ordnungszustände aufweisen, z. B. FM (oder antiferromagnetische, AF) und ferroelektrische (FE) Ordnung [Ast60, Fie05, Wan09].

Außer ME Materialien mit intrinsischer Kopplung sind auch mehrpha-

1. Einleitung

sige Magnetoelektrika bekannt [Fie05, Nan08]. Diese können zum Beispiel aus mechanisch gekoppelten piezoelektrischen und magnetostriktiven Heteroschichten bestehen. Dabei führt z. B. die durch ein magnetisches Feld verursachte mechanische Deformation der FM Komponente zur Polarisierung der FE Komponente. Bei konsequenter Anwendung dieser Idee können auch quantenmechanisch (Austausch-) gekoppelte Heteroschichtsysteme als “multiferroisch gekoppelte Systeme“ bezeichnet werden. Dazu gehören z. B. die seit mehr als fünfzig Jahren bekannten Exchange Bias (EB) Systeme [Mei56, Mei57, Nog99b].

1.2 Stand der Forschung

Das gleichzeitige Auftreten magnetischer und elektrischer Ordnungsparameter in multiferroischen (MF) Materialien hat in den letzten Jahren wachsendes Interesse hervorgerufen [Fie05, Hil00, Spa05, Eer07, Ram07]. Man verspricht sich davon Entdeckungen neuer Effekte, bei denen sich die bekannten magnetischen oder elektrischen Phänomene, wie z.B. Phasenübergänge [Lot04], EB- [Bor06, Lau06] und Magnetowiderstandseffekte [Lau07], durch gekoppelte elektrische und magnetische Parameter steuern lassen. Verschiedene Anwendungskonzepte für die Speichertechnik werden lebhaft diskutiert [Bin05b, Sco07, Tsy06, Che06]

Einen anderen Impuls hat die Entwicklung der so genannten ME Composite gegeben. Bei denen wird die ME Wechselwirkung künstlich durch mechanisch gekoppelte piezoelektrische und magnetostriktive Phasen erzeugt [Ren05, Sah07, Zha08]. Neben der relativen Robustheit und Einfachheit des Herstellungsprozesses spielt vor allem die Größe der dabei erreichten ME Koeffizienten im Vergleich zu einphasigen ME Materialien eine wesentliche Rolle [Eer07, Nan08].

Zu den ältesten Anwendungskonzepten von MF Materialien in der Datenspeicherung [Sco07] gehört die Idee zweier ungekoppelter Ordnungsparameter, die eine Verdopplung und gar Vervierfachung [Yan07] der Speicherdichte mit sich bringt. Diese Idee wurde vor kurzem auf der Basis von simultanen FM und FE Tunnelbarrieren aus $\text{La}_{0,1}\text{Bi}_{0,9}\text{MnO}_3$ realisiert [Gaj07]. Bei $T = 3$ K wurde die Existenz von vier unabhängigen logischen Zuständen nachgewiesen [Gaj07], die sich durch verschiedene Orientierungen magnetischer und elektrischer Polarisierungen zueinander unterscheiden. Das Auslesen erfolgt über das Messen des Tunnel-Magneto- (TMR) bzw. Tunnel-Elektrowiderstandes (TER).

Ein anderes Konzept basiert auf ME Multiferroika mit gekoppelten FM und FE Anordnungen [Eer06]. Die Umkehrung der Magnetisierung sollte

z.B. durch ein elektrisches Feld bewirkt werden können. Als vielversprechender Kandidat dafür galt eine gewisse Zeit BiFeO_3 (BFO), das gleichzeitig FE und AF und durch hohe Übergangstemperaturen ausgezeichnet ist [Ram07]. Die erforderliche FM Polarisation wird durch Spin-Canting infolge einer Dzyaloshinskij-Moriya-Wechselwirkung der AF gekoppelten Fe-Momente erzeugt. Der ME Effekt wird jedoch in Einkristallen durch eine langreichweitige Spiralanordnung der unkompenzierten FM Momente unterdrückt. Obwohl die magnetische Spirale in mechanisch verspannten BFO-Schichten verschwindet [Wan03], ist es bisher nicht gelungen, ME Schalten nachzuweisen. Der Grund liegt in der Komplexität des quasi-kubischen Materials, das vermutlich 24 verschiedenen AF Domänenorientierungen besitzt und nur schwer in den erforderlichen 2-Domänenzustand wie beim einachsigen Cr_2O_3 überführt werden kann.

Gegenwärtig konzentrieren sich praktisch alle einschlägigen Forschungsinitiativen auf das zum Teil im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Konzept der Kontrolle des EB mittels ME Antiferromagneten [Che06]. Zu nennen sind die EB Systeme $\text{SrRuO}_3/\text{BFO}$ [Dho06], $\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MnO}_3/\text{BFO}$ [Bea06], Permalloy/ YMnO_3 [Mar06b], $\text{SrRuO}_3/\text{YMnO}_3$ [Mar06a], CoFe/BFO [Mar07] und CoFeB/BFO [Bea08]. Anhand des Permalloy/ YMnO_3 -Systems ist es gelungen, bei 2K den EB- und den entsprechenden AMR-Effekt durch das Anlegen von etwa 2V zu modulieren [Lau06, Lau07].

Die direkte elektrische Steuerung des EB-Effekts an einem CoFeB bzw. Permalloy/BFO System wurde noch nicht gezeigt. Man hofft allerdings, die bestehende magnetoelastische Kopplung zwischen den AF und FE Domänen in BFO [Zha07] dafür zu nutzen zu können [Ram08]. Eine realistische Möglichkeit unter dem Stichwort "domain engineering" bietet eine kürzlich gefundene umgekehrt proportionale Abhängigkeit der Größen des EB-Felds und der AF Domänen in BFO [Bea08]. Nach Ramesh [Ram08] wird dafür die Gesamtlänge der so genannten 109° -Domänenwände verantwortlich gemacht, denen man die wesentliche "Pinningkraft" auf den FM Ordnungparameter zuschreibt.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Ergebnisse an Cr_2O_3 -Systemen haben mehrere Forschergruppen dazu motiviert, ähnliche EB Systeme auf Cr_2O_3 -Basis herzustellen [Sah07, Lim09]. Besonders interessant sind die Ergebnisse von Dho *et al.* [Dho05]. Diesen Forschern ist es gelungen, dünne Cr_2O_3 -Schichten mit einem PLD-Verfahren in verschiedenen Orientierungen, (00.1), (11.2), (10.0) und (1 – 1.2), herzustellen [Dho05] und diese für planare EB-Systeme einzusetzen. Pinning der Magnetisierung in einer Co-Schicht durch Cr_2O_3 wurde auch in einer GMR-Struktur aus $\text{Co}/\text{Cu}/\text{Co}$ realisiert [Dho07]. Bisher liegen keine Berichte zu ME Untersuchungen an dünnen Schichten von Cr_2O_3 vor.

1. Einleitung

Eine alternative Methode zu ME kontrollierten Datenspeicherkonzepten liegt in der Verwendung von Kompositsystemen. Deren neueste Entwicklung beruht auf dem selbstorganisierten Wachstum von CoFe_2O_4 - (CFO-)Nanostäben in Matrizen aus Bariumtitanat (BaTiO_3 , BTO) [Zhe04a]. Auch über andere Morphologien [Zhe04b] bzw. Materialkombinationen wie CFO- PbTiO_3 [Mur05, Lev06, Tan09] oder BFO-CFO [Zhe06] wird berichtet. Mehrere theoretische Modelle solcher Nanokomposite sind entwickelt worden [Nan94, Slu06, Wan07]. Die Selbstorganisation erfolgt vor allem aufgrund der eutektischen Trennung der beiden Phasen voneinander, die sich in einer wachsenden Schicht beim Verdampfen eines Gemisches aus ferroischen und piezoelektrischen Materialien durch gepulste Laserdepositions-Technik (PLD) vollzieht. Während die Formanisotropie das Ausrichten magnetischer Momente entlang der Symmetrieachse in magnetostriktiven Nanostäben aus CFO bewirkt [Lis05], sorgt eine axiale Verspannung, die durch die piezoelektrische Matrix elektrisch gesteuert werden kann, für das Umdrehen der Anisotropieachse senkrecht dazu. In BTO-CFO Systemen sind relative 5%-Effekte durch die spontane Deformationsänderung beim temperaturinduzierten FE Übergang nachgewiesen worden [Zhe04a]. In späteren Untersuchungen an BFO-CFO Systemen wurden stärkere Schalteffekte mit Hilfe von Synchrotronstrahlung und Kraftmikroskopie [Zha07, Zav05, Zav07] in Richtung parallel zu den Nanostäben nachgewiesen.

Theoretische Grundlagen

2.1 Magnetoelektrische Materialien

2.1.1 Magnetoelektrische Suszeptibilität

Führt man folgende Vierer-Koordinaten in einem Minkowski'schen Raum ein

$$x^0 \equiv t, \quad x^1 \equiv x, \quad x^2 \equiv y, \quad x^3 \equiv z, \quad (2.1)$$

dann lassen sich die elektromagnetischen Felder in Form von den vierdimensionalen Feldtensoren darstellen [Pos62]:

$$\mathfrak{G}^{\mu\nu} = -\mathfrak{G}^{\nu\mu} = \begin{pmatrix} 0 & D_1 & D_2 & D_3 \\ -D_1 & 0 & H_3 & -H_2 \\ -D_2 & -H_3 & 0 & H_1 \\ -D_3 & H_2 & -H_1 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

und

$$F_{\mu\nu} = -F_{\nu\mu} = \begin{pmatrix} 0 & -E_1 & -E_2 & -E_3 \\ E_1 & 0 & B_3 & -B_2 \\ E_2 & -B_3 & 0 & B_1 \\ E_3 & B_2 & -B_1 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

Die Maxwell-Gleichungen in der dreidimensionalen Form

$$\nabla \times \mathbf{H} - \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \mathbf{J} \quad (2.4)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \quad (2.5)$$

2. Theoretische Grundlagen

werden somit in eine Tensorgleichung umgeschrieben [Pos62],

$$\partial_\nu \mathfrak{G}^{\mu\nu} = \mathfrak{J}^\mu. \quad (2.6)$$

Hierbei wird ein Vierer-Stromdichtevektor $\mathfrak{J} = \{\rho, \mathbf{J}\}$ aus der Dichte ρ freier Ladungen und aus der Stromdichte \mathbf{J} zusammengesetzt.

Die zwei anderen Maxwell-Gleichungen

$$\nabla \times \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0 \quad (2.7)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.8)$$

ergeben eine weitere Tensorgleichung:

$$\partial_\mu F_{\nu\lambda} + \partial_\nu F_{\lambda\mu} + \partial_\lambda F_{\mu\nu} = 0 \quad (2.9)$$

Eine allgemeine lineare Relation zwischen dem Anregungstensor $\mathfrak{G}^{\lambda\nu}$ und dem Feldstärketensor $F_{\sigma\kappa}$ wird durch Einführung eines Suszeptibilitätstensors $\chi^{\lambda\nu\sigma\kappa}$ für den Fall homogener Medien realisiert [Man25]:

$$\mathfrak{G}^{\lambda\nu} = \frac{1}{2} \chi^{\lambda\nu\sigma\kappa} F_{\sigma\kappa} \quad (2.10)$$

Die allgemeine dreidimensionale Darstellung davon ist [Dmi00a]:

$$\mathbf{D} = [\epsilon] \mathbf{E} + [\alpha] \mathbf{B} \quad (2.11)$$

$$\mathbf{H} = [\beta] \mathbf{E} + [\mu]^{-1} \mathbf{B}$$

Zu beachten ist, dass allein die gewählte Darstellung $\mathbf{DH}(\mathbf{EB})$ relativistische (Lorentz-) Invarianz zulässt, während die andere Form, $\mathbf{DB}(\mathbf{EH})$,

$$\mathbf{D} = [\epsilon'] \mathbf{E} + [\xi] \mathbf{H} \quad (2.12)$$

$$\mathbf{B} = [\zeta] \mathbf{E} + [\mu'] \mathbf{H}$$

aus der praktischen Sicht bequemer ist. μ_0 , ϵ_0 und weitere Faktoren, die von der Einheitenwahl abhängig sind, werden in den oberen Relationen in die Tensoren eingeschlossen. Die Struktur der entsprechenden Tensoren $[\epsilon]$, $[\alpha]$, $[\beta]$ und $[\mu]$ bleibt für die beiden Darstellungsformen die gleiche. Die Zusammenhänge zwischen den Tensoren lauten [Dmi00a]:

$$\begin{aligned} [\epsilon] &= [\epsilon'] - [\xi][\mu']^{-1}[\zeta] \\ [\alpha] &= [\xi][\mu']^{-1} \\ [\beta] &= -[\mu']^{-1}[\zeta] \\ [\mu] &= [\mu'] \end{aligned} \quad (2.13)$$

2.1 Magnetoelektrische Materialien

	Richtungsunabhängig	Richtungsabhängig
keine ME	2 (ϵ, μ)	18 ($[\epsilon], [\mu]$)
Kopplung	(isotrop)	(anisotrop)
ME	4 ($\epsilon, \mu, \xi, \zeta$)	36 ($[\epsilon], [\mu], [\xi], [\zeta]$)
Kopplung	(bi-isotrop)	(bi-anisotrop)

Tabelle 2.1: ME Materialien und die Anzahl der unabhängigen Parameter in den Relationen (2.12).

In Abhängigkeit davon, ob die ME Suszeptibilitäten ξ und ζ in isotropen oder anisotropen Medien auftreten, bezeichnet man diese Materialien als bi-isotrop bzw. bi-anisotrop [Sih08] (siehe Tabelle 2.1). Wegen der Antisymmetrie $\chi^{\lambda\nu\sigma\kappa} = -\chi^{\lambda\nu\kappa\sigma} = -\chi^{\nu\lambda\sigma\kappa}$ reduziert sich die maximale Anzahl von unabhängigen Komponenten auf 36. Insgesamt kann der Tensor $\chi^{\lambda\nu\sigma\kappa}$ in drei Teile aufgeteilt werden, je nachdem, ob diese symmetrisch bzw. antisymmetrisch bezüglich des Umtauschs von Indexpaaren sind, sowie im Bezug auf verschwindende bzw. nichtverschwindende Anteile bei reziproken und nicht-reziproken Medien [Heh08, Sih08]. Als reziprok werden diejenigen Medien bezeichnet, deren Eigenschaften (2.10) sich beim Umkehren der Zeitachse nicht ändern.

- Der Hauptanteil, ${}^{(1)}\chi^{\lambda\nu\sigma\kappa} = {}^{(1)}\chi^{\sigma\kappa\lambda\nu}$, umfasst 20 Komponenten. Darunter sind die symmetrischen und reziproken Teile der Permittivität ϵ (6 Komponenten) und Permiabilität μ (6 Komponenten), sowie alle nichtreziproken ME Tensorelemente (8 Komponenten) mit Ausnahme des komplett antisymmetrischen Axionelements (siehe unten). In der dreidimensionalen Darstellung beschreibt der Hauptanteil ϵ^{ab} und μ_{ab} bei dielektrischen und magnetischen Kristallen, sowie den ME Effekt γ_b^a sowohl in magnetischen Kristallen als auch in sich bewegenden Medien [Sih08, Heh08].
- Der Skewon-Anteil ${}^{(2)}\chi^{\lambda\nu\sigma\kappa} := \frac{1}{2}(\chi^{\lambda\nu\sigma\kappa} - \chi^{\sigma\kappa\lambda\nu})$ besteht aus 15 Komponenten. Es sind die antisymmetrischen und gleichzeitig nichtreziproken Elemente von ϵ (3 Komponenten) und μ (3 Komponenten), sowie die reziproken, sowohl symmetrischen als auch antisymmetrischen ME Tensorelemente (9 Komponenten). Dieser Anteil sorgt für die elektrischen und magnetischen Faraday-Effekte, sowie für sonstige Erscheinungen der optischen Aktivität [Sih08, Heh08].

2. Theoretische Grundlagen

- Der Axion-Anteil (1 Komponente) beschreibt den komplett antisymmetrischen Teil der Suszeptibilität (2.10), $\tilde{\alpha} := \frac{1}{6}(\chi^{0123} + \chi^{0231} + \chi^{0312} + \chi^{2301} + \chi^{3102} + \chi^{1203})$, und trägt ebenfalls zum ME Effekt in magnetischen Kristallen bei. Man führt dafür die so genannte relativistische ME Suszeptibilität ein: ${}^{\text{rel}}\alpha_b^a = \gamma_b^a + \tilde{\alpha}\delta_b^a$.

Das Interesse der modernen Forschung am Axion-Anteil beruht unter anderem auf der Diskussion der Einführung einer zusätzlichen Symmetrie von Post [Pos62] (die Post'sche Einschränkung): $\tilde{\alpha} \equiv 0$. Die letzten Arbeiten [dL01, Heh08] widerlegen diese These. Vor allem bei den nichtreziproken ME Materialien wie z.B. Cr_2O_3 ist $\tilde{\alpha} \neq 0$.

Falls die Relationen (2.10) aus einer Lagrange-Funktion abgeleitet werden können, verschwindet der Skewon-Anteil und die Anzahl von unabhängigen Komponenten reduziert sich auf 21. Diese Situation entspricht einem homogenen und verlustfreien Medium. Es gilt dann [Sih08, Dmi00b, dL01]: $[\epsilon] = [\epsilon]^T$, $[\mu] = [\mu]^T$ und $[\alpha] = -[\beta]^T$. Die Relationen (2.11) werden dann unter Berücksichtigung von intrinsischen Symmetrieeigenschaften umgeschrieben in Form von:

$$\begin{aligned} D_a &= {}^{\text{rel}}\epsilon_{ab}E_b + {}^{\text{rel}}\alpha_{ab}B_b \\ H_b &= -{}^{\text{rel}}\alpha_{ab}E_a + {}^{\text{rel}}\mu_{ab}^{-1}B_a \end{aligned} \quad (2.14)$$

Die Indizes werden der Einfachheit halber alle unten notiert. Der Index ${}^{\text{rel}}$ steht für die relativistisch invarianten Suszeptibilitäten.

In der **DB(EH)**-Darstellung gilt dann $[\zeta] = [\xi]^T$, wie aus (2.13) zu sehen ist. Da die **DB(EH)**-Form aus experimenteller Sicht bequemer ist, wird diese weiterhin verwendet. Es werden dann dieselben Buchstaben ϵ , μ und α gebraucht, allerdings ohne den ${}^{\text{rel}}$ -Index. Zum Wechsel zwischen den beiden Definitionen kann man die Relationen (2.13) anwenden.

Die elektrische Polarisation **P** und die Magnetisierung **M** werden unter Einführung der elektrischen und magnetischen Feldkonstanten ϵ_0 bzw. μ_0 wie folgt definiert

$$\mathbf{P} = \mathbf{D} - \epsilon_0 \mathbf{E} \quad (2.15)$$

$$\mu_0 \mathbf{M} = \mathbf{B} - \mu_0 \mathbf{H} \quad (2.16)$$

Setzt man die Relationen (2.14) in der **DB(EH)**-Form in (2.15) und (2.16) ein und definiert elektrische und magnetische Suszeptibilitäten, ${}^e\chi_{ab} := \epsilon_{ab} - \delta_{ab}$ bzw. ${}^m\chi_{ab} := \mu_{ab} - \delta_{ab}$, dann ergeben sich

$$P_a = \epsilon_0 {}^e\chi_{ab}E_b + \alpha_{ab}H_b \quad (2.17)$$

$$\mu_0 M_b = \alpha_{ab}E_a + \mu_0 {}^m\chi_{ab}H_a \quad (2.18)$$

α_{ab} wird demnach im SI-System in s/m gemessen. Die Relationen (2.14) wurden zum ersten Mal in der $\mathbf{DB}(\mathbf{EH})$ -Form von Dzyaloshinskii für Cr_2O_3 aus Symmetrieüberlegungen abgeleitet [Dzy59].

2.1.2 Magnetoelektrische Energie

Werden in einem ME Material elektrische und magnetische Felder aufgebaut, dann beträgt die infinitesimale Änderung des feldabhängigen Teils der entsprechenden freien Energiedichte [Lan80, Lan82]:

$$d(f - f_0) = -\mathbf{B}d\mathbf{H} - \mathbf{D}d\mathbf{E} \quad (2.19)$$

Stellt man \mathbf{D} und \mathbf{B} aus (2.15) und (2.16) um und setzt sie zusammen mit den Relationen (2.17) und (2.18) in (2.19) ein, dann ergibt sich nach der Integration [Fie05]:

$$\begin{aligned} f - f_0 = & -\frac{1}{2}\epsilon_0 E^2 - \frac{1}{2}\mu_0 H^2 - \mathbf{P}_s \mathbf{E} - \mu_0 \mathbf{M}_s \mathbf{H} - \\ & - \frac{1}{2}\mu_0^m \chi_{ab} H_a H_b - \frac{1}{2}\epsilon_0^e \chi_{ab} E_a E_b - \alpha_{ab} E_a H_b \end{aligned} \quad (2.20)$$

\mathbf{P}_s und \mathbf{M}_s bezeichnen ferroelektrische spontane Polarisation bzw. ferromagnetische spontane Magnetisierung und sind in diesen Fällen in den jeweiligen Ausdrücken (2.17) und (2.18) zu berücksichtigen. Der Vergleich mit einem nichtmagnetoelektrischen Medium zeigt, dass dem linearen ME Effekt ein neuer Energieterm entspricht, die ME Energie $\alpha_{ab} E_a H_b$. Diese beschreibt die Energie von elektrisch induzierten magnetischen Momenten in einem Magnetfeld sowie die Energie von magnetisch induzierten Dipolmomenten in einem elektrischen Feld. Dieser Term wurde von Dzyaloshinskii [Dzy59] für Cr_2O_3 aus Symmetriegründen eingeführt. Im Allgemeinen lassen sich ME Effekte höherer Ordnungen mit (2.20) relativ kompakt beschreiben. Dafür muss die ME Energie um höhere Potenzen von \mathbf{E} und \mathbf{H} erweitert werden:

$$\begin{aligned} (f - f_0)_{\text{ME}} = & -\alpha_{ab} E_a H_b - \frac{\beta_{abc}}{2} E_a H_b H_c - \\ & - \frac{\gamma_{abc}}{2} E_a E_b H_c - \frac{\delta_{abcd}}{2} E_a E_b H_c H_d \end{aligned} \quad (2.21)$$

2.1.3 Kristallsymmetrie und Suszeptibilitätstensor

Während dielektrische Eigenschaften wie der Suszeptibilitätstensor allein durch die Symmetrie der Ladungsdichte $\rho(x, y, z)$ bestimmt werden, benötigt

2. Theoretische Grundlagen

man im Falle von magnetischen Strukturen die Symmetrie der zeitgemittelten Spindichteverteilung $\mathbf{s}(x, y, z)$, d.h. man muss die magnetische Symmetrie kennen [Lan80, Lan82]. Diese beinhaltet eine neue Symmetrietransformation der Zeitumkehr, die durch den von Wigner eingeführten Zeitumkehroperator R bezeichnet wird [Wig32]. Während die Ladungsdichte $\rho(x, y, z)$, sowie das elektrische Feld \mathbf{E} gegenüber R symmetrisch sind [Tol94],

$$R\rho = \rho, \quad R\mathbf{E} = \mathbf{E}, \quad (2.22)$$

ändern die mikroskopischen Strom-, bzw. Spindichte, \mathbf{j} bzw. \mathbf{s} , sowie das magnetische Feld \mathbf{H} ihre Vorzeichen:

$$R\mathbf{j} = -\mathbf{j}, \quad R\mathbf{H} = -\mathbf{H} \quad (2.23)$$

Unter der Stromdichte versteht man insbesondere die zeitgemittelten atomare Ströme, die für magnetische Momente verantwortlich sind.

Sämtliche Kristalle sind in zwei Klassen aufzuteilen [Lan37]: nichtmagnetische und magnetische. Für die ersten gilt $\mathbf{j} = 0$ und die entsprechende magnetische Symmetrie stimmt mit der Symmetrie von ρ überein. Für magnetische Kristalle ist charakteristisch:

$$R\mathbf{j} = -\mathbf{j} \neq 0 \quad (2.24)$$

Gleichzeitig ist zu bemerken, dass das magnetische Moment pro Einheitszelle $\mathbf{M} = \int \mathbf{r} \times \mathbf{j} dV$ sowohl ungleich, als auch gleich Null sein darf. Im letzten Fall spricht man von einem kompensierten Antiferromagneten [Tol94].

Aus den 230 kristallographischen Raumgruppen lassen sich durch triviale Produktbildung mit der R -Operation 230 paramagnetischen Gruppen bilden. Die weiteren magnetischen Gruppen werden durch Anwendung von Drehungen, Spiegelungen und Inversionen in der Kombination mit dem Operator R gebildet. Insgesamt gibt es 1191 davon [Lan82]. Für die Bestimmung von makroskopischen Festkörpereigenschaften reicht es allerdings aus, sich auf die so genannten Kristallklassen, auch Punktgruppen genannt, zu beschränken. Man verzichtet dabei auf die translatorischen Symmetrien. Insgesamt gibt es neben den 32 paramagnetischen 58 magnetische Punktgruppen [Tol94].

In R -symmetrischen Medien wie z.B. Paramagneten ist der ME EH -Term in (2.21) im Gegensatz zu den EH^2 - und E^2H^2 -Termen verboten [Dzy59, Lan82]. Gemäß den Transformationen (2.22) und (2.23) muss das Produkt αEH nach der Zeitumkehr in $-\alpha EH$ übergehen. Die R -Symmetrie fordert dagegen in diesem Fall $R\alpha = \alpha$, was allein durch $\alpha \equiv 0$ zu realisieren ist.

Analog lässt sich das Verbot des linearen ME Effekts durch ein vorhandenes Inversionzentrum, I , begründen: Der polare Vektor \mathbf{E} ändert das

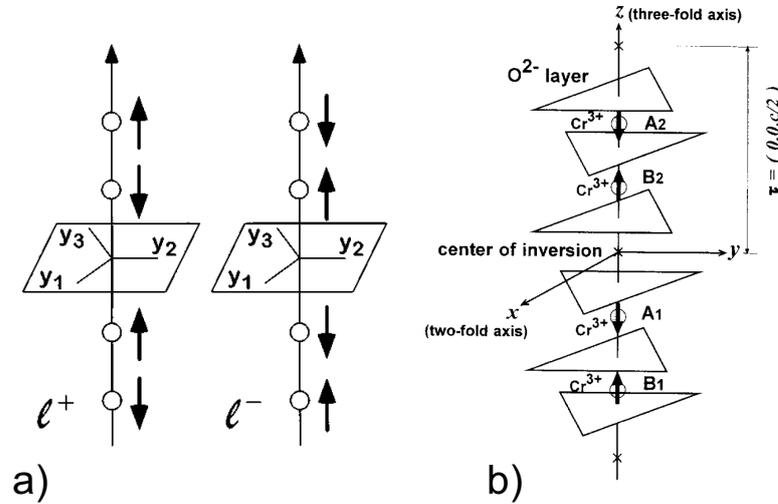


Abbildung 2.1: a) Schematische Spinanordnung in Cr_2O_3 [Fie96b] b) Kristallographische und magnetische Struktur einer Cr_2O_3 -Einheitszelle unterhalb von T_N [Han98].

Vorzeichen bei einer Spiegelung des Koordinatensystems durch Inversion I , $I\mathbf{E} = -\mathbf{E}$, während der axiale Vektor \mathbf{H} unverändert bleibt. Daraus folgt wieder $\alpha \equiv 0$. Erst die IR -Symmetrie erlaubt den linearen ME Effekt. Zu bemerken ist auch, dass die IR -Symmetrie in jeder nichttrivialen magnetischen Raumgruppe automatisch die Existenz einer FM Ordnung verbietet [Dzy57].

Auf ähnliche Art und Weise kann man die höheren ME Effekte beschreiben [Sch94]. Man sieht, dass der βEH^2 -Effekt grundsätzlich gebrochene Inversionssymmetrie erfordert, aber auch in paramagnetischen Medien auftreten kann [Hou65]. Dagegen wird magnetische Ordnung für den $\gamma E^2 H$ -Effekt gebraucht, gleichzeitig dürfen die entsprechenden Medien inversionssymmetrisch sein. Weder magnetische Ordnung noch die gebrochene Inversionssymmetrie werden für den $\delta E^2 H^2$ -Effekt benötigt.

• Linearer ME Effekt

Am Beispiel des ME Cr_2O_3 lässt sich zeigen, wie man mit Kenntnissen über die entsprechende magnetische Symmetriegruppe die Form des ME Tensors vorhersagen kann. Die AF Struktur des Cr_2O_3 wird durch den AF-Vektor $\mathbf{l}_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = \mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_2 + \mathbf{s}_3 - \mathbf{s}_4$ beschrieben (Abb. 2.1). Da die Spins entlang der dreifachen Rotationsachse c ausgerichtet sind, ist nur l_z zu berücksichtigen. Die magnetische Punktgruppe $\bar{3}m$ [Dzy59] besteht aus den Symmetrieeoperationen $1, \bar{1}, 3_z, \bar{3}_z, 2_x$ und $\bar{2}_x$. Der obere Strich bezieht sich auf die räumliche Inversion, während

2. Theoretische Grundlagen

der untere für die Zeitumkehroperation steht. Die übliche Prozedur zur Formbestimmung bei einem ME Suszeptibilitätstensor besteht im Überprüfen, welche Tensorelemente für alle Gruppensymmetrien invariant sind [O'D70, Riv94]. Eine andere Lösung besteht im Auffinden aller Energieterme in der Form von $E_i H_j$, die ebenfalls für die gegebene Punktgruppe unter Anwendung entsprechender Symmetrietransformationen unverändert bleiben [Dzy59]. Beim Cr_2O_3 sind die folgenden Energieterme invariant: $\alpha_{\perp}(E_x H_x + E_y H_y)$ und $\alpha_{\parallel} E_z H_z$. Der ME Suszeptibilitätstensor hat dann die Komponenten:

$$\begin{aligned}\alpha_{xx} &= \alpha_{yy} = \alpha_{\perp} \\ \alpha_{zz} &= \alpha_{\parallel} \\ \alpha_{i \neq j} &= 0\end{aligned}\tag{2.25}$$

In der Tabellendarstellung sieht es folgenderweise aus [O'D70]

$$\begin{pmatrix} \bullet & \cdot & \cdot \\ \cdot & \bullet & \cdot \\ \cdot & \cdot & \bullet \end{pmatrix}\tag{2.26}$$

Mit „ \bullet “ bzw. „ \cdot “ werden die Elemente bezeichnet, die von Null verschieden bzw. gleich Null „ \cdot “ sind oder sein dürfen. Außerdem sorgen manche Symmetrien für gleiche Suszeptibilitätswerte bzw. gleiche Beträge jedoch unterschiedliche Vorzeichen, „ \bullet — \bullet “ bzw. „ \bullet — \circ “.

Zum anderen ist das Vorzeichen der ME Suszeptibilität α von der Ausrichtung des AF Vektors, in diesem Fall von l_z , abhängig [Lan82]. Diese Erkenntnis ist für die Verbindung zwischen den AF 180° Domänen und dem ME Effekt im Cr_2O_3 wichtig. Man kann diesen Umstand explizit durch einen ME Energieterm z. B. in der Form $\alpha'_{\parallel} l_z E_z H_z$ mitberücksichtigen.

Es befinden sich 58 Punktgruppen, in denen der lineare ME Effekt erlaubt ist, unter den insgesamt 90 magnetischen [O'D70, Riv94]. Die weiteren Materialien mit linearem ME Effekt sind neben Cr_2O_3 z.B. Ti_2O_3 und TbPO_4 [Fie05].

- **ME β -Effekt:** Der ME β -Effekt, oder auch EHH -Effekt genannt [Sch94], bedeutet die lineare Abhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität vom

angelegten elektrischen Feld. Dieser Effekt wird in denselben Punktgruppen erlaubt, in denen die Piezoelektrizität zugelassen ist. Die Tensorform stimmt mit derjenigen des entsprechenden piezoelektrischen Tensors überein. Beispiele von Materialien, die den ME *EHH*-Effekt zeigen, sind $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, BaMnF_4 und KNiPO_4 [Sch94].

- **ME γ -Effekt** Der ME γ - oder auch *HEE*-Effekt [Sch94] besteht in einer linearen Abhängigkeit der elektrischen Suszeptibilität vom angelegten magnetischen Feld. Wird eine Probe dieser Art als Dielektrikum im Spalt eines Plattenkondensators untersucht, tritt er als ein magnetokapazitiver Effekt auf. Die beiden Effekte, der piezomagnetische und der γ -Effekt, sind in denselben Punktgruppen erlaubt. Das am besten bekannte Beispiel für Materialien, die den *HEE*-Effekt zeigen, ist Yttrium-Eisen-Granat (YIG) [Sch94, Fie05]
- **ME δ -Effekt** Der δ -Effekt ist wohl der einzige ME Effekt, der keine Symmetrieanforderungen stellt. Eines der wenigen, vermutlich auch das einzige bis jetzt bekannte Beispiel dafür ist das ME Multiglas, $(\text{Sr}, \text{Mn})\text{TiO}_3$ [Shv08a].

2.1.4 Magnetoelektrisches Multiglas

Die Klasse der ME Materialien lässt sich auf Materialien ohne periodische langreichweitige Ordnung erweitern. Wie kürzlich gezeigt wurde [Shv08a], tritt im Mn-dotierten SrTiO_3 sowohl ein polares Cluster- als auch ein magnetisches Spinglas gleichzeitig auf. Die metastabilen Glassanordnungen sind das Ergebnis konkurrierender Wechselwirkungen und topologischer Frustration. Die Glastemperatur T_g trennt den nichtergodischen ($T < T_g$) vom ergodischen Bereich. Im Temperaturintervall $T < T_g$ kann das thermodynamische Gleichgewicht nur asymptotisch erreicht werden [Höc90, Bin86].

Undotiertes SrTiO_3 ist ein Quantumparaelektrikum, d.h. der Übergang in die ferroelektrische Phase wird durch Quantenfluktuationen bis zur absoluten Nulltemperatur unterdrückt [Mül79]. Erst das Dotieren mit Ca^{2+} - oder Mn^{2+} -Ionen fördert Bildung einer polaren Fernanordnung [Bed84]. Mischkristalle $(\text{Sr}_{1-x}, \text{Mn}_x)\text{TiO}_3$ (= SMnT) mit $x \leq 0.03$ zeigen schmale polare Hystereseschleifen sowie breite Peaks der dielektrischen Suszeptibilität gegen Temperatur mit frequenzabhängigen Positionen der Maxima [Tka05a, Tka05b, Tka06]. Die polare Anordnung wird dadurch hervorgerufen, dass sich die auf Sr^{2+} -Plätzen (A-Positionen) substituierten Mn^{2+} -Ionen aus ihren inversionssymmetrischen Positionen gegenüber den 12 nächsten Sauerstoffnachbarn innerhalb der Perowskitstruktur verschieben (Abb. 2.2). Die

2. Theoretische Grundlagen

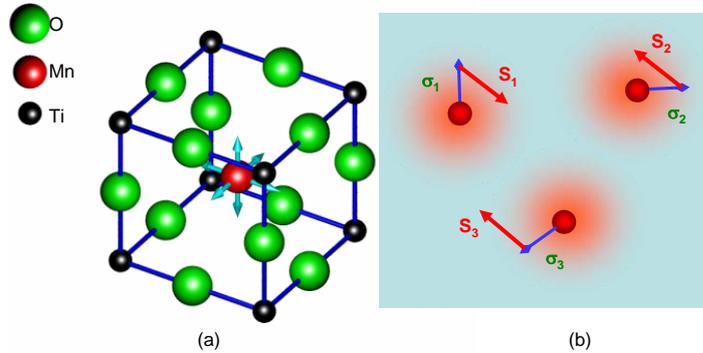


Abbildung 2.2: (a) Mn²⁺-Verschiebungsvektoren in der Umgebung von 12 O²⁻-Ionen des mit Mn in der A-Position dotierten SrTiO₃ (b) Frustrierte Anordnung aus drei Mn²⁺-Spins, S_j , $j = 1, 2$ und 3 , die miteinander antiferromagnetisch wechselwirken und die eingefrorenen Positionen σ_j des strukturellen Glasses besetzen.

Verschiebung erzeugt ein spontanes Dipolmoment, das in einem derart leicht polarisierbaren Medium wie SrTiO₃ für die Bildung eines polaren Clusters sorgt.

Die SMnT-Keramik mit dem Mn-Gehalt $x = 0,02$ wurde durch die Technologie der gemischten Oxiden hergestellt. Strukturelle Untersuchungen haben das Besetzen von ausschließlich A-Positionen von Sr²⁺ durch Mn²⁺-Ionen gezeigt [Tka05a, Tka05b, Tka06, Lag07].

Die polaren Eigenschaften wurden mittels dielektrischer Spektroskopie untersucht, bei der die Temperaturabhängigkeiten des reellen bzw. des imaginären Teils, $\epsilon'(T, f)$ bzw. $\epsilon''(T, f)$, der elektrischen Permittivität für verschiedene Frequenzen, f , gemessen wurden (Abb. 2.3). Durch die Analyse der Relaxationszeiten stellte man fest, dass das System unterhalb von $T_g^e = 38,3 \pm 0,3$ K in einen polaren Glaszustand einfriert [Shv08a]. Einen weiteren Beweis dafür lieferte die Messung des so genannten Gedächtniseffekts. Dabei wird der Kühlvorgang bei einer Wartetemperatur $T_w < T_g$ für eine Wartezeit t_w angehalten. Nach dem Ende der Kühlpause wird die Kühlung bis zu niedrigeren Temperaturen fortgesetzt. Abschließend wird die Suszeptibilität beim Aufwärmen gemessen. Zieht man von den Messdaten die Werte einer Referenzmessung ab, bei der jedoch keine Kühlpause eingelegt wurde, dann sollte die Differenzkurve eine Vertiefung in der Umgebung von

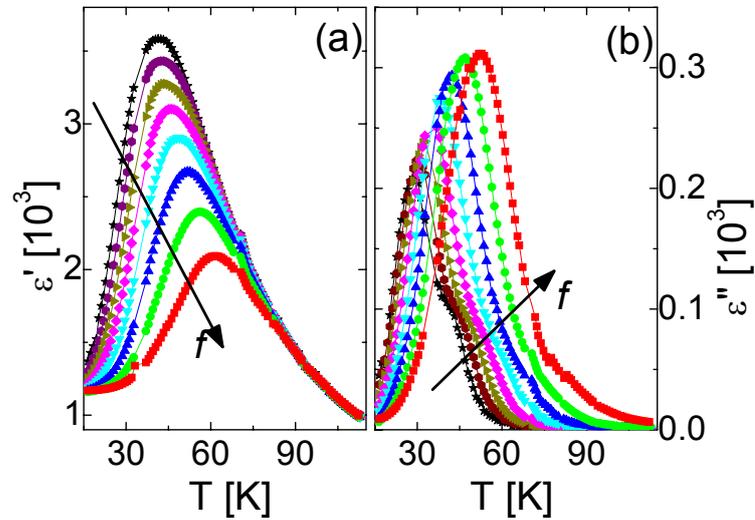


Abbildung 2.3: Reeller, ϵ' , (a) und imaginärer, ϵ'' , (b) Teil der dielektrischen Permittivität gegen Temperatur, gemessen an einer $\text{Sr}_{0,98}\text{Mn}_{0,02}\text{-TiO}_3$ -Keramik bei den Frequenzen $f = 100$ mHz, 1 Hz, 10 Hz, 100 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz und 0,4 MHz, den Pfeilen entsprechend [Kle08].

T_w (Abb. 2.4(a)) zeigen, falls es sich um einen Glaszustand handelt.

Dieser Effekt wird als Fingerabdruck des Glaszustands bezeichnet [Jön04, Dou99]. Als Basisbegriffe dafür dienen „Alterung“ (aging) der Suszeptibilität, „Wiederverjüngung“ (rejuvenation) und „Erinnerung“ (memory) des Systems an den Kühlvorgang. Unter Alterung versteht man das stetige Relaxieren eines gefrorenen Glaszustands in die Richtung des freien Energieminimums. Allerdings gilt dieser Zustand allein für die Relaxationstemperatur, so dass sich das System wieder in einem unrelaxierten Zustand bei einer davon unterschiedlichen Temperatur befindet (Verjüngung).

Im Rahmen mehrerer Arbeiten [Bou01, Dup01, Ber04] wird die Erinnerung des Spinglaszustands an den Kühlvorgang als temperaturabhängiges Relaxationsverhalten auf verschiedener Korrelationslängenskalen vorgestellt. Demnach findet die Relaxation, d.h. die Alterung, auf immer kleineren Längenskalen statt, je niedriger die Temperatur im Bezug auf den Glassübergang liegt. Mit der Abnahme der thermischen Energie verändern sich die Energiebarrieren zwischen den Glaszuständen und die neue Relaxation, d.h. die Verjüngung findet statt, allerdings auf einer kleineren Längenskala als bei einer höheren Temperatur, während die Dynamik auf den größeren Längenskalen eingefroren wird und dadurch für den Gedächtniseffekt sorgt.

Zu beachten ist außerdem das Vorhandensein einer endlichen Zahl von kleineren Clustern, die auch bei $T < T_g^e$ im Unterschied zum großen Perkola-

2. Theoretische Grundlagen

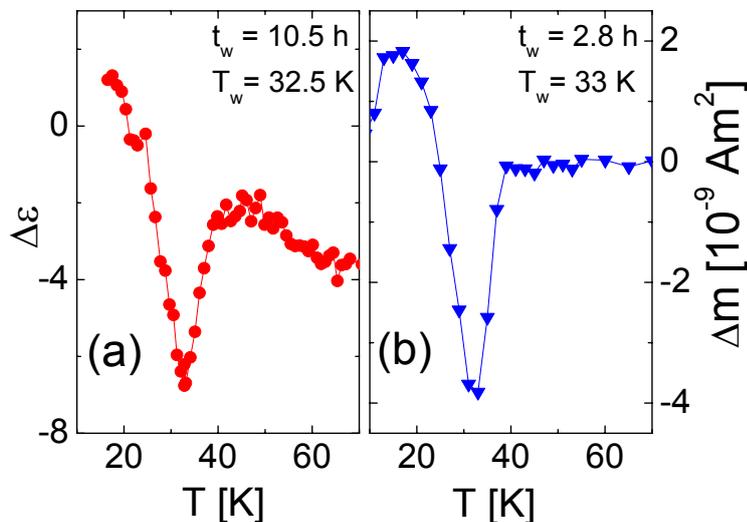


Abbildung 2.4: (a) Differenzkurve $\Delta\epsilon' = \epsilon'_{\text{wait}} - \epsilon'_{\text{ref}}$ gegen T , gemessen bei $f = 10$ Hz und $E_{\text{ac}} = 60$ V/m während des Aufwärmens nach Kühlen von 80K im Nullfeld und Warten von 10,5 Std bei $T_w = 32,5$ K (ϵ'_{wait}) oder ohne Warten (ϵ'_{ref}). (b) Differenzkurve für m^{ZFC} mit und ohne Wartezeit von $t_w = 2,8$ Std bei $T_w = 33$ K, gemessen in $\mu_0 H = 10$ mT nach ZFC von 110 bis 5 K.

tionscluster für weitere Relaxationsprozesse sorgen, wie aus dem Diagramm für $\epsilon''(T)$ entnommen werden kann (Abb. 2.3b). Dieser Umstand spiegelt sich ebenfalls im magnetischen Verhalten wieder, wie unten erläutert wird.

Magnetische Messungen beim Aufwärmen im Feld nach Kühlen im Nullfeld (ZFC), sowie beim Feldkühlen (FC) und beim Aufwärmen im Nullfeld nach einem Feldkühlen (TRM) deuten auf Einfrieren eines magnetischen Spinglaszustands unterhalb von $T_g^m = 34$ K (Abb. 2.5). Dass es sich dabei um ein Spinglas handelt, wurde durch Messungen des Gedächtniseffekts, dieses Mal jedoch über die magnetische Suszeptibilität, nachgewiesen (Abb. 2.4(b)). Somit ist SMnT die erste Substanz, bei der ein polarer und ein magnetischer Glaszustand gleichzeitig auftreten.

Genauso wie bei den Dipolmomenten im Falle des polaren Glasses sind bewegliche, ungefrorene Spins auch im Spinglaszustand vorhanden. Deren paramagnetisches Verhalten spiegelt sich in den ZFC- und FC-Messdaten auch für $T < T_g^m$ wieder (Abb. 2.5). Unter Annahme, dass das Curie-Gesetz sowohl für $T > T_g^m$ als auch für $T < T_g^m$ zur Temperaturabhängigkeit des gesamten Moments beiträgt, kann man aus der Veränderung der Curie-Konstanten,

$$(Nm_0^2/3k_B T) = m^{\text{ZFC}}/\mu_0 H, \quad (2.27)$$

den paramagnetischen Spinanteil abschätzen. Hierbei bezeichnet N die An-

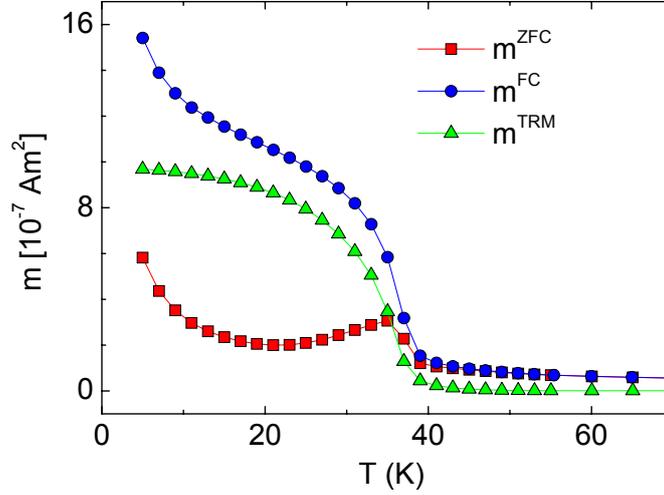


Abbildung 2.5: Temperaturabhängigkeiten von m^{ZFC} (Quadrate), m^{FC} (Kreise) und m^{TRM} (Dreiecke), gemessen in $\mu_0 H = 10 \text{ mT}$.

zahl der paramagnetischen Ionen, $m_0 = 5.92\mu_B$ [Kit66] ist das magnetische Moment eines einzelnen Mn^{2+} -Ions, k_B ist die Boltzmann-Konstante, m^{ZFC} steht für das im ZFC gemessene komplette magnetische Moment (Abb. 2.5) und H für das angelegte Messfeld. Die Zahl N kann aus der Probenmasse berechnet werden: $N \approx 1.3 \times 10^{19}$. Hiermit ergibt es sich $m_0 \approx 5\mu_B$ aus den Messdaten für $T > 250 \text{ K}$. Diese Zahl liegt dem Literaturwert sehr nahe, was unsere Modellvorstellung bestätigt. Ein Steigungsunterschied bei $\mu_0 H/m^{\text{ZFC}}$ gegen T vor und nach dem Spinglasübergang ergibt einen paramagnetischen Spinanteil von 60 – 70%.

Es sind also 30 – 40% aller Mn^{2+} -Spins am Spinglas beteiligt. Aus einer Berechnung des mittleren Abstands zwischen allen magnetischen Ionen erhält man den Wert von ca. 1,5 nm. Offenbar bedeutet dies eine vergleichbar schwache Austauschwechselwirkung, die allein wohl kaum ausreichen kann, um einen Spinglaszustand bis zur Temperatur von 34 K zu sichern [Hua78]. Diese Umstände können durch eine ME Kopplung zwischen dem Spin- und dem polaren Glas erklärt werden. Dafür wird die Existenz einer biquadratischen Kopplung zwischen den magnetischen Spins $\mathbf{S}_{i,j}$ und den strukturellen Pseudospins $\boldsymbol{\sigma}_{i,j}$ wie im Fall des AF Quantenparaelektrikums EuTiO_3 [Fen06a, Fen06b] angenommen:

$$H^{(\text{me})} = -\delta_{\text{me}} \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{\langle k,l \rangle} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j \boldsymbol{\sigma}_k \boldsymbol{\sigma}_l \quad (2.28)$$

Die Komponenten der Pseudospins $\boldsymbol{\sigma}_{i,j}$ stellen die Verschiebungen von Mn^{2+} -

2. Theoretische Grundlagen

Ionen aus deren A-Positionen dar, sowie die Verschiebungen der gekoppelten Ti^{4+} -Ionen aus deren B-Positionen. δ_{me} ist eine effektive Kopplungskonstante. Die Spins $\mathbf{S}_{i,j}$ befinden sich in den A-Positionen der Pseudospins $\boldsymbol{\sigma}_{i,j}$. Die besagte Wechselwirkung sorgt in SMnT für das beginnende Einfrieren der Spindynamik nach dem Auftreten des dipolaren Glaszustands. Die Spins, die das perkolierende Dipolglascluster in sich aufnimmt, können dann mit Hilfe von (2.28) und durch den frustrierten Superaustausch über Mn-O-Mn-Ketten ein Spinglas bilden.

Zur Analyse der ME Kopplungseffekte wurde die ME SQUID Suszeptometrie angewandt (siehe Paragraph 3.7, [Bor07b]). Während der Messungen wurden gleichzeitig elektrische Wechsel- und Gleichfelder, $E = E_{\text{ac}} \cos \omega t + E_{\text{dc}}$, sowie ein magnetisches Gleichfeld, H_{dc} , angelegt. Die dabei elektrisch induzierten Magnetisierungskomponenten lassen sich aus der freien Energie (2.21) ableiten:

$$\mu_0 M_i = -\partial F / \partial H_i = \alpha_{ji} E_j + \beta_{ijk} E_j H_k + \frac{\gamma_{ijk}}{2} E_j E_k + \delta_{ijkl} H_j E_k E_l \quad (2.29)$$

Der verwendete Messaufbau detektiert die erste Harmonische des induzierten magnetischen Moments, $m(t) = (m' - im'') \cos \omega t$. Demnach erhält man beim Einsetzen der oben erwähnten E und H in (2.29) und unter Berücksichtigung einer isotropen Richtungsverteilung in der SMnT-Keramik:

$$m' = (\alpha + \beta H_{\text{dc}} + \gamma E_{\text{dc}} + 2\delta E_{\text{dc}} H_{\text{dc}}) E_{\text{ac}} V / \mu_0 \quad (2.30)$$

V bezeichnet das Probenvolumen. Das Messen sämtliche Koeffiziente erfolgte nach Kühlen in Null-Feldern bis zu 10K. Die Messparameter waren $f = \omega / 2\pi = 1$ Hz und $E_{\text{ac}} = 62,5$ kV/m.

Die erste Messung in $H_{\text{dc}} = 0$ hat die Abwesenheit der in Paramagneten verbotenen ME Effekte, $\alpha = 0$ und $\gamma = 0$, bestätigt.

Die Messung unter Bedingung $E_{\text{dc}} = 0$ und $\mu_0 H_{\text{dc}} \leq 1$ T zeigte dagegen die Existenz eines β -Effekts (Abb. 2.6). Aus der entsprechenden Steigung ermittelt man den Wert $\beta \approx 3,0 \times 10^{-19}$ s/A. Obwohl der ME β -Effekt keine langreichweitige magnetische Anordnung erfordert, braucht man jedoch dazu eine globale Inversionsasymmetrie [Sch94, Hou65]. Diese ist bei einem im Null-Feld gekühltem Dipolglas im allgemeinen nicht vorhanden. Wir vermuten jedoch den Selbstpolarisierungseffekt der Keramik, der zu einer gewissen Polarisation, P_r , und einem damit verbundenen Bruch der Inversionssymmetrie führt.

Weitere Messungen unter $E_{\text{dc}} \leq 62.5$ kV/m und $\mu_0 H_{\text{dc}} = 1$ T machen beide Effekte, β und δ , bemerkbar. Während der β -Koeffizient am Schnittpunkt mit der E_{dc} -Achse, $E_{\text{dc}} = 0$, abzulesen ist, wurde der Wert von δ aus der entsprechenden Steigung ermittelt. Für β ergab sich der gleiche Wert innerhalb

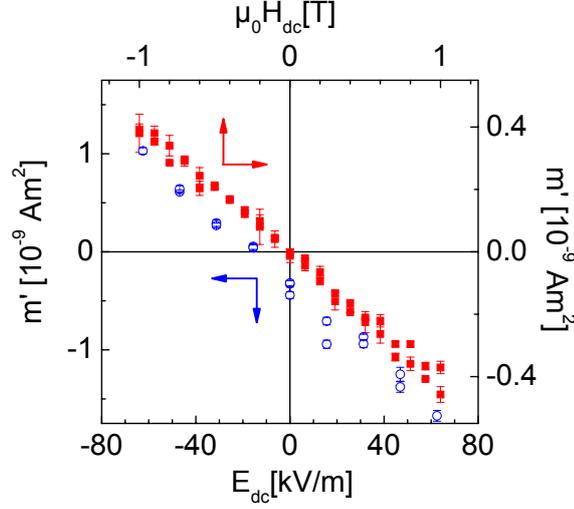


Abbildung 2.6: Realteil m' der ac-Suszeptibilität, gemessen bei $T = 10$ K und $f = 1$ Hz in einem elektrischen Wechselfeld mit Amplitude $E_{\text{ac}} = 62,5$ kV/m gegen H_{dc} ($-1 \leq \mu_0 H_{\text{dc}} \leq 1$ T, Quadrate; obere Schleife) und gegen E_{dc} ($-62,5 \leq E_{\text{dc}} \leq 62,5$ kV/m) bei einem konstanten Feld $\mu_0 H_{\text{dc}} = 1$ T (Kreise; untere Schleife).

von Messfehlern wie der obige. Für δ erhielt man $\delta \approx 9.0 \times 10^{-24}$ sm/VA, was überhaupt zum ersten Mal gemessen wurde. Zum Vergleich kann man aus (2.21) den entsprechenden magnetokapazitiven Effekt zweiter Ordnung berechnen:

$$(\Delta\epsilon)_{E^2H^2} = \delta H^2 / \epsilon_0 \quad (2.31)$$

Setzt man den δ -Wert und $\mu_0 H \approx 1$ T in (2.31) und bildet das Verhältnis mit dem Messwert $\epsilon'(T = 10 \text{ K}, f = 1 \text{ Hz}) \approx 1300$, dann ergibt sich $\Delta\epsilon/\epsilon' \approx 5 \times 10^{-4}$. Dieser Wert ist ungefähr 2,5% davon, was an EuTiO_3 bei $\mu_0 H = 1$ T und $T = 4$ K als Magnetokapazität gemessen wurde [Kat01]: $\Delta\epsilon/\epsilon' \approx 2 \times 10^{-2}$. Diese Tatsache lässt sich durch die geringere Konzentration von magnetischen Ionen in SMnT im Vergleich zum einkristallinen EuTiO_3 erklären.

Mehr über die vorhandenen ME Effekte erfährt man aus den temperaturabhängigen Messungen (Abb. 2.7) [Kle08]. Diese wurden während des Aufwärmens ab $T = 10$ K durchgeführt. Genauso wie bei den obigen Messungen wurden verschiedene konstante Felder, E_{dc} und $\mu_0 H_{\text{dc}}$, dabei angelegt.

Die Messungen unter der Bedingung $E_{\text{dc}} = 0$ und $\mu_0 H_{\text{dc}} = 0$ ergaben $m' = 0$ für alle T , völlig im Einklang mit der oben beschriebenen Messung.

ME Messungen unter $\mu_0 H_{\text{dc}} = 1$ T und $E_{\text{dc}} = 0$ (Abb. 2.7, Kurve 3) liefern die Temperaturabhängigkeit für den β -Effekt. Dieser verschwindet

2. Theoretische Grundlagen

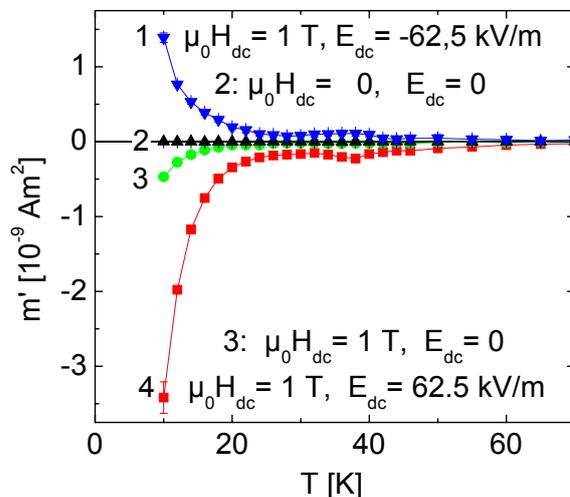


Abbildung 2.7: Realteil m' der ac-Suszeptibilität gegen T , gemessen bei $f = 1$ Hz in einem elektrischen Wechselfeld mit Amplitude $E_{\text{ac}} = 62,5$ kV/m unter konstanten Feldern $\mu_0 H_{\text{dc}} = 0$ bzw. 1 T und $E_{\text{dc}} = 0$ bzw. $\pm 62,5$ kV/m im Temperaturintervall $10 \leq T \leq 70$ K.

oberhalb von T_g , was offenbar durch seine Beziehung zum Clusterzustand zu erklären ist. Da der β -Effekt eine Modulation der magnetischen Suszeptibilität χ durch das elektrische Feld darstellt, zeigt er sich bei den niedrigen Temperaturen dem Verlauf von χ im selben Intervall sehr ähnlich.

Zwei weiteren Messungen wurden bei den angelegten Feldern $\mu_0 H_{\text{dc}} = 1$ T und $E_{\text{dc}} = -62,5$ kV/m (Abb. 2.7, Kurve 1) bzw. $E_{\text{dc}} = 62,5$ kV/m (Abb. 2.7, Kurve 4) gemacht. Im ersten Fall wird vom δ -Effekt das Signal für den β -Effekt subtrahiert und im zweiten addiert. Der Verlauf des δ -Effekts lässt sich mit Hilfe von (2.28) erklären. Vor allem der Peak bei T_g sollte durch die Zunahme der dipolaren Korrelationsfunktion $\langle \sigma_i \sigma_j \rangle$ bedingt sein. Das Abklingen der ME δ -Suszeptibilität bis zur Temperaturen weit oberhalb von T_g bestätigt das Fehlen von Symmetrieanforderungen für diesen Effekt [Kle08].

2.1.5 Domänen in magnetoelektrischen Kristallen

Im Unterschied zu Ferromagneten ist die Nettomagnetisierung in AF Materialien verschwindend klein. Deswegen besteht kein Energievorteil rein magnetischer Natur, der die Bildung eines AF Multidomänenzustands befördern kann. AF Domänen, wie z.B. in NiO, können zum einen durch mechanische Verspannungen im Kristallinneren sowie durch das Auftreten von Tempera-

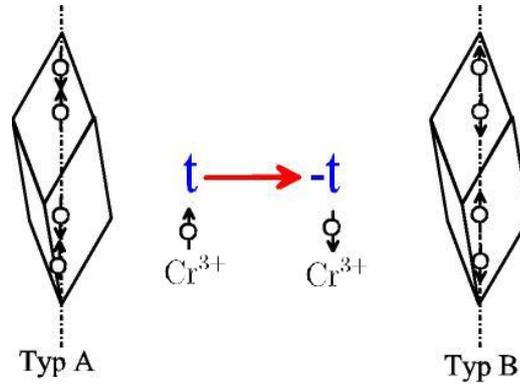


Abbildung 2.8: Zwei mögliche Spinorientierungen in einer magnetische Einheitszelle für Cr_2O_3 , [Ast61].

turgradienten beim magnetischen Phasenübergang erklärt werden. Nichtsdestotrotz kann man die Entstehung eines AF Multidomänenzustandes auch ohne zusätzliche Mechanismen aus thermodynamischer Sicht verstehen. Dafür betrachtet man die so genannte freie Enthalpie, $G = U - TS + pV$, die den Grundzustand eines Festkörpers bei einer konstanten Temperatur und einem konstanten Druck beschreibt. In der Nähe des magnetischen Phasenübergangs trägt sowohl die Abnahme der inneren Energie U , als auch die Zunahme der Entropie S zum Minimum der freien Enthalpie bei. Die Entropie wird offensichtlich bei der Entstehung von AF Domänen vergrößert, da der Grad der Unordnung dadurch zunimmt [Fie96a].

Im Falle vom Cr_2O_3 wie von vielen anderen Antiferromagneten können sich die so genannten AF 180° -Domänen nach Abkühlen unter die Néel-Temperatur bilden. Diese Domänen unterscheiden sich voneinander durch eine 180° -Drehung des AF Vektors \mathbf{l} . Offenbar ist diese Operation einer Zeitumkehr R , $t \rightarrow -t$, äquivalent (Abb. 2.8). Wie im Paragraph 2.1.3 angedeutet wurde, besitzt die ME Suszeptibilität die Symmetrie des betreffenden Festkörpers. Dies ist eine Folge des Neumann'schen Prinzips [O'D70]. Daher gilt für einen ME Kristall [O'D70, Lan82]:

$$\alpha \rightarrow -\alpha, t \rightarrow -t \quad (2.32)$$

Für ein Experiment zur Messung der ME Suszeptibilität α an Cr_2O_3 bedeutet es, dass die Werte der ME Suszeptibilität α je nach Kühlung durch T_N im Betrag und auch im Vorzeichen variieren und im Allgemeinen das Maximum nur per Zufall erreichen können [Ast61].

Die Energie (2.20) liefert jedoch den Mechanismus, um dagegen zu steuern [Sht63]. Angenommen, es werden ein magnetisches und ein elektrisches

2. Theoretische Grundlagen

Feld, $E = E_z$ bzw. $H = H_z$ gleichzeitig entlang der c -Achse an einem Cr_2O_3 -Kristall angelegt. Es muss dann lediglich $\alpha = \alpha_{zz}$ berücksichtigt werden. Beim Feldkühlen des Kristalls unterhalb $T > T_N$ entstehen in der Nähe des Phasenübergangs bei T_N Nukleationszentren, die entweder positive oder negative ME Energie, $+\alpha EH$ bzw. $-\alpha EH$, besitzen. Beim weiteren Abkühlen entwickeln sich aus diesen Zentren AF Domänen mit dem entsprechenden ME ($+\alpha$)- bzw. ($-\alpha$)-Effekt. Bezeichnet man die eine als $\alpha_{\uparrow\uparrow}$ und die andere als $\alpha_{\uparrow\downarrow}$, sowie die Anzahl der entsprechenden Nukleationszentren vom Volumen ΔV mit $n_{\uparrow\uparrow}$ bzw. $n_{\uparrow\downarrow}$, dann setzt sich die gesamte ME Energie aus zwei Beiträgen zusammen:

$$W_{\text{ME}} = -(\alpha_{\uparrow\uparrow}n_{\uparrow\uparrow} + n_{\uparrow\downarrow}\alpha_{\uparrow\downarrow})EH\Delta V \quad (2.33)$$

Durch die Substitutionen $\alpha_{\uparrow\uparrow} = \text{sgn}(\alpha_{\uparrow\uparrow})|\alpha_{\uparrow\uparrow}|$, $\alpha_{\uparrow\downarrow} = -\text{sgn}(\alpha_{\uparrow\uparrow})|\alpha_{\uparrow\uparrow}|$ und $EH = \text{sgn}(EH)|EH|$ ändert sich die Gleichung (2.33) zu

$$W_{\text{ME}} = -\text{sgn}(\alpha_{\uparrow\uparrow})|\alpha_{\uparrow\uparrow}|(n_{\uparrow\uparrow} - n_{\uparrow\downarrow})\text{sgn}(EH)|EH|\Delta V \quad (2.34)$$

Legt man parallele Felder an, $EH > 0$, dann folgt aus (2.34), dass dem Minimum die Bedingung $n_{\uparrow\downarrow} = 0$ und $\alpha = \alpha_{\uparrow\uparrow} > 0$ entspricht. Für die antiparallele Orientierung, $EH < 0$, bekommt man $n_{\uparrow\uparrow} = 0$ und $\alpha = -\alpha_{\uparrow\uparrow} < 0$. Dies sind zwei Eindomänenzustände, die je nach der gegenseitigen Orientierung von den Einfrierfeldern $E = E_{\text{fr}}$ und $H = H_{\text{fr}}$ zueinander erzeugt werden können.

Unter Annahme einer Boltzmann'schen Statistik für die Wahrscheinlichkeitsverteilung zwischen $n_{\uparrow\uparrow}$ und $n_{\uparrow\downarrow}$ in Abhängigkeit von der Energiedifferenz, $2|\alpha_{\uparrow\uparrow}EH|\Delta V$, leitete O'Dell [O'D66] eine Funktion für die in einem Experiment messbare ME Suszeptibilität $\tilde{\alpha}(E_{\text{fr}}H_{\text{fr}})$ ab:

$$\tilde{\alpha}(E_{\text{fr}}H_{\text{fr}}) = |\alpha_{\uparrow\uparrow}| \tanh\left(\frac{|\alpha_{\uparrow\uparrow}|\Delta V}{k_{\text{B}}T_N} E_{\text{fr}}H_{\text{fr}}\right) \quad (2.35)$$

Diese lässt sich experimentell sehr gut bestätigen. Sie besagt, dass sich ein Eindomänenzustand ab einem gewissen $|E_{\text{fr}}H_{\text{fr}}|$ -Grenzwert im Cr_2O_3 -Einkristall etabliert und $\tilde{\alpha}$ die Sättigung erreicht (Abb. 2.9).

Ein AF Domänenzustand im Cr_2O_3 kann außerdem durch das gleichzeitige Anlegen von Feldern EH auch unterhalb von T_N bei einer konstanten Temperatur erzeugt werden. Ist ein Eindomänenzustand schon vorhanden, ist es möglich, diesen ebenfalls in die entgegengesetzte Richtung des AF Vektors umzuschalten [Mar66] (Abb. 2.10a). Die ME Energie muss demnach über einem gewissen Schwellenwert liegen. Dieser vergrößert sich, je tiefer die Schalttemperatur im Vergleich zu T_N liegt, wegen der steigenden Höhe der Energiebarriere, E_a . Wie aus Abb. 2.10b ersichtlich ist, gilt für das Produkt der Schaltfelder $|EH| \propto \exp(E_a/k_{\text{B}}T)$. Man stellte außerdem fest, dass die Energiebarrieren magnetisches Ursprungs sein müssen.

2.1 Magnetoelektrische Materialien

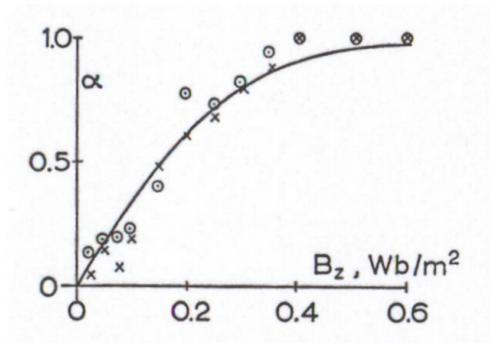


Abbildung 2.9: Abhängigkeit der normierten ME-Suszeptibilität eines Cr_2O_3 -Einkristalls von einem während des Abkühlens angelegten magnetischen Feld B_z . Das elektrische Feld E_z war konstant, $E_z = 50 \text{ kV/m}$. Die Messpunkte \times bzw. \odot bezeichnen parallele bzw. antiparallele Konfigurationen von B_z und E_z . Die gezeichnete Kurve ist $\alpha = \tanh(3,67B_z)$ [Bro69].

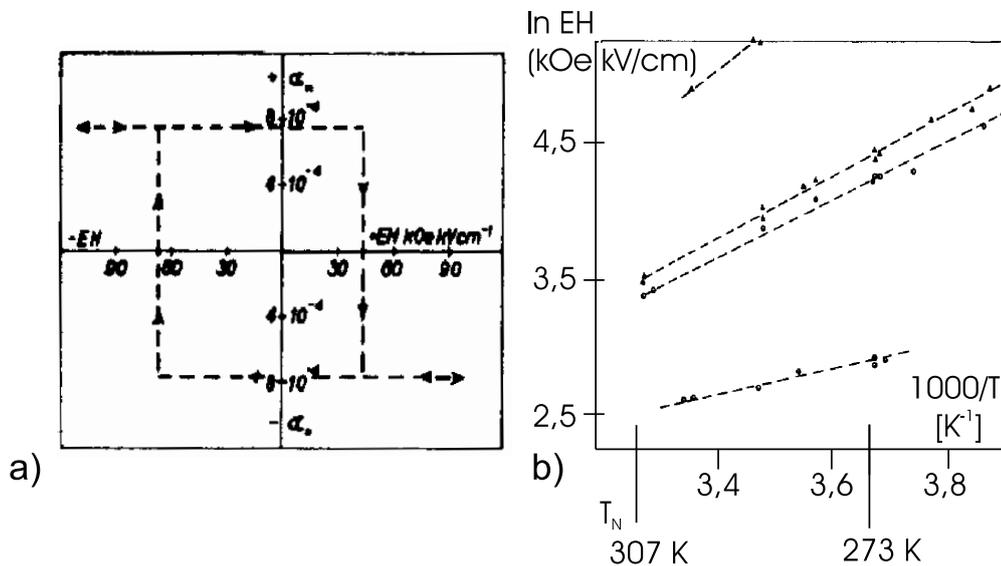


Abbildung 2.10: a) Absolute Werte der ME Suszeptibilität α gegen das Produkt der Schaltfelder EH bei 290 K. b) Logarithmus des Produkts der Schaltfelder, $\log EH$, gegen reziproke Temperatur, T^{-1} , für einen auf vier verschiedene Weisen präparierten Cr_2O_3 -Einkristall [Mar66]

2. Theoretische Grundlagen

Interessanterweise unterscheiden sich die Schwellwerte für die Zustände mit positiven und negativen α voneinander (Abb. 2.10a). Man erklärt diese Tatsache dadurch [Mar66], dass einige Nukleationszentren an Kristalldefekten haften und deswegen in einer energetisch ungünstigen Feldkonfiguration erhalten bleiben können. Aus statistischen oder strukturellen Gründen müssen dann die Vertreter einer der beiden Ausrichtungen des AF Vektors im Überschuss sein. Beim ME Schalten dienen diese als Nukleationsquellen und sorgen sodann für die Asymmetrie der Schwellwerte. Dieselbe Erklärung gilt für die Präparation von Zuständen mit unterschiedlichen Schwellwerten für Schalten, EH , im selben Einkristall: Dafür werden erneut Felder gleicher Ausrichtung jedoch von höheren Beträgen als die Einfrierfelder beim ursprünglichen ME Kühlen angelegt. Durch eine derartige Prozedur wird ein Teil der an Defekten gebliebenen Nukleationszentren eliminiert, so dass der Schwellwert der für ein anschließendes ME Schalten erforderlichen ME Energie zunimmt. Die Geschwindigkeit der ME Schaltung wurde auf eine Größenordnung von 10 m/s abgeschätzt.

AF Domänen eines parallel zur (0001)-Fläche geschnittenen Cr_2O_3 - Einkristalls wurden mittels Erzeugung optischer Oberwellen (SHG, Second Harmonic Generation) mit einer Auflösung von 10 μm visualisiert [Fie95]. Die typischen lateralen Domänengrößen waren in der Größenordnung von 0,1 – 1 mm. Die Aufnahmen zeigten die gleichen 180° -Domänen für die beiden (0001)-Kristalloberflächen, d.h. die Domänenstruktur setzte sich durch die komplette Kristalldicke von 70 μm unverändert fort.

Die magnetische Struktur sowie die Form des ME Tensors kann in den Domänenwänden in Cr_2O_3 von derjenigen in den Domänen abweichen. Zum ersten Mal wurde diese Idee von Astrov und Al'shin vorgeschlagen [Ast67], um einen nichtdiagonalen ME Effekt in Proben aus gepresstem Cr_2O_3 -Pulver zu erklären. Eine derartige Struktur ist bei einem tetragonalem Gitter mit der Symmetriegruppe $4/\underline{m}\underline{m}\underline{m}$ zu erwarten [O'D70]. Der AF Vektor \mathbf{l} für die entsprechenden Domänenwänden liegt dann senkrecht zur c -Achse (Abb. 2.11). Die Nichtdiagonalität des ME Tensors für die Spin-Flop-Struktur im Cr_2O_3 , die dieser in Domänenwänden ähnlich ist, wurde von Popov *et al.* [Pop92] experimentell bewiesen.

2.1.6 Mikroskopische Theorie des magnetoelektrischen Effekts

Man unterscheidet bei Cr_2O_3 zwischen dem parallelen und dem senkrechten ME Effekt, α_{\parallel} bzw. α_{\perp} [Ast61]. Im ersten Fall liegt das Feld parallel, im zweiten senkrecht zur Spinachse c . Beide Effekte haben die gleiche kritische

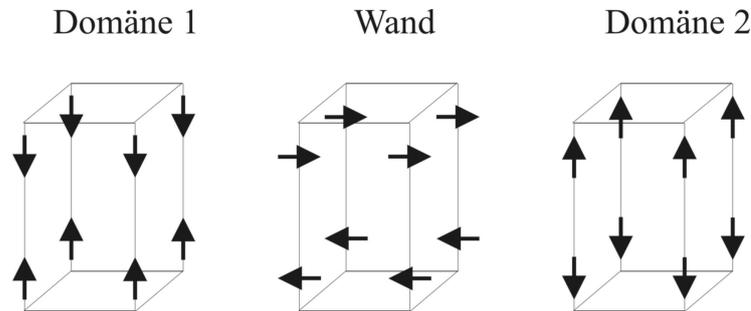


Abbildung 2.11: Idealisierte Domänenwand in einem ME Kristall, [O'D70]. Die Domänen besitzen die Punktgruppe $4/\underline{m}\underline{m}\underline{m}$, während die Domänenwand zur Punktgruppe $\underline{m}\underline{m}\underline{m}$ gehört.

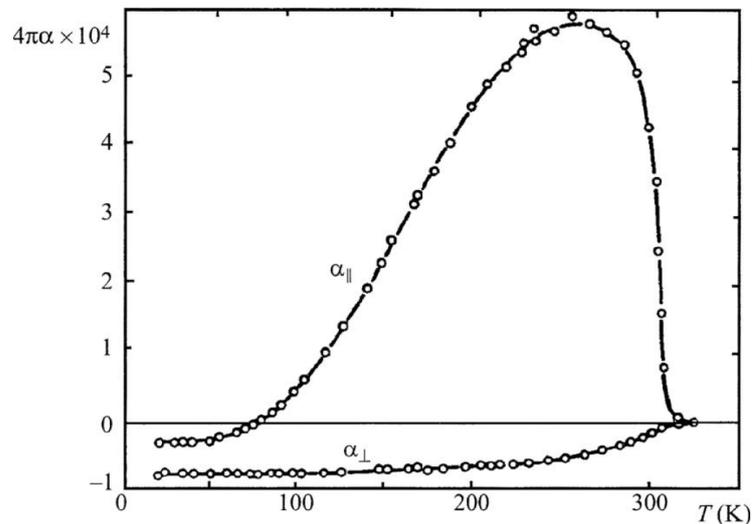


Abbildung 2.12: ME Suszeptibilitäten α_{\perp} und α_{\parallel} beim Cr_2O_3 gegen Temperatur [Ast61, Heh08]

Temperatur T_N wie die AF Ordnung (Abb. 2.12). Mit sinkender Temperatur erreicht die parallele ME Suszeptibilität ihr Maximum bei ca. 260 K, dann geht sie durch den Nullpunkt bei ca. 80K und bleibt nach dem Vorzeichenwechsel bis zu 0 K relativ konstant und negativ.

Der senkrechte Effekt erreicht mit sinkenden Temperaturen relativ schnell die Sättigung und bleibt danach annähernd konstant bis zu 0 K.

Der mikroskopische Mechanismus für den elektrisch induzierten ME Effekt im Cr_2O_3 liegt vor allem in der Tatsache, dass die Cr^{3+} -Ionen vom

2. Theoretische Grundlagen

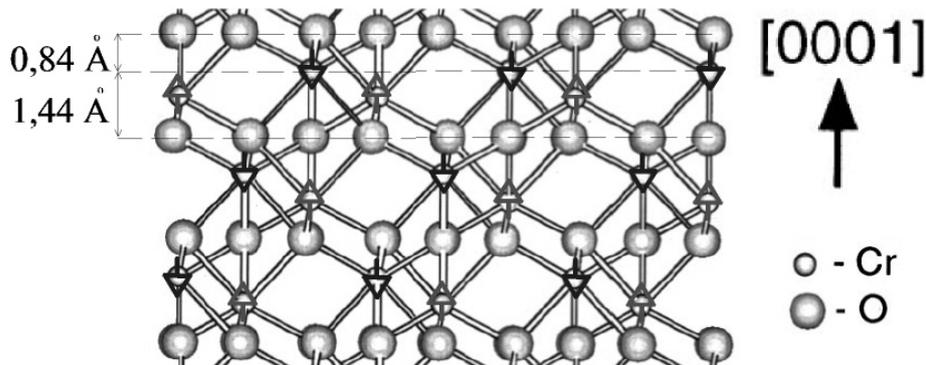


Abbildung 2.13: Struktur eines Cr_2O_3 -Kristalls. Die c -Achse (hexagonale Notation $[0001]$) ist durch einen Pfeil markiert [Bro98, Cha00b].

äußeren elektrischen Feld je nach Ausrichtung ihrer Spins in die unterschiedlich starken Kristallfelder der Liganden hineingedrückt werden (Abb. 2.13) [O'D70]. Im Grunde genommen ist dies ein mikroskopisches Äquivalent zu einer IR-symmetrischen Kristallstruktur (siehe Paragraph 2.1.3). Insgesamt werden die folgenden Parameter im Cr_2O_3 durch das äußere elektrische Feld modifiziert:

Untergitteraustauschkonstante: Die Änderung der Austauschwechselwirkung zwischen den Spins innerhalb eines Untergitters geschieht mit dem entgegengesetzten Vorzeichen zu dieser im anderen Untergitter. Dadurch werden die zeitgemittelten Werte der Untergittermagnetisierung unterschiedlich groß in ihrem Beitrag, und ihre Kompensation wird aufgehoben [Dat61, Rad62]. Mikroskopisch gesehen liegt der Grund in der Änderung der Abstände zwischen den gleichgerichteten Spins. Die AF Kopplung zwischen den Untergittern bleibt dagegen unverändert. Dieser Effekt ist proportional zur parallelen magnetischen Suszeptibilität χ_{\parallel} und zum Mittelwert für die Untergittermagnetisierung, $\alpha_{\perp} \propto \chi_{\parallel} \langle m \rangle$ [Hor67]. Daher ist er stark temperaturabhängig. Die entscheidende Rolle spielt er beim parallelen Effekt im Temperaturintervall zwischen 100 und 300 K, und ist dagegen vernachlässigbar gering bei tiefen Temperaturen und gleich Null bei $T = 0 \text{ K}$. Für den senkrechten Effekt sind die Veränderungen durch das elektrische Feld gleich groß in den beiden Untergittern und tragen deswegen zum Effekt nicht bei.

g -Faktor: Der zweite Term beschreibt die Änderung des g -Faktors, je nachdem welche Orientierung dieser oder der andere Spin hat [Roy63,

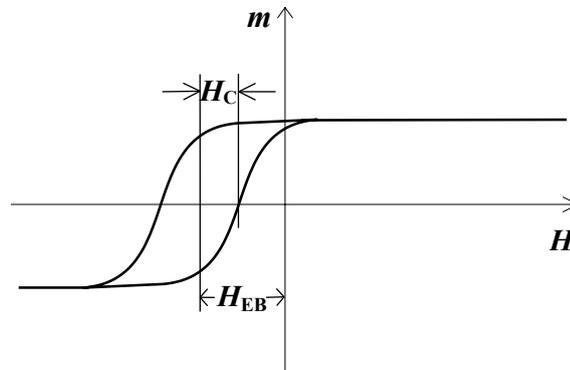


Abbildung 2.14: Definitionen der Koerzitivfeldstärke H_C und des Exchange Bias Feldes H_{EB} .

Ale66]. Dieser Effekt ist praktisch temperaturunabhängig und sorgt für die negative Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen, $\alpha_{\parallel}(T = 0\text{K}) \propto -|\partial g/\partial E|$ [Hor67]. Die ME Nullsuszeptibilität, die beim parallelen Effekt in der Umgebung von ca. 80K auftritt, erklärt sich durch den Wettbewerb zwischen dem Zwei-Ionen-Beitrag (Untergitteraustauschkonstante) und dem besagten Einzelionbeitrag.

Anisotropiekonstante: Der dritte Term beschreibt die Änderung einer Einzelionenanisotropie durch das elektrische Feld [Rad61]. Wie Hornreich und Shtrikman gezeigt haben [Hor67], verschwindet er bei der Beschreibung des parallelen Effekts. Beim senkrechten Effekt ist er dagegen die einzige Ursache. Der Effekt ist proportional zur senkrechten magnetischen Suszeptibilität und zum Mittelwert der Untergittermagnetisierung, $\alpha_{\perp} \propto \chi_{\perp} \langle m \rangle$ [Hor67].

2.2 Exchange Bias-Effekt

2.2.1 Phänomenologie und Meiklejohn-Bean-Formel.

Der Exchange Bias (EB) Effekt besteht in einer Verschiebung der FM Hystereseschleife entlang der Feldachse [Mei56, Mei57, Mei62], (Abb.2.14). In vielen Fällen wird der EB-Effekt von einer Vergrößerung der Koerzitivfeldstärke H_C , die dann als halbe Breite der Hysteresenkurve definiert wird, begleitet [Nog99b]. Typischerweise handelt es sich bei einem EB-System um

2. Theoretische Grundlagen

einen Ferromagneten, der an einen Antiferromagneten grenzt, wobei die entsprechende Curie-Temperatur größer als die Néel-Temperatur ist. Für das Auftreten des Effektes ist außerdem erforderlich, dass an das gesamte System während des Abkühlens unter die Néel-Temperatur des Antiferromagnets ein magnetisches Feld, das sog. Einfrierfeld, angelegt wird. Dieses dient dazu, den Antiferromagneten über die Kopplung zum Ferromagneten in einen durch das Magnetfeld bestimmten Zustand einfrieren zu lassen.

Seinen Ursprung hat der Exchange Bias Effekt in der Austauschkopplung zwischen den FM und AF Spins in der Nähe der Grenzfläche. Unter Annahme einer relativ hohen Anisotropie im Antiferromagneten ändert sich dessen Spinstruktur bei einer Variation des äußeren Magnetfelds kaum. Ist die FM Anisotropie dagegen vernachlässigbar, folgen die FM Spins dem Feld. Im Rahmen einer Vorstellung von kohärent rotierenden FM Spins kann man die Energieflächendichte der Grenzflächenkopplung $\Delta\sigma$ in Form einer Zeeman-Energie, die von einem inneren Exchange Bias Feld \mathbf{H}_{EB} herrührt, darstellen:

$$\Delta\sigma = JS_{\text{AF}}S_{\text{FM}} \cos\theta = -\mu_0 H_{\text{EB}} M_{\text{FM}} t_{\text{FM}} \quad (2.36)$$

Hierbei sind \mathbf{S}_{FM} und \mathbf{S}_{AF} die FM bzw. AF Grenzflächenmomente, \mathbf{M}_{FM} und t_{FM} sind die Sättigungsmagnetisierung bzw. die Schichtdicke des Ferromagnets. J ist die effektive Kopplungskonstante, und θ beschreibt den Winkel zwischen \mathbf{S}_{AF} und \mathbf{S}_{FM} . Zu beachten ist außerdem, dass nicht notwendigerweise eine direkte Äquivalenz zwischen der mikroskopischen Austauschwechselwirkung im Sinne des Heisenberg-Modells, $J' \mathbf{s}_i^{\text{AF}} \mathbf{s}_j^{\text{FM}}$, wo J' , \mathbf{s}_i^{AF} und \mathbf{s}_i^{FM} die Austauschkonstante bzw. die AF und FM Grenzspins sind, und dem obigen Ausdruck $JS_{\text{AF}}S_{\text{FM}}$ besteht. Geht man von einer quadratischen Anordnung aller AF Grenzspins aus, gilt z. B. [Mal87]:

$$\Delta\sigma = JS_{\text{AF}}S_{\text{FM}} = \frac{2J'}{a^2} \mathbf{s}^{\text{AF}} \mathbf{s}^{\text{FM}} \quad (2.37)$$

Hier bezeichnet a den entsprechenden Gitterparameter. Die 2 tritt als Vorfaktor auf, weil man die Energiedifferenz zwischen \mathbf{s}^{FM} und $-\mathbf{s}^{\text{FM}}$ betrachten muss.

Aus (2.36) bekommt man die so genannte Meiklejohn-Bean-Formel [Mei57, Mei62]:

$$\mu_0 H_{\text{EB}} = -\frac{\Delta\sigma}{M_{\text{FM}} t_{\text{FM}}} = -\frac{JS_{\text{AF}}S_{\text{FM}} \cos\theta}{M_{\text{FM}} t_{\text{FM}}} \quad (2.38)$$

Die Mehrheit der EB-Systeme weist FM Kopplung mit $J > 0$ auf. In diesem Fall verschiebt sich die Hysteresekurve in eine zum Einfrierfeld entgegengesetzte Richtung, dem Minusvorzeichen in (2.36) entsprechend. Es gibt

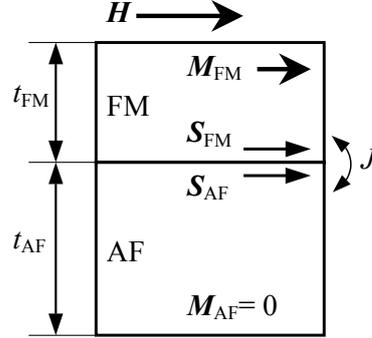


Abbildung 2.15: Ideales Schichtsystem in Meiklejohn-Bean-Näherung

aber auch Systeme, bei denen die Verschiebung in eine zum Einfrierfeld parallele Richtung erfolgt - dieser Effekt wird „positiver Exchange Bias“ genannt [Nog96].

Unter strengeren Annahmen als die oben verwendeten haben Binek *et al.* [Bin01a] einen allgemeineren Ausdruck für die Meiklejohn-Bean-Formel abgeleitet. Unter anderem wurde dabei die Existenz einer endlichen AF Anisotropie, bezeichnet durch die Anisotropiekonstante K_{AF} , einer endlichen AF Schichtdicke t_{AF} , sowie einer unkompenzierten Untergittermagnetisierung M_{AF} zugelassen (Abb. 2.15). Im Limes $M_{AF} \rightarrow 0$ und $\theta \rightarrow 0$ ergibt sich

$$\mu_0 H_{EB} = -\frac{J \mathbf{S}_{AF} \mathbf{S}_{FM}}{M_{FM} t_{FM}} + \frac{J^3 S_{AF}^3 S_{FM}^3}{8 K_{AF}^2 M_{FM} t_{FM} t_{AF}^2}. \quad (2.39)$$

In diesem Fall findet der EB-Effekt erst ab einem gewissen Grenzwert von t_{AF} statt. Bei einer weiteren Steigerung der Dicke t_{AF} in (2.39) verschwindet der zweite Term und die Formel geht in (2.38) über. Unter den Bedingungen $M_{AF} > 0$ und $\theta \neq 0$ rechnet man dagegen aus:

$$\mu_0 H_{EB} = -\frac{J \mathbf{S}_{AF} \mathbf{S}_{FM}}{M_{FM} t_{FM}} + \frac{a}{t_{AF}} + \frac{b}{t_{AF}^2} \quad (2.40)$$

Dabei bezeichnen a und b die entsprechenden Parameter. Mit (2.40) kann die $\mu_0 H_{EB}(t_{AF})$ -Abhängigkeit bei manchen Systemen mit gestörter magnetischer Kompensation im Antiferromagneten relativ gut angepasst werden [Bin01a].

Die Meiklejohn-Bean-Formel (2.38) sieht ein idealisiertes EB-System vor (Abb. 2.15). Daher ist es nicht überraschend, dass eine direkte Berechnung von $\mu_0 H_{EB}$ -Feldern aus den Systemparametern um mehrere, meistens um

2. Theoretische Grundlagen

zwei Größenordnungen höheren Werte als diejenigen aus Experimenten liefert [Nog99b]. Im Sinne eines phänomenologischen Modells können jedoch verschiedene Aspekte des EB-Effekts analysiert werden:

- **Positiver EB:** Eine AF, d.h. negative Kopplung, $J < 0$, an der AF-FM Grenzfläche kann zum positiven EB führen [Nog96]. Wie aus der Formel (2.38) ersichtlich ist, müssen dafür die Grenzflächenmomente \mathbf{S}_{AF} und \mathbf{S}_{FM} parallel zueinander stehen. Das erreicht man, indem ein magnetisches Einfrierfeld während des Kühlvorgangs an den Antiferromagneten so angelegt wird, dass die entsprechende Zeeman-Energie für \mathbf{S}_{AF} größer als die Energie der antiparallelen Kopplung an den Ferromagneten ist. Anderenfalls friert \mathbf{S}_{AF} antiparallel zum \mathbf{S}_{FM} ein, und $\mu_0 H_{\text{EB}}$ bleibt negativ.
- **Senkrechter EB:** Stehen die Grenzflächenmomente \mathbf{S}_{AF} und \mathbf{S}_{FM} vollständig oder mit einer Komponente senkrecht zur Grenzfläche, kann durch das entsprechende Einfrierfeld der so genannte senkrechter EB induziert werden [Bin01b, Maa01]. Im Unterschied zu planaren Systemen geschieht der FM Ummagnetisierungsvorgang im Falle senkrechter Orientierung der Momente ausschließlich über Domänenbildung und -wachstum. Die Formel (2.38) kann trotzdem für die phänomenologische Beschreibung benutzt werden.
- **Dicke des Ferromagneten:** Mit steigender Dicke der FM Schicht, t_{FM} , wird die Kopplung von M_{FM} an das Magnetfeld größer. Dabei kann die Austauschisotropie, d.h. Exchange Bias, mit schwächeren Feldern überwunden werden und $\mu_0 H_{\text{EB}}$ wird kleiner. Aus (2.38) folgt $\mu_0 H_{\text{EB}} \propto 1/t_{\text{FM}}$, was durch zahlreiche Experimente bestätigt wird [Nog99b].
- **Blocking-Temperatur:** Im Allgemeinen sollte der EB-Effekt auftreten, sobald die AF Ordnung vorhanden ist, d.h. bei Temperaturen $T \leq T_{\text{N}}$. Häufig aktiviert sich die Grenzflächenkopplung jedoch erst unterhalb der so genannten Blocking-Temperatur $T_{\text{B}} < T_{\text{N}}$. Zum einen kann es durch das Fehlen einer Energiebarriere infolge der AF Anisotropie $K_{\text{AF}} t_{\text{AF}}$ für die Grenzflächenkopplung $\Delta\sigma$ (siehe (2.36)) erklärt werden [Mei62]: $K_{\text{AF}} t_{\text{AF}} < \Delta\sigma$ für $T_{\text{B}} < T \leq T_{\text{N}}$. Zum anderen kann die lokale Ordnungstemperatur für die AF Grenzflächenspins wegen verschiedener Grenzflächendefekte auf einen neuen Wert unterhalb von T_{N} sinken [Nog99b].
- **Training-Effekt:** Unter dem Training-Effekt versteht man die Abnahme der EB-Verschiebung $\mu_0 H_{\text{EB}}$ beim wiederholten Ummagnetisierungsvorgang des Ferromagnets bei manchen EB-Systemen. Dieser

Effekt ist durch die asymptotische Annäherung der AF Grenzflächenspinordnung an ihren Gleichgewichtszustand bedingt. Dabei nimmt das AF Grenzflächenmoment \mathbf{S}_{AF} ab und strebt seinen Minimumwert an [Hoc02, Bin04].

- **Gegenseitige Ausrichtung von \mathbf{S}_{AF} und \mathbf{S}_{FM} :** In den meisten Fällen zeigen die EB-Systeme mit kollinear ausgerichteten \mathbf{S}_{AF} und \mathbf{S}_{FM} die größte Verschiebung, während im Falle senkrechter Ausrichtung kein oder ein sehr geringer Effekt erscheint [Nog99a, Nog99b].
- **Koerzitivfeldstärke:** Da die AF Anisotropieenergie $K_{\text{AF}}t_{\text{AF}}$ in der Realität endlich ist, folgen die AF Grenzflächenspins ebenfalls dem Hysteresenverlauf des gekoppelten Ferromagneten, auch wenn die Bedingung $K_{\text{AF}}t_{\text{AF}} < \Delta\sigma$ nicht erfüllt ist, d.h. bei $T < T_{\text{B}} \leq T_{\text{N}}$. Die damit verbundenen Energieverluste spiegeln sich in erhöhten Werten der FM Koerzitivfeldstärke wieder. Je mehr sich die Temperatur von kleineren Werten her T_{B} nähert, desto mehr nimmt die AF Anisotropie ab und desto größer wird der AF Beitrag zur Breite der FM Hystereseschleifen. Beim Überschreiten von T_{B} bzw. T_{N} beginnt der Anteil von mitrotierenden AF Spins kontinuierlich zu sinken bzw. beginnt die AF Fernordnung in immer kleinere Cluster zu zerfallen, so dass der AF Beitrag zu H_{C} sinkt. In der $H_{\text{C}}(T)$ - Abhängigkeit zeigt sich demnach ein Peak bei T_{B} . Zu beachten ist jedoch, dass es zahlreiche Ausnahmen oder Abweichungen von solchem Verhalten gibt [Nog99b, vdZ00, Ali03].
- **Rauigkeit:** Aus der Sicht des Meiklejohn-Bean-Modells wird der Wert von \mathbf{S}_{AF} und damit der von H_{EB} durch die Grenzflächenrauigkeit gemindert. Vor allem, wenn die ausgewählte AF Grenzfläche im Idealfall ein unkompenziertes magnetisches Moment besitzt. Es gibt viele EB-Systeme, die diese These bestätigen. Allerdings findet die umgekehrte Tendenz bei anderen Systemen ebenfalls statt. Als eine Erklärung für diese Fälle bietet sich die Ansicht, dass eine ideal glatte Grenzfläche bei solchen Systemen keine stabile Überschussmagnetisierung \mathbf{S}_{AF} haben kann, so dass erst die Rauigkeit die dafür notwendigen Bedingungen schafft. Die erweiterten EB-Modelle können die Rolle der Rauigkeit anders bewerten [Nog99b].
- **Kompenzierte Grenzflächen:** Eine AF Grenzfläche, die im Idealfall die Bedingung $\mathbf{S}_{\text{AF}} = 0$ erfüllt, wird als kompenziert bezeichnet. Nach der Meiklejohn-Bean-Formel (2.38) müsse man dann $H_{\text{EB}} = 0$ erwarten. Die Experimente zeigen jedoch das Gegenteil davon. Im Rahmen der phänomenologischen Betrachtung, die hier angewendet wird, sollte man

2. Theoretische Grundlagen

daher das direkte Projizieren der AF Struktur auf die Grenzfläche als ungültig ausschließen. Vielmehr müssen verschiedene Faktoren wie die Grenzflächendefekte, Rauigkeit und AF Domänen bei der Bestimmung von \mathbf{S}_{AF} mitberücksichtigt werden [Nog99b].

- **AF Domänen:** Normalerweise sollte die Bildung eines Multidomänenzustandes, der bis an die Grenzfläche reicht, für eine Minderung von \mathbf{S}_{AF} sorgen. In der Realität besitzen AF Domänen unkompenzierte Magnetisierung und können über die Domänenwände Magnetisierungsenergie speichern. All das kann für den EB-Effekt entscheidend sein (siehe 2.2.2).
- **Unkompenzierte \mathbf{S}_{AF} :** Experimentelle Ergebnisse der letzten Jahre [Ohl03, Ohl06, Are06, Fit07, Gru08, Bru08] haben die Existenz von zwei Arten unkompenzierter AF Grenzflächenmomente gezeigt: Unter allen an den Ferromagneten gekoppelten Spins befinden sich etwa 95%, die dem Verlauf der FM Hysterese folgen, und 5%, die in der Grenzfläche fest verankert, auch als gepinnt bezeichnet sind. Diese restlichen 1 – 5% sorgen für den eigentlichen EB-Effekt, während die anderen lediglich zur Vergrößerung der FM Koerzitivfeldstärke beitragen. Ausgehend vom Schema der Meklejohn-Bean-Formel muss man dann unter \mathbf{S}_{AF} die unkompenzierten verankerten Spins verstehen. Diese liegen vermutlich in den ersten 1-3 Monolagen an der Grenzfläche. Über die Natur der Haftpunkte für solche Spins fehlt zur Zeit die Information.

2.2.2 Erweiterte Theorien und Modelle

Die meisten von erweiterten Theorien und Modellen befassen sich entweder näher mit dem Ursprung des unkompenzierten AF Grenzflächenmoments \mathbf{S}_{AF} oder mit einigen speziellen EB-Systemen.

- D.Mauri *et. al.* [Mau87]: Ab einem relativ geringen Grenzwert für die Grenzflächenkopplung J wird die EB-Energie aus (2.36) nicht mehr der Austauschenergie, $J\mathbf{S}_{\text{AF}}\mathbf{S}_{\text{FM}}$, gleich angenommen, sondern erreicht ihr Maximum in Form von:

$$-\mu_0 H_{\text{EB}} M_{\text{FM}} t_{\text{FM}} = 2\sqrt{A_{\text{AF}} K_{\text{AF}}} \quad (2.41)$$

Hierbei bezeichnet A_{AF} die AF Austauschsteifheit und K_{AF} die AF Anisotropieenergie. Eine weitere Steigerung wird durch Bildung einer AF Domänenwand parallel zur Grenzfläche vermieden, sobald die FM Magnetisierung gegen die Austauschanisotropie verdreht wird. Die Kopplungsenergie $J\mathbf{S}_{\text{AF}}\mathbf{S}_{\text{FM}}$ wird dann durch die Energie pro Flächeneinheit der AF Domänenwand, $2\sqrt{A_{\text{AF}} K_{\text{AF}}}$, ersetzt. Falls die FM Schicht

genügend dick ist, kann die Bildung einer ähnlichen FM Domänenwand im Ferromagneten berücksichtigt werden [Mal87].

- A.P.Malozemoff [Mal87, Mal88]: Die Idee von Malozemoff ist die Rauigkeit der AF-FM Grenzfläche als treibende Kraft für die Bildung eines AF Multidomänenzustands an der Grenze zum Ferromagneten hervorzuheben. Die entsprechenden AF Domänenwände verlaufen dann senkrecht zur Grenze, und ihre Energie begrenzt die Anzahl der Domänen. Die Bildung von AF Domänen wird durch so genannte Zufallsfelder gefördert, die in diesem Fall durch eine von der Rauigkeit erzeugten Verteilung von Kopplungskonstanten zwischen dem Ferro- und dem Antiferromagneten verursacht wird. Eine entsprechende Theorie eines Ferromagneten in Zufallsfeldern hatten Imry und Ma [Imr75] entwickelt, die von Fishman und Aharoni [Fis79] später auf verdünnte Antiferromagnete im homogenen Magnetfeld erweitert wurde. Unter Annahme eines quadratischen Gitters aus Domänen an der Grenzfläche hatte Malozemoff die durchschnittliche Größe L einer AF Domäne auf $L \approx \pi \sqrt{A_{AF}/K_{AF}}$ abgeschätzt. Die Kopplungsenergie $\Delta\sigma$ wird demnach durch die durchschnittliche Austauschenergie auf der Längenskala L ersetzt: $\Delta\sigma = 2zA_{AF}/\pi L$, wo z die Zahl der nächsten magnetischen Nachbarn im Antiferromagneten ist. Somit entwickelt sich die Formel (2.36) in

$$-\mu_0 H_{EB} M_{FM} t_{FM} = 2zA_{AF}/\pi L = 2z\sqrt{A_{AF}K_{AF}}/\pi^2 \quad (2.42)$$

Die Temperaturabhängigkeit von $H_{EB}(T)$ wird dann durch die von $K_{AF}^{1/2}(T)$ festgelegt. Nach Abschätzungen von Malozemoff [Mal88] bedeutet dies für uniaxiale und kubische Anisotropie $H_{EB} \propto (1 - T/T_N)^{1/2}$ bzw. $H_{EB} \propto (1 - T/T_N)$. Die letzte Abhängigkeit wird an vielen EB-Systemen mit kubischen Antiferromagneten wie z.B. CoO und NiO gemessen [Car92].

- Domänenzustandsmodell [Mil00, Now02, Sch05]:

Im Unterschied zum Modell von Malozemoff geht das Domänenzustandsmodell von einem Multidomänenzustand im gesamten Antiferromagneten aus. Anstatt der Rauigkeit als Ursprung der Zufallsfelder nimmt man die Existenz von im Volumen verteilten nichtmagnetischen Defekten an. Diese Defekte können dann sowohl intrinsisch als auch künstlich eingebaut sein. Jede AF Domäne soll demnach aufgrund ihrer endlichen Größe sowie ihrer Grenzen eine unkompensierte Magnetisierung besitzen. Die Beiträge von allen Domänen dienen sodann zum

2. Theoretische Grundlagen

Aufbau eines unkompenzierten Grenzflächenmoments, \mathbf{S}_{AF} , und sorgen für seine Stabilität während des Ummagnetisierungsvorgangs im Ferromagneten. Im Falle eines Antiferromagnets ohne magnetische Defekte ergibt es keinen EB-Effekt, sondern lediglich eine Verbreiterung der Hysteresekurven. Dieses Modell konnte vor allem bei EB Systemen mit eingebauten magnetischen Defekten wie z.B. $\text{Co}_{1-y}\text{O}/\text{CoO}/\text{Co}$ erfolgreich eingesetzt werden [Mil00].

- Kiwi *et. al.* [Kiw99a, Kiw99b, ML02] Es wird angenommen, dass die AF-Grenzschicht nahe der Néel-Temperatur in einen metastabilen zweidimensionalen Zustand einfriert. Der entsprechende Ordnungsparameter richtet sich dann unter einem gewissen Winkel aus sowohl zum Rest des Antiferromagnets als auch zum Einfrierfeld. Bei anschließenden Messungen der Hysteresekurven drehen sich die FM-Momente in den Atomlagen nicht alle gleichzeitig um, sondern mit einer gewissen Phasenverschiebung, in Abhängigkeit davon, wie weit die entsprechende Atomlage von der Grenzfläche entfernt ist. Somit entsteht eine sogenannte nicht vollständige Domänenwand im Ferromagneten, in der die EB-Energie reversibel gespeichert wird. Das EB-Feld wird durch die folgende Formel beschrieben [ML03]:

$$-\mu_0 H_{\text{EB}} m_{\text{FM}} t_{\text{FM}} = J_{\text{eff}} \langle s \rangle_T s_{\text{FM}} a_{\text{FM}} \quad (2.43)$$

Hierbei bezeichnet J_{eff} die effective Austauschkonstante, m_{FM} das magnetische Moment eines FM Spins s_{FM} , t_{FM} die FM Dicke und a_{FM} den Abstand zwischen den FM Atomebenen senkrecht zur Grenzfläche. $\langle s \rangle_T$ bedeutet den Temperaturmittelwert eines Grenzflächenspins s . Dieser wird mit Hilfe einer Brillouin-Funktion, $B_s(x)$ ausgerechnet. Die effektive Austauschkonstante J_{eff} wird nach der folgenden Formel bestimmt:

$$J_{\text{eff}} = |J_{\text{FM/AF}}| \frac{2 |J_{\text{FM/AF}}| - g_{\text{AF}} \mu_{\text{B}} H_{\text{fr}}}{10 |J_{\text{AF}}| + 2K_{\text{AF}}} \quad (2.44)$$

$J_{\text{FM/AF}}$ ist die Austauschkonstante für die Grenzfläche und somit der einzige unbekannt Parameter bei einem gegebenen EB-System. g_{AF} bezeichnet den AF g -Faktor, K_{AF} die AF Anisotropieenergie und H_{fr} das Einfrierfeld.

Mit diesem Modell konnte der EB-Effekt z.B. beim System Fe/FeF_2 relativ gut beschrieben werden [ML03].

- Stiles und McMichael [Sti99a, Sti99b, Sti01] betrachten ein EB-System, in dem der Antiferromagnet aus Körnern verschiedener Größen und

Anisotropierichtungen besteht. Die Körner haben keine Austauschwechselwirkungen miteinander und sind klein genug, um im einzelnen in einem Eindomänenzustand zu sein. Die AF Domänenwand kann sich nur unvollständig entwickeln. Das magnetische Moment auf der Oberfläche eines einzelnen Korns ist durch statistische Verteilung zwischen den Untergittern bedingt. Man unterscheidet zwischen mehreren Körnergruppen. Zur ersten gehören die Körner, die im Vergleich zur AF Domänenwandenergie relativ stark an den Ferromagneten gekoppelt sind und deren leichte Anisotropieachse unterhalb eines bestimmten kritischen Winkels zum Einfrierfeld steht. Die AF Anordnung dieser Körner verändert sich während eines FM Ummagnetisierungsvorgangs reversibel, deshalb können sie zum EB-Effekt beitragen. Die weitere Gruppe besteht aus Körnern, die ebenfalls eine starke Kopplung zum Ferromagneten aufweisen und ihre leichte Achse außerhalb des kritischen Winkels zum Einfrierfeld stehen haben. Die Ummagnetisierung des gekoppelten Ferromagneten schaltet dann die AF Anordnung in diesen Körnern irreversibel um. Dieser Teil der AF Körner führt zur Verbreiterung von FM Hystereseschleifen, jedoch nicht zum EB-Effekt. Die restlichen, schwach zum Ferromagneten gekoppelten Körner haben kaum Auswirkung auf Ummagnetisierungsverhalten des Ferromagnets. Bei der Betrachtung der Temperaturabhängigkeit des EB-Effekts führt man zusätzlich die Möglichkeit einer durch thermische Fluktuationen verursachten Schaltung der AF Anordnung in jedem einzelnen Korn ein. Dieser Mechanismus sollte für das Auftreten einer Blocking-Temperatur $T_B < T_N$ verantwortlich sein [Sti99b].

2.3 Wachstum von dünnen Oxidschichten

2.3.1 Allgemeine Voraussetzungen

Das Wachstum von dünnen Schichten mit der Methode der molekularen Strahlepitaxie (MBE) geschieht durch das Ausrichten eines oder mehrerer atomarer (oder molekularer) Strahlen unter Ultrahochvakuumbedingungen (UHV) auf ein vorgeheiztes Substrat [Cha00a].

Für die Herstellung von Oxidschichten benötigt man normalerweise eine Quelle mit dem Kationsteil, d.h. mit einem Metall, und eine Sauerstoffquelle. Bei der Sauerstoffquelle besteht die Wahl zwischen Sauerstoff in einer molekularen, O_2 , und in einer atomaren Form, O^{2+} . Außerdem spielen die Zusammensetzung, die Struktur und die Temperatur des Substrats eine wichtige Rolle für das Wachstum des gewünschten Oxids.

2. Theoretische Grundlagen

Die beste Kontrolle über die chemische Zusammensetzung einer dünnen Oxidschicht gelingt, wenn die Geschwindigkeit der Metalloxydation an der Substratoberfläche in einem optimalen Verhältnis zu den Schichtwachstumsraten steht [Cha00a]. In diesem Fall ist das Endergebnis von der Existenz verschiedener Zwischenoxidationszustände unabhängig. Ein gutes Beispiel dafür ist das Wachstum von dünnen α - Fe_2O_3 -Schichten auf Al_2O_3 -Einkristallen. Man liefert die Fe-Ionen aus einer Schmelze an das Substrat, das sich in einer Sauerstoffatmosphäre befindet. Die entsprechende Wachstumskinetik ist durch zwei Reaktionen bedingt:



Die optimalen Bedingungen entstehen, wenn der ankommende Fe^{3+} -Fluss langsamer als die Reaktionsgeschwindigkeit von (2.45) ist. In diesem Fall gelingt es den Fe- und O-Atomen, die Plätze der Gleichgewichtskonfiguration, α - Fe_2O_3 , einzunehmen. Ändert sich diese Proportion zu Gunsten des Fe^{3+} -Flusses, beginnen sich die Oxide mit geringerem Sauerstoffgehalt pro Fe-Atom zu bilden: $\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{Fe}_9\text{O}_{12}$, $\text{FeO} = \text{Fe}_{12}\text{O}_{12}$ und am Ende Fe-Cluster in einer O-Umgebung [Gao97a, Cha00a].

Das Problem mit der Dissoziation (2.45) besteht nicht, wenn man den atomaren Sauerstoff während des Wachstums direkt am Substrat produziert, z. B. mit Hilfe von Plasmageneratoren [Gao97b, Gao97a]. Als einziger Steuerparameter bleibt dann der Fluss von Metallionen, der viel einfacher zu kontrollieren ist, übrig (Abb. 2.16). Ansonsten muss der O_2 -Druck je nach dem gewünschten Oxid den Anforderungen an die Reaktionskinetik angepasst werden.

Unter Epitaxie versteht man einen Kristallisierungsvorgang, bei dem die Atome aus der Gasphase auf dem Substrat kondensieren und eine einkristalline Schicht bilden. Daher sind die kristallographische Symmetrie des Substrats und die Substratgitterkonstante in der Schichtebene für das epitaktische Wachstum enorm wichtig. Der relative Unterschied f der planaren Gitterkonstanten („Mismatch“) des Schichtmaterials und des Substrats wird definiert als [Cha00a]

$$f = \frac{\Delta a}{a} = \frac{a_{\text{Schicht}} - a_{\text{Substrat}}}{a_{\text{Substrat}}} \quad (2.47)$$

Im Idealfall sollte f gleich Null sein, um mechanische Spannungen in der wachsenden Schicht so klein wie möglich zu halten. Negativer f bedeutet eine Dehnungsspannung in der wachsenden Schicht. Der Fall $f > 0$ entspricht einer Kompression.

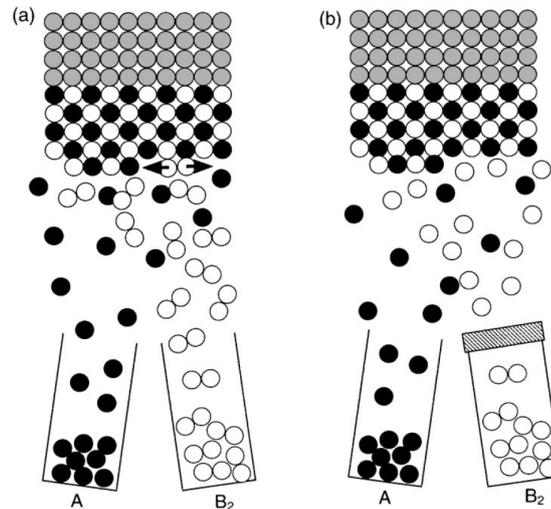


Abbildung 2.16: MBE Wachstum für den Prozess $2A + B_2 \rightarrow 2AB$ ohne (a) und mit (b) einer Einheit für Zerteilen von B_2 [Cha00a].

Mit wachsender Schichtdicke steigt die mechanische Spannung und resultiert anschließend in einer Versetzungsbildung, oder in der Bildung von Schichtgittern, die dem Substrat gegenüber verdreht sind, sowie in der Schichtverbiegung und im Wechsel des Wachstumsregimes [Cha00a].

Auch die chemischen und physikalischen Oberflächeneigenschaften des Substrats spielen eine Rolle. Zu hohe Wachstums- oder Temperaturtemperaturen können zur Interdiffusion an der Grenzfläche führen, falls die dadurch entstehenden Mischungen thermodynamisch stabil sind. Ebenfalls kann das Substratmaterial auf Kosten der Oxidschicht selbst oxidieren, wenn die Bildungsenergien für diese Oxidation günstiger sind. In diesem Zusammenhang sind die Edelmetalle wie Ag, Au und Pt als Substratmaterialien von Vorteil [Cha00a].

Die Wahl zwischen einem Oxid- und einem Metallsubstrat wird durch verschiedene Faktoren wie beste Symmetrie- oder Gitteranpassung an die Schicht, sowie die Oberflächeneigenschaften beeinflusst. Grundsätzlich wird von Oxidsubstraten erwartet, dass sie im Gegensatz zu Metallen einen sehr ähnlichen elektrostatischen Untergrund für die wachsende Oxidschicht anbieten. Bei sehr kleinen Schichtdicken kann dieser Umstand eine wichtige Rolle spielen, wenn es sich um die Abweichung der Schichteigenschaften von diesen im Kristall handelt [Jen99, Cha00a].

2. Theoretische Grundlagen

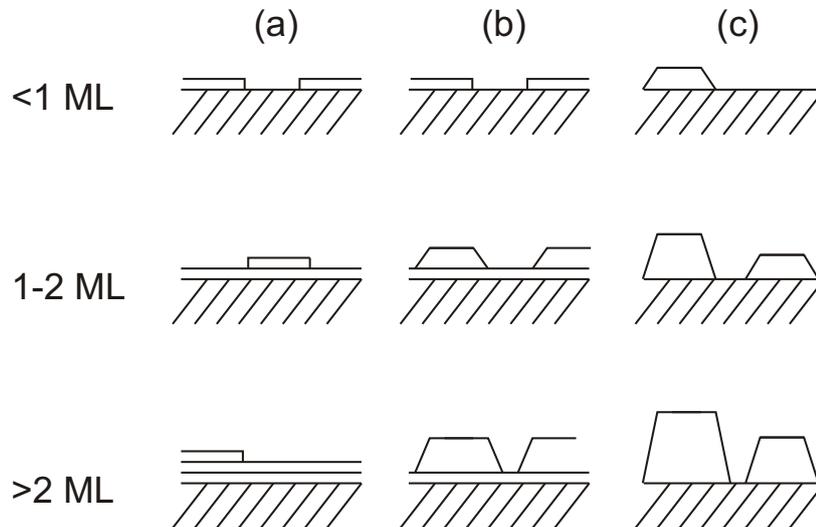


Abbildung 2.17: Schematische Darstellung der verschiedenen Wachstumsmoden: (a) Schichtwachstum (Frank-van der Merwe), (b) Stranski-Krastanov-Wachstum, (c) Insel-Wachstum (Volmer-Weber). ML steht für die Bedeckung in Monoschichten [Bau58].

2.3.2 Wachstumsmoden

In der Abhängigkeit davon, zu welchen Gunsten das Verhältnis zwischen der Interatomarenwechselwirkung an der Substrat-Schicht-Grenze und dieser innerhalb der Schicht steht, ergeben sich drei Wachstumsmoden. Ist die Substrat-Schicht-Kopplung die größte unter den beiden, findet das so genannte Frank-van der Merwe-Wachstum, auch Schichtwachstum genannt, statt. Im umgekehrten Fall befindet sich das System in der Volmer-Weber- oder Insel-Wachstumsmode. Sind die beiden erwähnten Energien ungefähr gleich groß, handelt es sich um ein Stranski-Krastanov-Wachstum. Dabei wachsen zunächst wie beim Schichtwachstum eine, manchmal mehrere Schichten übereinander, danach beginnen sich jedoch dreidimensionale Inseln zu entwickeln, wie bei der Volmer-Weber-Mode (Abb. 2.17) [Cha00a].

Unter Annahme eines Gleichgewichts zwischen den Schichtkomponenten in der Gasphase und den auf der Schichtoberfläche haben Bauer und van der Merwe eine thermodynamische Bedingung für das Schichtwachstum abgeleitet [Bau86]:

$$\gamma_{\text{Schicht}} + \gamma_{\text{Grenzfläche}} \leq \gamma_{\text{Substrat}} \quad (2.48)$$

Hierbei bezeichnen γ_{Schicht} und γ_{Substrat} die freien Oberflächenenergien der

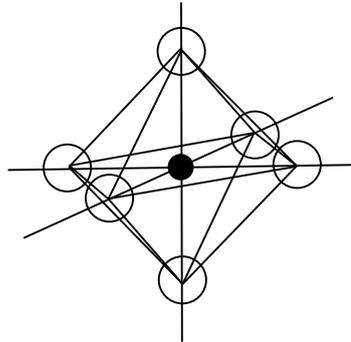


Abbildung 2.18: Die strukturelle Basiseinheit in der Form eines MO_6 -Oktaeders [Tsu00].

Schicht bzw. des Substrats. Die freie Energie der Grenzfläche ist $\gamma_{\text{Grenzfläche}}$. Diese hängt von den chemischen Verbindungen zwischen den Materialien der Schicht und der Substrats, sowie von den mechanischen Spannungen in dieser Ebene ab. Mit steigender Schichtdicke gilt die Bedingung (2.48) immer noch, allerdings muss man dann unter dem Substrat die unter der Grenzfläche liegende Schicht verstehen. Dabei wird die Energie $\gamma_{\text{Grenzfläche}}$ aufgrund der steigenden Spannung immer größer, so dass das Schichtwachstum am Anfang ab einer bestimmten Dicke in die Stranski-Krastanov-Mode übergehen kann. Ist die Energie γ_{Schicht} den beiden anderen von Anfang an deutlich überlegen, findet das Volmer-Weber-Wachstum statt. Als weitere Faktoren, die die Einstellung einer Wachstumsmode beeinflussen, sind Substratmorphologie und -beschaffenheit, sowie die Oberflächenbeweglichkeit der Atome zu nennen [Cha00a].

2.4 Elektronische Struktur in Oxiden

2.4.1 Magnetische Isolatoren

Die elektronischen Festkörpereigenschaften, wie zum Beispiel die elektrische Leitfähigkeit oder die magnetische Suszeptibilität, werden über die elektronische Struktur definiert.

Die Basisstruktureinheit eines Übergangsmetalloxids besteht entweder aus einem MO_6 -Oktaeder oder aus einem MO_4 -Tetraeder. Da der erste Fall für das Cr_2O_3 zutreffend ist, wird hier nur dieser weiter beschrieben (Abb. 2.18).

Die molekularen Orbitale formieren sich durch einen Überlapp von me-

2. Theoretische Grundlagen

tallischen d-Orbitalen mit 2p-Orbitalen des Sauerstoffs. Unter der Näherung negativer Punktladungen an Stelle von Sauerstoffionen können erste Rechnungen durchgeführt werden.

Die Wellenfunktionen von fünf d-Orbitalen, ϕ_{322} , ϕ_{321} , ϕ_{320} , $\phi_{32\bar{1}}$ und $\phi_{32\bar{2}}$, beschreiben bei einem freien Atom einen fünffach entarteten Zustand und haben die Form

$$\phi_{32m} = R_{32}\Theta_{2m}(\theta)\Phi_m(\phi) \quad (2.49)$$

Hier bezeichnen r , θ und ϕ die polaren Koordinaten des zentralen d-Elektrons, m ist die magnetische Quantenzahl. Die Teilfunktionen $\Theta_{2m}(\theta)$ und $\Phi_m(\phi)$ werden beschrieben durch [Tsu00]:

$$\begin{aligned} \Theta_{20}(\theta) &= \frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{2}}(3\cos^2\theta - 1) \\ \Theta_{2\pm 1}(\theta) &= \mp \frac{\sqrt{15}}{2}\sin\theta\cos\theta \\ \Theta_{2\pm 2}(\theta) &= \frac{\sqrt{15}}{4}\sin^2\theta \end{aligned} \quad (2.50)$$

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\phi} \quad (2.51)$$

$R_{32}(r)$ ist die radiale Funktion. Im elektrischen Ligandenpotential $V(\mathbf{r})$ transformieren sich die 3d-Orbitale so, dass die fünffache Entartung aufgehoben wird. Es bilden sich zwei Gruppen davon: Die dreifachentarteten $d\epsilon$ -Orbitale mit der Energie $E_{t_{2g}}$ und die zweifachentarteten $d\gamma$ -Orbitale mit der Energie E_{e_g} . Diese können als lineare Kombinationen von (2.49) gebildet werden [Tsu00]:

$$d\epsilon \begin{cases} d_{xy} &= \sqrt{\frac{15}{4\pi}}\frac{R_{32}(r)}{r^2}xy = -\frac{i}{\sqrt{2}}(\phi_{322} - \phi_{32\bar{2}}) \\ d_{yz} &= \sqrt{\frac{15}{4\pi}}\frac{R_{32}(r)}{r^2}yz = \frac{i}{\sqrt{2}}(\phi_{321} + \phi_{32\bar{1}}) \\ d_{zx} &= \sqrt{\frac{15}{4\pi}}\frac{R_{32}(r)}{r^2}zx = -\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{321} - \phi_{32\bar{1}}) \end{cases} \quad (2.52)$$

$$d\gamma \begin{cases} d_{x^2-y^2} &= \sqrt{\frac{15}{16\pi}}\frac{R_{32}(r)}{r^2}(x^2 - y^2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_{322} + \phi_{32\bar{2}}) \\ d_{3z^2-r^2} &= \sqrt{\frac{5}{16\pi}}\frac{R_{32}(r)}{r^2}(3z^2 - r^2) = \phi_{320} \end{cases} \quad (2.53)$$

In einem oktaedrischen Ligandenfeld orientieren sich die $d\gamma$ -Orbitale in Richtung negativer Ionen, während sich die $d\epsilon$ -Orbitale zwischen den Sauerstoffionen positionieren (Abb. 2.19). Daher liegen die Niveaus für $E_{t_{2g}}$ tiefer als die für E_{e_g} . Zu bemerken ist außerdem, dass in der Theorie der Molekularorbitale E_g und T_{2g} die entsprechenden Symmetrien der Ladungsverteilungen bezeichnen.

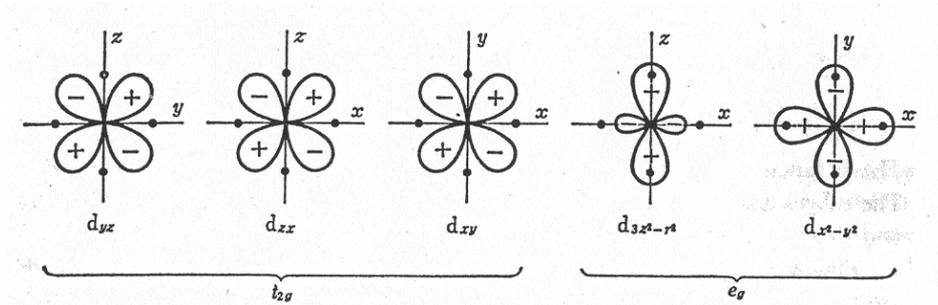


Abbildung 2.19: Schematische Darstellung von $d\epsilon(T_{2g})$ - und $d\gamma(E_g)$ -Orbitalen. Anionen sind mit kleinen gefüllten Kreisen bezeichnet [Tsu00].

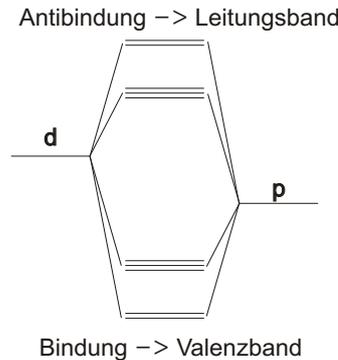


Abbildung 2.20: Bildung von Bindungs- und Antibindungsorbitalen in einem MO_6 -Oktaeder [Tsu77, Che97, Tsu00].

In der Realität sind die Sauerstoffionen näher an den d-Orbitalen, als die Näherung der Punktladungen zulassen kann. Es kommt also zum Überlapp zwischen den p-Orbitalen von 6 O-Ionen in den Oktaederecken und den d-Orbitalen des Metallions. Genauso wie beim Metallion teilen sich die O-Orbitale in zwei Gruppen auf, je nach ihren Raumverteilungssymmetrien, E_g oder T_{2g} . Bindungen bilden sich zwischen den M- und den O-Orbitalen der gleichen Symmetrie. Es entstehen die oberen Antibindungs- und die unteren Bindungsorbitale (Abb. 2.20). Normalerweise liegen die O_{2p} -Niveaus niedriger als die von M_{3d} , deswegen bestehen die Bindungs- bzw. Antibindungsorbitale meistens aus O_{2p} - bzw. aus M_{3d} -Zuständen. Das Leitungs- bzw. das Valenzband ist daher in der Mehrzahl der Oxide ein d- bzw. ein p-Band.

Normalerweise wird die Bandstruktur für viele Oxide unter der Näherung der starken Verbindungen („tight binding“ oder „LCAO“) berechnet.

2. Theoretische Grundlagen

Die Wellenfunktion eines Elektrons $\psi_{k,l,m}(\mathbf{r})$ mit einem Wellenvektor \mathbf{k} wird dabei durch eine lineare Kombination aus den Funktionen $\phi_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j - \mathbf{d}_l)$ für das Atomelektron am Ort $\mathbf{R}_j + \mathbf{d}_l$ mit dem entsprechenden Phasenfaktor $\exp(i\mathbf{k}(\mathbf{R}_j + \mathbf{d}_l))$ dargestellt. Der Vektor \mathbf{R}_j beschreibt die j -te Einheitszelle und \mathbf{d}_l das l -te Atom in dieser Zelle. Die Lösungen sind die Bloch-Funktionen. Den Rechnungen zu Folge sollten dann die magnetischen Isolatoren wie z.B. NiO oder MnO ein halbgefülltes Leitungsband haben und daher metallisch sein.

In der obigen Betrachtung der Bandstruktur werden verschiedene Wechselwirkungen außer Acht gelassen. Werden diese größer als die Bandbreite, liefert die LCAO-Näherung falsche Ergebnisse. Zu den wichtigsten Ursachen davon zählt man nichtperiodische Potentiale, Elektron-Phonon- und Elektron-Elektron-Wechselwirkungen [Tsu00].

Die letzteren treten in Form der so genannten Elektronenkorrelationen auf und sorgen dafür, dass sich das Energiespektrum je nach der aktuellen Besetzung der Elektronenzustände ändert. Dies kann für die Transportphänomene eine entscheidende Rolle spielen.

Die Elektron-Phonon-Wechselwirkungen haben mit den Oszillationen der Ionen um ihre Gleichgewichtspositionen zu tun. Die damit verbundenen Änderungen von Elektronenzuständen geschehen mit einer gewissen Verzögerung, vor allem wegen der Wechselwirkung der Elektronenzustände miteinander über die Gitteroszillationen, d.h. mit und über die Phononen. Unter anderem sorgen die Elektron-Phonon-Wechselwirkungen für eine erhöhte effektive Masse eines Elektrons. Dieser Zustand eines von Gitterdeformationen umgebenen Elektrons wird als ein Polaron bezeichnet.

Im Falle einer gestörten Periodik des Gitterpotentials können sich lokalisierte Zustände ab einem bestimmten Wert der Störung entwickeln und die Mobilität von Elektronen stark einschränken. Wie von Mott gezeigt wurde [Mot74], wird die Bildung von lokalisierten Zuständen vor allem an den obersten und untersten Rändern eines Bands begünstigt. Die Nichtperiodizität kann sowohl von statischer als auch von dynamischer Natur sein, wenn das Potential, in dem sich das Elektron befindet, zeitlich und räumlich variiert [Tsu00].

Um die Elektronenkorrelationen bei einer Bandstrukturrechnung zu berücksichtigen, wurde das Hubbard-Modell entwickelt [Hub63, Hub64a]. Neben der kinetischen Elektronenergie in Form eines Transferintegrals t wird dabei eine Energie U eingeführt, die die Coulomb'schen repulsiven Kräfte zwischen den Elektronen beschreibt. Erreicht die kinetische Energie t von frei beweglichen Elektronen ihr Minimum, dann erhöht sich gleichzeitig die Abstoßenergie U . Und umgekehrt: weisen die lokalisierten Zustände das Minimum der Energie U auf, besitzen sie höhere kinetische Energie t . Durch den Wettbewerb da-

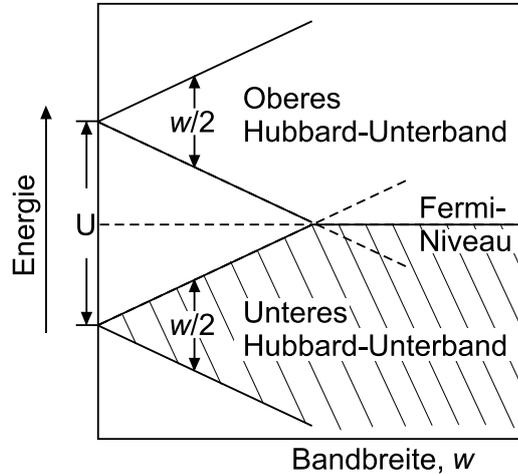


Abbildung 2.21: Die Hubbard-Unterbänder [Cox92].

zwischen wird entschieden, ob das Oxid ein Metall bzw. ein Isolator, wie z.B. bei $t \gg U$ bzw. $t \ll U$ realisiert wird.

Für die magnetischen 3d-Oxide wird dieses Schema unter dem Namen Mott-Hubbard-Modell zusammengefasst [Mot49, Hub63, Hub64a, Hub64b]. Demnach wird der Ladungsaustausch zwischen den Gitterpositionen A und B , die mit Übergangsmetallionen besetzt sind,



unterdrückt, weil die dafür notwendige Energie in einem 3d-Band um die d-d-Coulomb- und Austauschenergie U erhöht wird. Das heißt, trotz des halbgefüllten Leitungsbandes entsteht dort eine Bandlücke $E_g \propto U$, falls die Energie U größer als Breite des 3d-Bands w ist, $U > w$, (Abb. 2.21). Das entsprechende Oxid wird dann als ein Mott-Hubbard-Isolator bezeichnet. In einer anderen Sichtweise wird ein magnetischer Isolator als eine Ansammlung von lokalisierten Zuständen für ungepaarte Elektronen, die dabei die Rolle von Verunreinigungen wie bei den konventionellen Isolatoren spielen, beschrieben [Cox92].

Eine umfassende Ergänzung der Mott-Hubbard-Theorie wurde durch Zaanen et al. [Zaa85] geleistet. Sie wiesen erstmals auf die Möglichkeit des Ladungstransfers hin, der zwischen den 2p-Liganden- und dem d-Band stattfinden kann:



Hierbei bezeichnet \underline{L} ein Loch im Anionenvalenzband. Die dafür benötigte Energie ist Δ , außerdem spielt die Breite des anionischen Valenzbands W

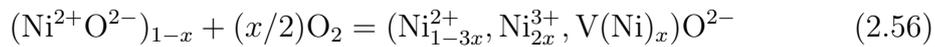
2. Theoretische Grundlagen

zusätzlich zu w eine Rolle. Insgesamt können die meisten 3d-Oxide in die folgenden Gruppen aufgeteilt werden [Zaa85]:

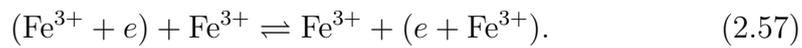
- (a) **Mott-Hubbard-Isolator:** Wenn $w < U < \Delta$ gilt, wird die Bandlücke durch U definiert, $E_g \propto U$. Beispiele sind Cr_2O_3 und die Tieftemperaturphasen von V_2O_3 und Ti_2O_3 [Zaa85].
- (b) **Ladungstransfer-Isolator:** Unter der Bedingung $W/2 < \Delta < U$ geschieht der Ladungstransport über den Transfer (2.55) und nicht über (2.54), so dass $E_g \propto \Delta$. Beispiele sind NiO , CoO und FeO [Lee91].
- (c) **d-Band-Metall:** Zu dieser Gruppe gehören Oxide, bei denen gilt $U < w$. Beispiele sind CrO_2 und die Hochtemperaturphasen von V_2O_3 und Ti_2O_3 [Zaa85].
- (d) **p-Typ-Metall:** Im Falle von $\Delta < W/2$ sind die Übergangsmetallverbindungen wie z.B. CuS , CuSe und NiSe metallisch [Zaa85].

2.4.2 Mechanismen der elektronischen Leitfähigkeit

Das Tempern von NiO -Kristallen in einer O_2 -Atmosphäre resultiert in einer Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit [Tsu00]. Dieser Umstand erklärt sich durch die Einbindung von Ni^{3+} -Defekten in die stöchiometrische Ni^{2+} -Anordnung:



Eine Ni-Fehlstelle ist mit $\text{V}(\text{Ni})$ bezeichnet. Das Eindringen von Defekten beginnt an der Probenoberfläche oder an Korngrenzen. Polykristalline Materialien haben daher höhere Fehlstellenkonzentrationen als einkristalline. Zustände mit gemischten Valenzen können außerdem intrinsisch sein, wie z.B. beim Ferrit Fe_3O_4 . In den beiden Fällen begünstigen die gemischten Valenzen das Hüpfen eines Elektrons („hopping“) nach einer thermischen Anregung von einem lokalisierten Zustand in den anderen gemäß der Beziehung



Im Gleichgewicht ist die Hopping-Wahrscheinlichkeit in alle Richtungen gleich. Ein äußeres elektrisches Feld verändert diese zu Gunsten einer Elektronenbewegung entlang des Feldes. Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit σ lässt sich mit einer Arrhenius-Gleichung beschreiben [Ver47],

$$\sigma = A_0 \exp(-E_a/k_B T), \quad (2.58)$$

wobei E_a die Aktivierungsenergie, d.h. die Höhe der Potentialbarriere zwischen den lokalisierten Zuständen ist.

Das Hopping der Elektronen in einem magnetischen Isolator geschieht ebenfalls über das Gesetz (2.58). Diese so genannte Bandleitfähigkeit hat allerdings mit viel höheren Aktivierungsenergien zu tun und ist daher von der Leitfähigkeit über Sauerstoffleerstellen und Verunreinigungen überlagert [Cox92].

Mit steigender Defektdichte im Material verringern sich die Distanzen, die das Elektron bei einem Sprung zu überwinden hat. Das Elektron kann dann über größeren Reichweiten als zuvor springen und die Arrhenius-Gleichung (2.58) wird nicht mehr erfüllt [Cox92]. Dieser Mechanismus wird als „Variable Range Hopping“, Hüpfen mit variierender Reichweite, genannt. Die Temperaturabhängigkeit nimmt in diesem Fall die Mott'sche Form an [Mot74]:

$$\sigma = Ae^{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}} \quad (2.59)$$

Die A und T_0 sind Konstanten. Mit weiterer Zunahme der Defektdichte im Isolator beginnen die Wellenfunktionen der Defektzustände sich zu überlappen. Der Übergang zur metallischen Leitfähigkeit findet allerdings vorerst nicht statt [Mot79]. Der Grund dafür ist das Auftreten der so genannten Anderson-Lokalisation. Dabei bleibt der Transport (2.59) über die lokalisierten Zustände trotzdem erhalten, solange eine kritische Grenze nicht überschritten ist.

Probenherstellung und -charakterisierung

3.1 Molekularstrahl-Epitaxie

Eine wichtige Methode zur Herstellung dünner Schichten ist die Molekularstrahl - Epitaxie („Molecular Beam Epitaxy“, MBE). Das Verfahren besteht in der Abscheidung von Atomen oder Molekülen aus der Gasphase auf ein Substrat, wobei die Transformation von festen Materialkomponenten in den Gaszustand durch Verdampfen entweder in einem elektrisch beheizten Tiegel (Knudsen-Zelle) oder durch Aufprall von beschleunigten Elektronen (Elektronenstrahl-Verdampfer, „e-gun“) realisiert wird. Der Wachstumsprozess geschieht unter Ultrahochvakuumbedingungen. Dabei muss die mittlere Stoßlänge eines Atoms vergleichbar mit oder größer als die Dimensionen der Vakuumkammer sein. Der Fluss von verdampften Atomen oder Molekülen bleibt dann auf dem Weg von der Quelle bis zum Substrat auf der gesamten Strecke geradlinig, so dass die Bezeichnung Molekularstrahl gerechtfertigt wird. Abschätzungen zu Folge reicht dafür in den meisten Fällen schon ein Restdruck von $10^{-4} - 10^{-3}$ mbar aus [Ehr01]. Der andere, wichtigere Grund für die Ultrahochvakuumbedingungen besteht in der Verlängerung von Bedeckungszeiten für Restgasatome, damit das Schichtwachstum bei relativ geringen Raten geschehen darf, ohne dass die wachsende Schicht durch Fremdatome verunreinigt wird. Hierfür ist normalerweise der Restdruck von $10^{-10} - 10^{-9}$ mbar nötig [Ehr01]. Im Falle von Oxiden wird außerdem eine verdünnte Atmosphäre aus hochreinem Sauerstoffgas während der Herstellungsprozedur kontrolliert bereitgestellt.

In der MBE-Kammer, die in dieser Arbeit verwendet wurde, sind vier Verdampferquellen in einem Bodenflansch eingebaut. Für das gezielte Be-

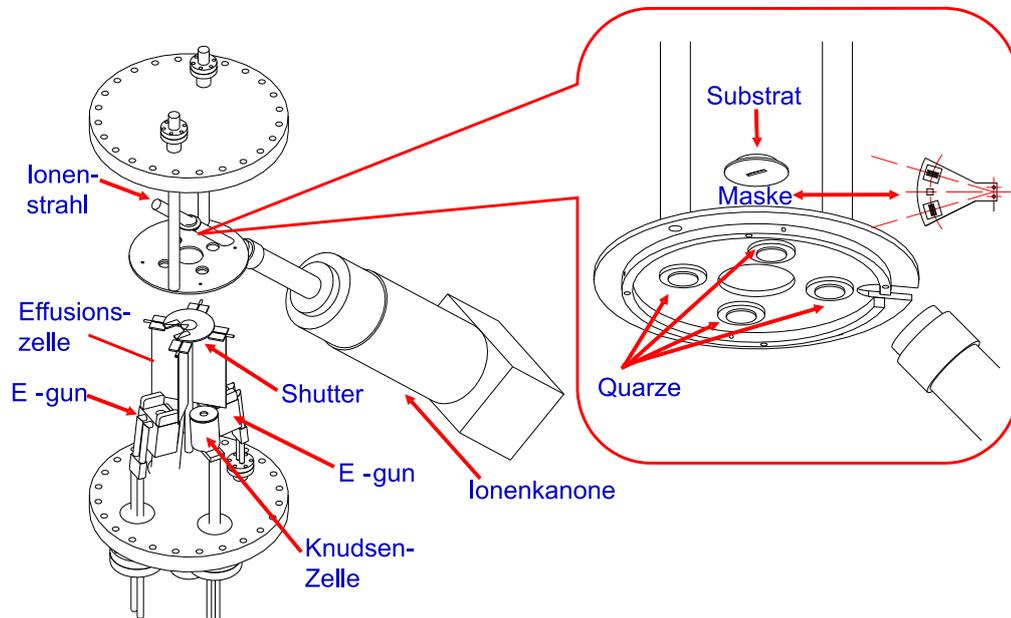


Abbildung 3.1: Komponenten der MBE-Kammer [Ade07].

dampfen eines Substrats sind diese auf einen ausgesuchten Zentralpunkt ausgerichtet (Abb. 3.1). Zwei Knudsen-Zellen und zwei E-guns sind voneinander durch vier Metallbleche in Form eines Kreuzes abgeschirmt, um Überlapp zwischen den Strahlen der Quellen auszuschließen. Oberhalb des Kreuzes befindet sich der so genannte Shutter. Dieser ist eine kreisförmige Metallscheibe mit einem ausgeschnittenen 90°-Segment, dessen Position mit Hilfe einer Vakuumdrehdurchführung von außen frei einstellbar ist. Hiermit lassen sich drei der vier Molekularstrahlen unterbrechen, während der vierte Strahl durch das fehlende Segment das Substrat erreicht. Man kann dadurch schnell und präzise zwischen mehreren eingeschalteten Quellen wechseln und somit Heteroschichten mit scharf getrennten Grenzflächen zwischen den einzelnen Lagen herstellen.

Über jeder Quelle befindet sich ein separater Quarzoszillator zur Kontrolle der abgeschiedenen Schichtdicken und Dampfdraten der entsprechenden Quelle. Alle vier Oszillatoren sind in eine mit Wasser gekühlten Kupferplatte eingebaut. Wegen der Positionsunterschiede zwischen den Quarzen und dem Substrat muss zunächst ein geometrisch bedingter Faktor für jede Quelle durch eine Eichungsmessung ermittelt werden. Zu diesem Zweck wird ein weiterer Quarzoszillator in die für das Substrat vorgesehene Position gebracht. Die Halterung dafür befindet sich am Ende einer Drehdurchführung (nicht

3. Probenherstellung und -charakterisierung

gezeigt in Abb. 3.1) am Deckelflansch der Kammer, so dass dieser so genannte Eichquarz in die Substratposition ein- und ausgeschwenkt werden kann. Die Höhe ist dabei ebenfalls einstellbar. Diese Halterung wurde im Zuge von Arbeiten zum Ausbau der Kammer auf der Seite gegenüber dem Eichquarz mit einer speziellen Blechmaske versehen. Deren Zweck war, Isolatorschichten zwischen zwei elektrisch getrennten Metallelektroden wachsen zu können. Man kann diese Maske in einem Abstand von ca. 1mm vor dem Substrat fixieren und durch Rotation mit der Drehdurchführung zwischen einer von insgesamt drei Lochkonfigurationen wählen. Diese sind radial bzw. senkrecht dazu ausgerichteten Streifen, sowie ein quadratisches Loch (siehe Abb. 3.1 und den Paragraph 5.18). Der Substrat selbst wird dabei von der Seite in einem beweglichen Manipulatorarm der Firma Thermo Vacuum Generators in die Position hineingefahren. Die Temperatur des Substrathalters kann mit Hilfe der im Manipulator eingebauten Elektronstoßheizung bei der notwendigen Wachstumstemperatur stabil gehalten werden. Außerdem dient der Manipulator zum Substratwechsel über eine Schleusenkammer, so dass das Vakuum ununterbrochen bleibt.

Für das Entstehen und die Erhaltung von Ultrahochvakuumbedingungen sorgen vor allem Turbomolekularpumpen, an die Membranpumpen als Vorstufe angeschlossen sind. Für die Verbesserung des Drucks bis in den Bereich von 10^{-10} mbar sorgen eine Kryo-, eine Titansublimations- und eine Ionengetterpumpe. Zur Lecksuche und zur Analyse von partiellen Gasdrücken stehen zwei Massen-Spektrometer zur Verfügung. Außerdem können hochreine Gase wie z.B. Sauerstoff über ein regelbares Ventil in die Kammer eingelassen werden, damit das Wachstum von Oxiden möglich wird. Zusätzlich sind zwei Ionenkanonen installiert. Eine davon befindet sich in der Kammer neben der Hauptkammer und kann zur Oberflächenreinigung von Substraten durch Beschuss mit Ar-Ionen eingesetzt werden. Die andere Kanone der Firma Tectra kann einen auf das Substrat ausgerichteten Ionenstrahl durch Anregung mit einem Mikrowellengenerator produzieren, während sich das Substrat gleichzeitig im Dampfstrahl einer der Quellen befindet (Abb. 3.1). Hiermit lässt sich entweder wiederum die Substratreinigung oder das Wachstum von Oxiden, falls es sich dabei um Sauerstoffionen handelt, betreiben.

3.2 Gepulste Laserdeposition (PLD)

Unter gepulster Laserdeposition („pulsed laser deposition“, PLD) versteht man eine weitere Methode zur Herstellung von dünnen Schichten, bei der die Überführung des Schichtmaterials in die Gasphase vor der Abscheidung auf dem Substrat mit Hilfe einer gepulsten Laserstrahlung geschieht. Das Mate-

3.2 Gepulste Laserdeposition (PLD)

rialstück, dass vom Laser getroffen wird, bezeichnet man als Target. Dieses befindet sich in einer Vakuumkammer in der Nähe des Substrats. Der Laserstrahl tritt durch ein lichtdurchlässiges Vakuumfenster von außen in die Kammer ein. Die Parameter der gepulsten Laserstrahlung, wie zum Beispiel die Energiestromsdichte, die Pulswiederholungsrate und die Wellenlänge werden so gewählt, dass nach jedem Lichtpuls eine gewisse Flächenschicht am Target unter Bildung einer Hochtemperaturplasma abgetragen wird. Das Plasma besteht überwiegend aus Ionen, die Energien bis zu 100 eV besitzen können, und aus einem geringeren Anteil von neutralen Atomen und Molekülen mit Energien von mehreren Elektronenvolt [She04, Ehr01]. Durch weiteres Erhitzen und Stöße mit der Targetoberfläche dehnt und beschleunigt sich das Plasma in Lotrichtung zur bestrahlten Fläche. Diese stark ausgerichtete Plasmawolke bezeichnet man als Plume. Trifft die Plume bei ihrer Ausbreitung unter passender Geometrie auf das Substrat, scheidet sich dort eine Dünnschicht ab.

Als typische Lichtquellen dienen in den meisten Fällen Excimer- und Nd-YAG- Laser mit gepulster UV-Ausgangsstrahlung, deren Wellenlänge hauptsächlich dem Absorptionsband des Targetmaterials angepasst sein sollte. Der gepulste Charakter der Laserstrahlung sorgt dafür, dass der über die Zeit gemittelte Materialfluss vom Target in die Richtung des Substrats für das Wachstum kristalliner Schichten nicht allzu groß wird. Die Abscheidungsraten im Moment des Ankommens der Plasma an die Substratoberfläche, ca. 1000 oder mehr Monolagen pro Minute, sind allerdings um mehrere Größenordnungen höher als die für MBE typischen Werte. Durch diesen Umstand sowie durch die viel größere kinetische Teilchenenergien bei PLD im Vergleich zu MBE, 10 – 100 eV gegen 0,1 – 0,5 eV, lässt sich der unterschiedliche Wachstumscharakter bei den durch beide Methoden hergestellten ähnlichen Dünnschichten erklären [She04].

Da sich die Energiequelle für das Verdampfen des Schichtmaterials bei der PLD-Methode außerhalb der Kammer befindet, existiert das für MBE typische Problem der Oxidation einer Verdampferquelle in der Sauerstoffatmosphäre während des Wachstums von Oxidschichten im Falle von PLD nicht. Außerdem lassen sich die im Vergleich mit der MBE höheren kinetischen Teilchenenergien mit Sauerstoffdruckwerten von 10^{-4} – 10^{-1} mbar, die bei vielen Oxiden für das epitaktische Wachstum notwendig sind, besser vereinbaren. Allerdings erscheint das Wachstum von lateral strukturierten Multilagen im Falle der PLD komplizierter zu realisieren zu sein, als bei der Methode der MBE. Der weitere Nachteil der PLD-Methode besteht in der Bildung von den so genannten „Particulates“, d.h. Partikeln. Es handelt sich um Partikel mit typischen Größen im Sub- oder im Mikrometerbereich, die sich beim Abtragen des Targetmaterials unter Laserbeschuss aus verschiedenen Gründen

3. Probenherstellung und -charakterisierung

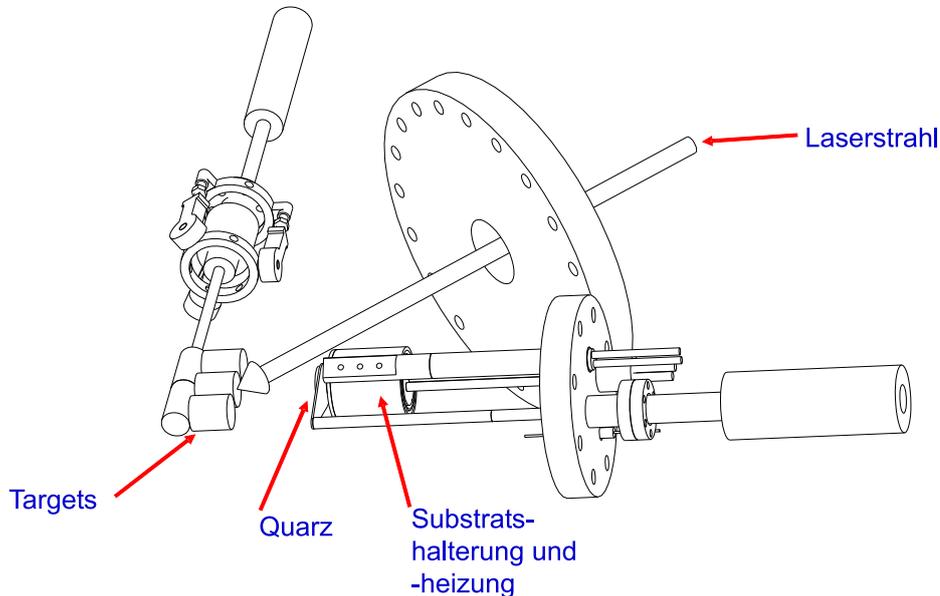


Abbildung 3.2: Komponenten der PLD-Kammer [Ade07].

bilden und beim abschließenden Abscheiden auf dem Substrat die homogene Schichtstruktur stören. Neben speziell konstruierten Partikelfiltern besteht eine weitere wichtige Maßnahme zur Unterdrückung der Partikelbildung in der Senkung der Laserenergie bis an die so genannte Abtragungsschwelle [Chr94, She04].

Im Rahmen einer Diplomarbeit [Tur06] und dieser Doktorarbeit wurde eine PLD-Kammer aufgebaut (Abb. 3.2). Als Lichtquelle dient ein Excimer-Laser (COMPexPro 102) der Firma Lambda Physik mit der Wellenlänge 248 nm, betrieben mit einem Gasgemisch KrF. Die maximalen Pulsenergien liegen bei 260 mJ, die Wiederholungsrate ist 2-20 Hz mit einer Pulslänge 20 ns. Auf seinem Weg wird der Laserstrahl mittels einer Quarzglaslinse mit einer Brennweite 100 cm auf das Target über ein UV-durchlässiges und in einem Vakuumflansch eingebautes Quarzfenster fokussiert. Die beleuchtete Targetfläche beträgt $0,14 \text{ cm}^2$. Die drei keramischen Targets haben zylindrische Form und sind mit ihren Stirnflächen unter einem Einfallswinkel von 45° zum Strahl und parallel zum Substrat ausgerichtet. Dieses wird auf einer resistiven Heizung montiert, die unter einem wassergekühltem Strahlungsschild eine maximale Temperatur von ca. 850°C ermöglicht. Vor dem Anfang einer Abscheidungsprozedur deckt man das Substrat mit einem an der Drehdurchführung befestigten Schwingquarz ab, mit dem anschließend die

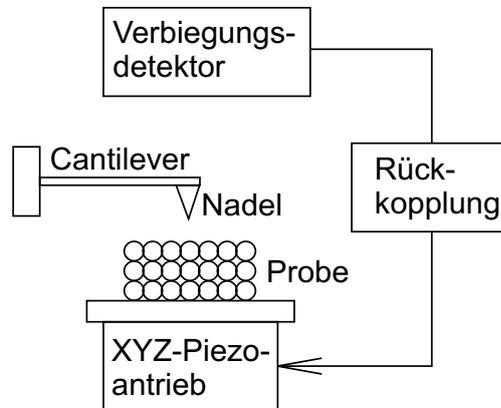


Abbildung 3.3: Prinzipielles Schema eines Rasterkraftmikroskops [Mey96].

Wachstumsraten bei der festgelegten Lichtenergie gemessen werden. Über ein Dosierventil ist der Einlass von hochreinem Sauerstoffgas in die Kammer möglich. Eine an der Kammer angeschlossene Turbomolekularpumpe ermöglicht einen Restdruck von 10^{-7} mbar, was um mehrere Größenordnungen unterhalb des Sauerstoffdrucks während des Schichtwachstums liegt. Die Konstruktion der angeschlossenen Turbomolekularpumpe lässt einen maximalen Druck von 1×10^{-3} mbar nach einem Gaseinlass zu. Bis zu drei verschiedenen Materialien können durch die Verschiebung der Lineardurchführung mit dem daran befestigten Targethalter für die Abscheidung verwendet werden.

3.3 Rasterkraftmikroskopie

Die Methode der Rasterkraftmikroskopie („Atomic Force Microscopy“, AFM) wurde im Jahr 1986 von Binnig, Quate und Gerber entwickelt [Bin86]. Das Prinzip ist in Abb. 3.3 dargestellt [Our03]: Eine mehrere μm lange Nadel befindet sich am freien Ende eines $100 - 200 \mu\text{m}$ langen Federbalkens (Cantilever). Die Wechselwirkung zwischen den Atomen der Nadelspitze und denen in der Probenoberfläche sorgt für Verbiegungen des Cantilevers. Diese können mit verschiedenen Messmethoden ausgelesen werden (Abb. 3.4): Zum einen kann Tunnelstrom zwischen der leitenden Rückseite des Cantilevers und einer Nadel eines Rastertunnelmikroskops („Scanning Tunnel Microscopy“, STM) gemessen werden (Abb. 3.4a). Zum anderen kann die Abweichung des Cantilevers aus seinem Gleichgewichtszustand mit Hilfe optischer Interferometrie (Abb. 3.4b), sowie durch Positionsbestimmung eines reflektierten

3. Probenherstellung und -charakterisierung

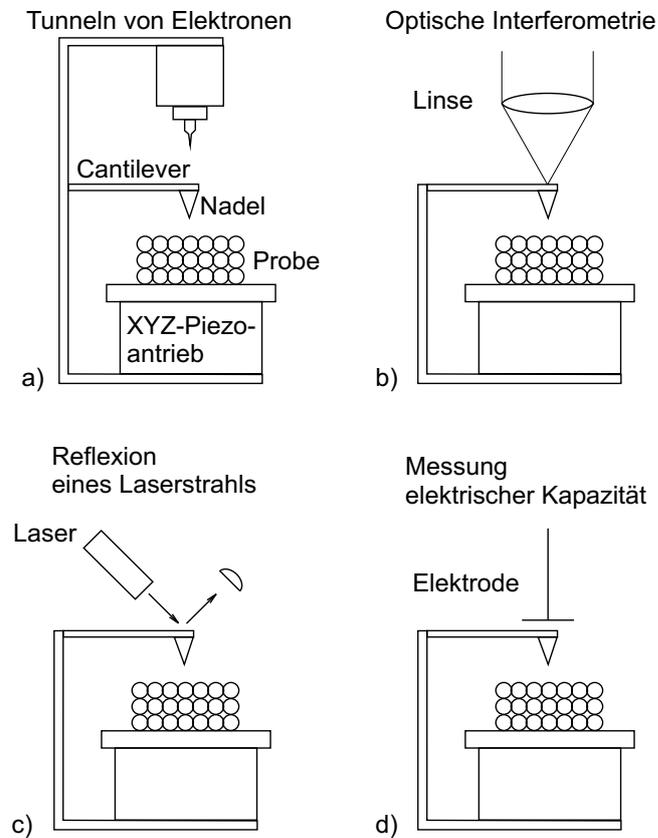


Abbildung 3.4: Verschiedene Messverfahren, die zum Detektieren von Verbiegungen eines Cantilevers eingesetzt werden [Mey89, Our03].

Laserstrahls (Abb. 3.4c) oder durch Messung elektrischer Kapazität zwischen dem Cantilever und einer Elektrode nah an seiner Rückseite (Abb. 3.4d) ermittelt werden. Mit Hilfe eines Piezoantriebs wird die untersuchte Probenoberfläche mit der Nadel abgerastert. Dadurch wird ein topographisches Bild gewonnen, das je nach Messmodus verschiedene Oberflächeneigenschaften, wie z.B. Rauigkeit und Oberflächenbeschaffenheit wiedergibt. Normalerweise lassen die Detektoren Cantileveramplituden bis herab 10^{-2} \AA messen [Our03].

Man unterscheidet bei Messungen mit einem Rasterkraftmikroskop vor allem zwischen einem Kontakt- und einem Nicht-Kontakt-Modus. Im ersten Fall liegt der Abstand zwischen der Nadel und der Probenoberfläche knapp unterhalb der Länge einer chemischen Bindung, d.h. in der Größenordnung von mehreren \AA , so dass die entsprechende Wechselwirkung einen repulsiven Charakter hat. Das Material des Cantilevers muss dabei elastischer und

weniger hart sein, als das von der Probe, damit die Oberflächentopographie möglichst realitätstreu wiedergegeben wird. Messungen im Kontaktmodus können andererseits entweder in einem Regime konstanter Höhe oder konstanter Kraft durchgeführt werden. Im Regime konstanter Höhe bewegt sich der Cantilever in der selben Höhenebene während der gleichzeitigen Messung seiner Verbiegungsamplituden. Dieses Regime ist relativ schnell und wird normalerweise zu Untersuchungen an überwiegend glatten Oberflächen eingesetzt. Im Regime konstanter Kraft wird die Verbiegung des Cantilevers, die zur selben Zeit die Entfernung zur Probenoberfläche charakterisiert, über die Rückkopplung an den Piezoantrieb konstant gehalten, und die aktuelle Rasterhöhe aufgenommen. Dieses Regime ist langsamer als das andere, ist aber genauer und einfacher interpretierbar bei Aufnahmen an Oberflächen, die nicht atomar glatt sind [Our03].

Im Falle des Nicht-Kontaktmodus ist der Abstand vom Cantilever bis zur Probenoberfläche von der Größenordnung $10 - 100 \text{ \AA}$, so dass die van-der-Waals'schen Kräfte dazwischen anziehende Wirkung haben. Ein härterer Cantilever als der für den Nicht-Kontaktmodus wird dabei eingesetzt und zum Schwingen mit typischen Frequenzen von $100 - 400 \text{ kHz}$ und mit typischen Amplituden in der Größenordnung von 10 \AA gebracht. Die Resonanzfrequenz f verändert sich durch den Gradienten der Wechselwirkungskraft F gemäß [Our03]

$$f \propto \sqrt{c - \nabla F} \quad (3.1)$$

Hierbei bezeichnet c die elastische Konstante des Cantilevers. Die Topographie wird dabei in einem Regime konstanter Resonanzfrequenz oder konstanter Schwingungsamplitude über die Höhe des Cantilevers aufgenommen. Analog zum Kontaktmodus kann auch ein Messregime konstanter Gleichgewichtshöhe über den Rückkopplungskreis eingestellt werden. Dank der Resonanztechnik ist die Auflösung im Nicht-Kontaktmodus mit der im Kontaktmodus vergleichbar [Our03].

Die im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Aufnahmen wurden mit einem kommerziellen Rasterkraftmikroskop vom Typ Topometrix Explorer erstellt. Das Detektieren von Cantileververbiegungen erfolgt dabei über die Reflexion eines Laserstrahls an der Rückseite des Cantilevers. Diese Option ist die gebräuchlichste unter den modernen Rasterkraftmikroskopen. Außerdem, anders als es in der Abb. (3.3) dargestellt ist, steuert der Piezoantrieb bei dieser Mikroskopversion die Position des Cantilevers. Die meisten Aufnahmen sind im Nicht-Kontaktmodus, im Regime konstanter Amplitude oder konstanter Phase entstanden [Shv08b]. Die Bildanalyse wurde mittels des Programms WSxM 3.0 Beta 8.5 [Hor07] durchgeführt.

3. Probenherstellung und -charakterisierung

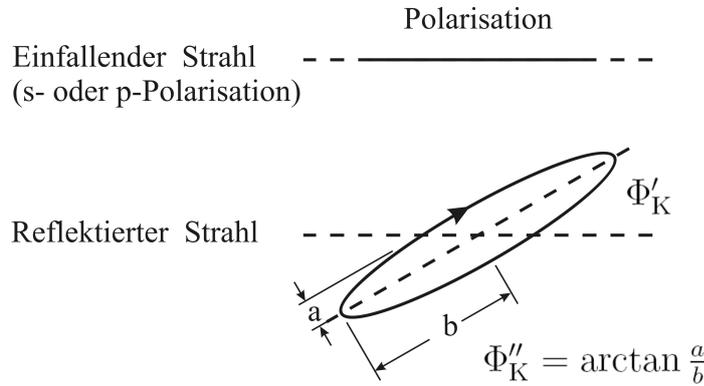


Abbildung 3.5: Änderung der Lichtpolarisation infolge des magneto-optischen Kerr-Effektes. Definitionen der Kerr-Rotation Φ'_K und Kerr-Elliptizität Φ''_K .

3.4 Magneto-optischer Kerr-Effekt

3.4.1 Prinzipieller optischer Aufbau

Der Magneto-Optischen Kerr-Effekt, als MOKE abgekürzt, wurde vom schottischen Physiker J.Kerr im Jahr 1876 entdeckt. Dieser Effekt besteht darin, dass bei der Lichtreflexion von einer magnetisierten Oberfläche eine zusätzliche Polarisationsänderung auftritt, die auf die Probenmagnetisierung \mathbf{M} zurückzuführen ist [Dil91, Cas94]. Fällt auf eine magnetisierte Oberfläche linear s- oder p-polarisiertes Licht ein, so kann es nach der Reflexion, je nach Messanordnung, elliptisch werden (Abb. 3.5). Die Kerr-Rotation Φ'_K und die Kerr-Elliptizität Φ''_K bilden zusammen die komplexe Kerr-Rotation Φ_K :

$$\Phi_K = \Phi'_K + i\Phi''_K \quad (3.2)$$

MOKE ist in der Regel linear von \mathbf{M} abhängig. Deshalb eignet er sich dafür, die Abhängigkeit der Magnetisierung von einem angelegten Magnetfeld \mathbf{H} zu messen [Dil91, Cas94].

Üblicherweise unterscheidet man zwischen einem polaren, einem longitudinalen und einem transversalen MOKE-Aufbau (Abb. 3.6). Die erste Geometrie dient zur Untersuchung der Proben mit senkrechter magnetischer Anisotropie. Der während dieser Arbeit dafür verwendete Messaufbau entspricht der Messanordnung, die in der Arbeit [Kim93a] beschrieben wurde, und mit dieser mit der Ausnahme eines Kompensators identisch (Abb. 3.7). Die Hauptachsen der optischen Elemente stehen senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Lichtes, die sich als die z -Achse bezeichnen lässt, während die x - bzw. die y -Achse in der bzw. senkrecht zur Einfallsebene liegen, d.h. der

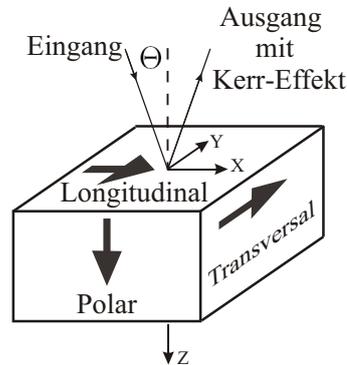


Abbildung 3.6: Ausrichtung der Magnetisierung für drei MO Kerr-Effekte

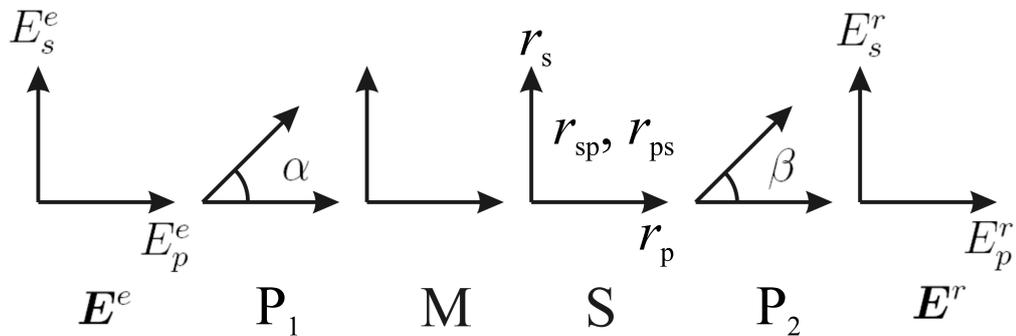


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung des optischen Aufbaus

p - bzw. der s -Polarisation entspricht. Ein Lichtstrahl mit dem elektrischen Vektor \mathbf{E}^e läuft auf seinem Weg zur Probe durch den Polarisator P_1 , der eine lineare Lichtpolarisation unter dem Winkel α zur x -Achse erzeugt, und dann durch den elasto-optischen Modulator M , der eine zeitperiodisch mit der Frequenz ω veränderliche Phasenverschiebung $\phi(t)$ zwischen den beiden Komponenten E_p und E_s bewirkt:

$$\phi(t) = \phi_0 \sin \omega t \quad (3.3)$$

Nach der Reflexion an der Probe S mit den entsprechenden Reflexionskoeffizienten r_s , r_p , r_{sp} und r_{ps} fällt der Strahl auf den Analysator P_2 , dessen Hauptachse unter dem Winkel β zur x -Achse eingestellt ist. Hiernach wird er als Ausgangssignal \mathbf{E}^r mit einem Detektor gemessen.

Gemäß der Arbeit [Kim93b] lässt sich das Ausgangssignal durch die folgenden Jones-Matrizen darstellen (siehe Abb. 3.7, $\alpha = \pi/4$):

3. Probenherstellung und -charakterisierung

$$\begin{aligned}
\mathbf{E}^{(r)} &= P_2 \cdot S \cdot M \cdot P_1 \cdot \mathbf{E}^{(e)} = \\
&= \begin{pmatrix} \cos^2 \beta & \sin \beta \cos \beta \\ \sin \beta \cos \beta & \sin^2 \beta \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \mathbf{r}_p & \mathbf{r}_{ps} \\ \mathbf{r}_{sp} & \mathbf{r}_s \end{pmatrix} \times \\
&\times \begin{pmatrix} e^{i\phi(t)/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\phi(t)/2} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 \\ 1/2 & 1/2 \end{pmatrix} \times \mathbf{E}^{(e)}
\end{aligned} \tag{3.4}$$

Die Reflektivitäten sind komplex:

$$\begin{aligned}
\mathbf{r}_p &= r_p \exp(i\delta_p) \\
\mathbf{r}_s &= r_s \exp(i\delta_s) \\
\mathbf{r}_{ps} &= -\mathbf{r}_{sp} = r_{ps} \exp(i\delta_{ps}) = -r_{sp} \exp(i\delta_{sp})
\end{aligned} \tag{3.5}$$

Das Verhältnis der reflektierten Intensität $I^{(r)}$ zur Hälfte der eingestrahnten, $I^{(e)}$, wird danach in eine Summe aus Fourier-Komponenten entwickelt, von denen messtechnisch lediglich die ersten drei von Interesse sind [Kim93b]:

$$\begin{aligned}
\frac{2I^{(r)}}{I^{(e)}} &= \frac{2}{I^{(e)}} (E_p^{(r)} E_p^{*(r)} + E_s^{(r)} E_s^{*(r)}) = \\
&= I_0 + I_1 \sin \omega t + I_2 \cos 2\omega t + I_3 \sin 3\omega t + \dots
\end{aligned} \tag{3.6}$$

Die entsprechenden Amplituden sind

$$I_0 = A + J_0(\phi_0)B \tag{3.7}$$

$$I_1 = 2J_1(\phi_0)C \tag{3.8}$$

$$I_2 = 2J_2(\phi_0)B \tag{3.9}$$

Hierbei sind J_0 , J_1 und J_2 die Bessel-Funktionen der entsprechenden Ordnung. A , B und C bezeichnen Kopplungskoeffizienten.

Wie im weiteren gezeigt wird, ist I_1 bzw. I_2 proportional zur Kerr-Elliptizität $\tan \epsilon$ bzw. zur Kerr-Rotation θ . Diese werden definiert als [Kim93b]

$$\begin{aligned}
\tan \epsilon_s &= \text{Im}(r_{sp} \exp i\delta_{sp} / r_s \exp i\delta_s) = -r_{sp} / r_s \sin(\delta_s - \delta_{sp}) \\
\theta_s &= \text{Re}(r_{sp} \exp i\delta_{sp} / r_s \exp i\delta_s) = r_{sp} / r_s \cos(\delta_s - \delta_{sp})
\end{aligned} \tag{3.10}$$

und

$$\begin{aligned}
\tan \epsilon_p &= \text{Im}(-r_{sp} \exp i\delta_{sp} / r_p \exp i\delta_p) = r_{sp} / r_p \sin(\delta_p - \delta_{sp}) \\
\theta_p &= \text{Re}(-r_{sp} \exp i\delta_{sp} / r_p \exp i\delta_p) = -r_{sp} / r_p \cos(\delta_p - \delta_{sp})
\end{aligned} \tag{3.11}$$

3.4 Magneto-optischer Kerr-Effekt

Beide können mit Hilfe der Lock-In-Technik getrennt gemessen werden. Die Messung der Kerr-Elliptizität ist gegenüber der Kerr-Rotation im Vorteil, da die letzte häufig von einer Faraday-Rotation an Fenstern, Linsen usw. überlagert wird. Hier und desweiteren wird deswegen vor allem die Kerr-Elliptizität im Falle senkrechter Inzidenz näher betrachtet.

Der Koeffizient C hat im Allgemeinen die Form [Kim93b]

$$C = r_s r_p \sin 2\beta \sin(\delta_s - \delta_p) + 2r_{sp} [r_s \sin^2 \beta \sin(\delta_s - \delta_{sp}) + r_p \cos^2 \beta \sin(\delta_p - \delta_{sp})] \quad (3.12)$$

Für den Fall einer idealen senkrechten Inzidenz verschwindet der Unterschied zwischen der s- und der p-Polarisation, bzw. zwischen den entsprechenden Werten von r und δ [Kim93b]:

$$r_s = r_p = r \quad (3.13)$$

$$\delta_s = \delta_p = \delta \quad (3.14)$$

Setzt man diese Relationen in (3.12) und (3.8) ein, dann gilt

$$r \tan \epsilon_s = -r \tan \epsilon_p = r \tan \epsilon = -r_{sp} \sin(\delta - \delta_{sp}) \quad (3.15)$$

und

$$I_1 = 4J_1(\phi_0) r_{sp} r \sin(\delta - \delta_{sp}) = -4J_1(\phi_0) r^2 \tan \epsilon. \quad (3.16)$$

Offensichtlich ist das Ergebnis von β , d.h. von der Analysatoreinstellung unabhängig. Zu beachten ist, dass dies für die Komponente I_2 nicht gilt. Im Weiteren werden die Fälle betrachtet, bei denen es kleine Abweichungen zwischen r_s und r_p gibt, sowie die Messanordnung ohne Analysator.

Um geringere Abweichungen vom senkrechten Lichteinfall zu berücksichtigen, führt man statt (3.13-3.14) ein

$$\delta_s = \delta + \Delta \quad (3.17)$$

$$\delta_p = \delta - \Delta \quad (3.18)$$

$$r_s = r + \Delta r \quad (3.19)$$

$$r_p = r - \Delta r \quad (3.20)$$

Es gilt $|\Delta|, |\delta_{sp}| \ll |\delta|$, sowie $|\Delta r|, |r_{sp}| \ll |r|$. Setzt man (3.17)-(3.20) in (3.12) ein und macht eine Näherung $r^2 - \Delta r^2 \approx r^2$, dann ergibt sich nach einigen Transformationen

$$\begin{aligned} C &= r^2 \sin 2\beta \sin(2\Delta) + \\ &+ 2r_{sp} [r \{ \sin(\delta - \delta_{sp}) \cos \Delta - \cos 2\beta \cos(\delta - \delta_{sp}) \sin \Delta \} + \\ &+ \Delta r \{ \cos(\delta - \delta_{sp}) \sin \Delta - \cos 2\beta \sin(\delta - \delta_{sp}) \cos \Delta \}]. \end{aligned} \quad (3.21)$$

3. Probenherstellung und -charakterisierung

Eine weitere Annahme ist $\sin(\delta - \delta_{\text{sp}}) \cos \Delta \gg \cos(\delta - \delta_{\text{sp}}) \sin \Delta$, was aus einer Näherung $\tan(\delta - \delta_{\text{sp}}) \approx \tan \delta \gg \tan \Delta$ folgt. Demnach gilt

$$C = r^2 \sin 2\beta \sin(2\Delta) + \quad (3.22)$$

$$+ 2rr_{\text{sp}} \sin(\delta - \delta_{\text{sp}}) \cos \Delta \left[1 - \frac{\Delta r}{r} \cos 2\beta\right]$$

Anstelle der Definitionen (3.15) können nun neue mit Hilfe von (3.17)-(3.20), (3.10) und (3.11) geschaffen werden:

$$\tan \epsilon_s = -\frac{r_{\text{sp}}}{r + \Delta r} \sin(\delta + \Delta - \delta_{\text{sp}}) \approx \quad (3.23)$$

$$\approx -\frac{r_{\text{sp}}}{r} \left(1 - \frac{\Delta r}{r}\right) \sin(\delta - \delta_{\text{sp}}) \cos \Delta$$

und

$$\tan \epsilon_p = \frac{r_{\text{sp}}}{r - \Delta r} \sin(\delta - \Delta - \delta_{\text{sp}}) \approx \quad (3.24)$$

$$\approx \frac{r_{\text{sp}}}{r} \left(1 + \frac{\Delta r}{r}\right) \sin(\delta - \delta_{\text{sp}}) \cos \Delta.$$

Daraus folgt:

$$r_{\text{sp}} \sin(\delta - \delta_{\text{sp}}) = -\frac{r}{\cos \Delta} \frac{\tan \epsilon_s - \tan \epsilon_p}{2}. \quad (3.25)$$

Da $\tan \epsilon_s$ und $\tan \epsilon_p$ umgekehrte Vorzeichen haben, handelt es sich im Prinzip um einen Mittelwert. Bezeichnet man I_1 in (3.16) als I_1^{ideal} , dann ergibt es sich aus (3.25), (3.15) und (3.8)

$$I_1 = I_1^{\text{ideal}} \left(1 - \frac{\Delta r}{r} \cos 2\beta\right) + 2J_1(\phi_0) r^2 \sin 2\Delta \sin 2\beta \quad (3.26)$$

In allen Fällen, wenn $\beta \neq \pi n/2$ mit ganzzahligem n , enthält die Intensität I_1 also ein feldunabhängiges Hintergrundsignal. Die Amplituden des Kerr-Signals unterscheiden sich bei $\beta = \pi n/2$ um r_s/r bzw. um r_p/r von dieser im idealen Fall.

Zum Testen dieses Zusammenhangs wurde das Hintergrundsignal an einem senkrecht magnetischen System Al_2O_3 (0001) / Cr_2O_3 50 nm / $[\text{Co}/\text{Pt}]_3$ bei I_ω gemessen. Die $[\text{Co}/\text{Pt}]_3$ -Schicht wurde zuerst im Magnetfeld gesättigt, dann wurde der Magnet abgeschaltet. Die Analysatoreinstellung wurde abschließend manuell mit einer ungefähr konstanten Rotationsgeschwindigkeit verändert. Wie man aus Abb. (3.8) sieht, lässt sich das Hintergrundsignal relativ gut mit einer $\sin 2\beta$ -Funktion anpassen. Obwohl der Unterschied zwischen r_s und r_r im Falle nahezu senkrechter Inzidenz relativ klein sein sollte,

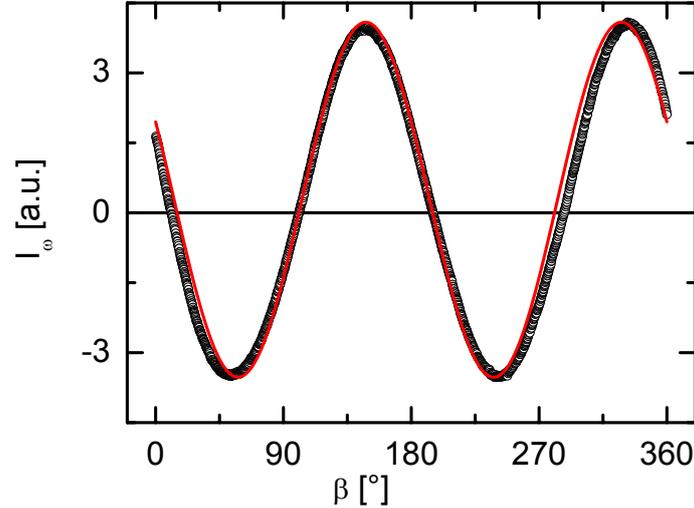


Abbildung 3.8: Die erste Harmonische des MOKE-Signals als Funktion des Einstellungswinkels des Analysators β , gemessen bei $T = 347$ K an Al_2O_3 (0001) / Cr_2O_3 50 nm / $[\text{Co}/\text{Pt}]_2$ bei konstantem Magnetfeld. Die Linie bezeichnet die Anpassung an $\sin 2\beta$

zeigt sich dieser bei einem vergleichbaren Kerr-Signal in Form eines Hintergrunds. Das heisst, das Verhältnis von $2 \tan \epsilon$ und $\sin 2\Delta$ zueinander spielt dabei eine signifikante Rolle.

Darf man bei einer Messung der Kerr-Elliptizität in der polaren Geometrie auf den Analysator komplett verzichten? Dafür muss eine Eins-Matrize an der Stelle von P_2 im Ausdruck (3.4) eingesetzt werden. Für die Koeffizienten A , B und C erhält man dann

$$A = r_p^2 + r_s^2 + 2r_{sp}^2 \quad (3.27)$$

$$B = 2r_{sp}[r_s \cos(\delta_s - \delta_{sp}) - r_p \cos(\delta_p - \delta_{sp})] \quad (3.28)$$

$$C = 2r_{sp}[r_s \sin(\delta_s - \delta_{sp}) + r_p \sin(\delta_p - \delta_{sp})] \quad (3.29)$$

Der Vergleich mit den Originalformeln aus [Kim93b] zeigt, dass die Ausdrücke für B und C durch die Substitutionen $\cos^2 \beta \rightarrow 1$; $\sin^2 \beta \rightarrow 1$; $\sin 2\beta = 2 \sin \beta \cos \beta \rightarrow 0$ gewonnen werden können. Bei A kommt zusätzlich ein Vorfaktor 2 vor r_{sp}^2 hinzu.

3. Probenherstellung und -charakterisierung

Im Falle einer ideal senkrechten Inzidenz (3.13) ergibt sich

$$I_0 = 2r^2 + 2r_{\text{sp}}^2 \quad (3.30)$$

$$I_1 = 8J_1(\phi_0)r_{\text{sp}}r \sin(\delta - \delta_{\text{sp}}) = 2I_1^{\text{ideal}} \quad (3.31)$$

$$I_2 = 0. \quad (3.32)$$

Man sieht, dass in diesem Fall keine Messung der Kerr-Rotation mehr möglich ist, dafür verdoppelt sich aber die Elliptizität-Intensität. Qualitativ kann man dies als eine Überlagerung der s- und p-Intensitätsbeiträge verstehen.

Bei einem annähernd senkrechten Lichteinfall (3.17)-(3.20) erhält man unter den gleichen Annahmen wie oben

$$\begin{aligned} I_1 &= 8J_1(\phi_0)r_{\text{sp}}(r \sin(\delta - \delta_{\text{sp}}) \cos \Delta + \Delta r \cos(\delta - \delta_{\text{sp}}) \sin \Delta) \approx \\ &\approx 8J_1(\phi_0)rr_{\text{sp}} \sin(\delta - \delta_{\text{sp}}) \cos \Delta = 2I_1^{\text{ideal}} \end{aligned} \quad (3.33)$$

Das heisst, im Unterschied zur Situation, wenn der Analysator installiert ist, treten unter denselben Näherungen keine Abweichungen vom idealen Fall auf.

Experimentell wurde diese Aussage (3.31) durch eine Messung am System Al_2O_3 (0001) / Pt 12,2 nm / Cr_2O_3 50 nm / $[\text{Co}/\text{Pt}]_3$ bei Zimmertemperatur mit bzw. ohne Analysator überprüft (Abb. 3.9) und bestätigt. Man sieht, dass obwohl qualitativ keine großen Unterschiede zwischen dem Aufbau mit und ohne den Analysator zu sehen sind, verbessert sich das Verhältnis des Kerr-Signals zum Rauschen beim Messen ohne den Analysator. Eine Möglichkeit zur Installation des Analysators im optischen Aufbau sollte es trotzdem geben, damit man bei Proben mit einer unbekanntem magnetischen Anisotropie zunächst Testmessungen mit dem Analysator machen kann.

3.4.2 Messaufbau

Die genaueren Details des Messaufbaus findet man in einer früheren Arbeit [Bor04]. Die Messanlage ermöglicht es, Hystereseschleifen an magnetischen Systemen in polarer Geometrie mit magnetischen Feldern bis maximal 700 mT zu messen. Die Lichtreflexion erfolgt in guter Annäherung an die senkrechte Inzidenz unter einem maximalen Einfallswinkel von ca. $1,5^\circ$. Die Wellenlänge des Lichts der Laserdiode beträgt 670 nm. Der auf der Probenoberfläche erscheinende Lichtfleck bildet einen Kreis mit einem minimalen Durchmesser von etwa 0,1 – 0,2 mm. Die Modulationsfrequenz liegt bei 50 kHz, die Modulationsamplitude $\phi_0 \approx 138^\circ$. Der Wert der Modulationsamplitude wurde ausgewählt, damit die Bedingung $J_0(\phi_0 = 138^\circ) = 0$ und $I_0 = \text{const}$ (siehe (3.7)) erfüllt wird [Kim93b]. Entweder die erste oder die

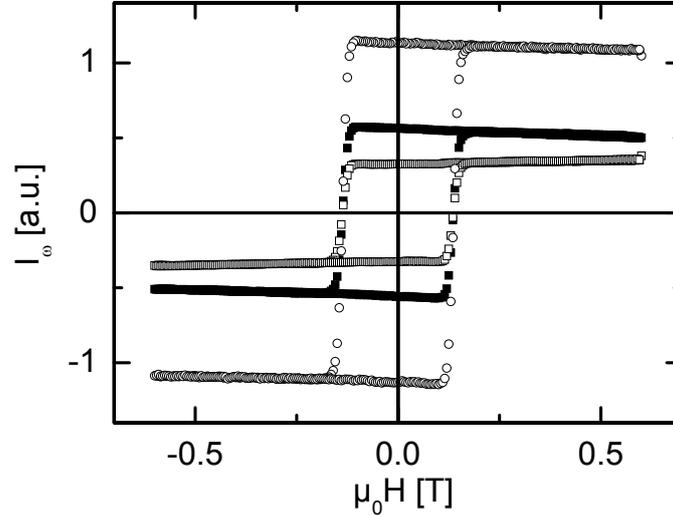


Abbildung 3.9: Vertikal zentrierte Hystereseschleifen, gemessen über die erste Harmonische I_ω an Al_2O_3 (0001) / Pt 12,2 nm / Cr_2O_3 50 nm / $[\text{Co}/\text{Pt}]_2$ bei $T = 293$ K und bei Analysatoreinstellung $\beta = 0^\circ$ (gefüllte Quadrate) bzw. $\beta = 90^\circ$ (ungefüllte Quadrate), sowie ohne den Analysator (Kreise).

zweite Harmonische, I_ω bzw. $I_{2\omega}$, können mit Hilfe von Lock-In-Technik in der Ausgangsintensität gemessen werden. Die Amplituden von I_ω bzw. $I_{2\omega}$ können außerdem durch die ϕ_0 -Einstellung über $J_1(\phi_0 = 108^\circ)$ bzw. $J_2(\phi_0 = 175^\circ)$ maximiert werden, allerdings liegen die Werte von $J_1(\phi_0 = 138^\circ)$ und $J_2(\phi_0 = 138^\circ)$ auch nahe an den Maxima [Ned85]. Die Proben temperatur kann mit Hilfe von flüssigem Stickstoff und der Probenheizung zwischen 90 und 400 K geregelt werden. Die Probe selbst befindet sich in einem Isoliervakuum von minimal 10^{-6} mbar. Elektrische Felder bis zu 1600 kV/m können an sie in-situ angelegt werden.

3.5 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Bei der Bestrahlung eines Festkörpers mit Röntgenlicht kann ein Elektron aus der Innenschale eines Atoms in das Kontinuum unbesetzter Zustände angehoben werden, falls die Photonenenergie dafür ausreicht. Das auf dieser Weise angeregte Photoelektron besitzt danach in der Regel genügend kinetische Energie um den Festkörper zu verlassen. In der Innenschale des Atoms entsteht gleichzeitig ein Loch, das anschließend über eine Reihe von sekundären Prozessen gefüllt wird [Bec07].

3. Probenherstellung und -charakterisierung

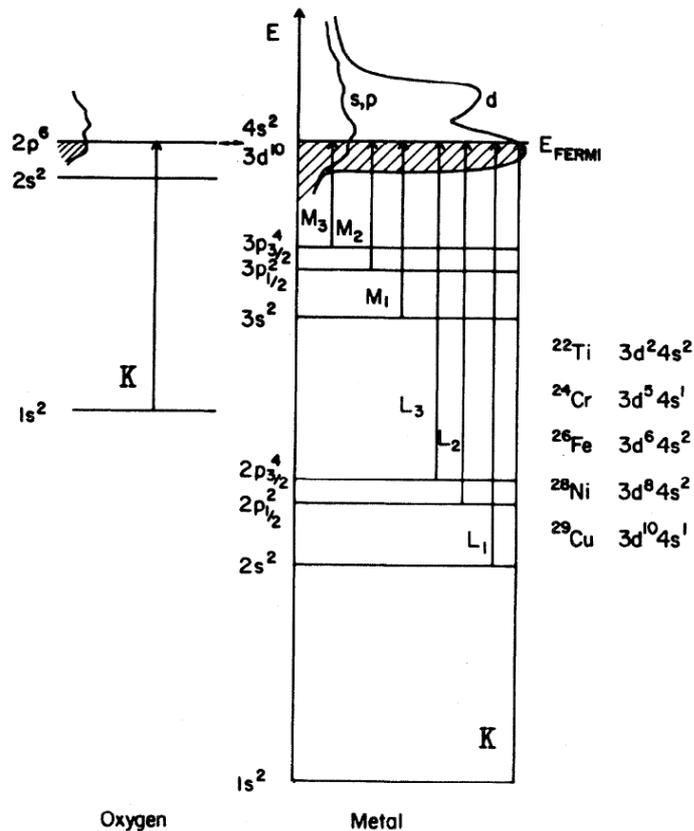


Abbildung 3.10: Übergangsdiagramm für Innerschalenelektronen in 3d-Übergangsmetallen und Oxiden [Gru83].

Die Bezeichnung von Photoeffektübergängen erfolgt mit dem entsprechenden Buchstaben der inneren Elektronenschale des Anfangszustands: K, L, M usw. (Abb. 3.10). In der Abhängigkeit des gesamten Absorptionskoeffizienten μ von der Photonenergie E zeichnen sich die Photoübergänge in Form so genannter Absorptionskanten aus. Diese sind an einer stufenartigen Abnahme der Absorption mit sinkender Photonenenergie zu erkennen, sobald die Energie eines Photons nicht mehr ausreicht, den entsprechenden Übergang auszulösen. Da diese Energie vor allem durch die Lage des Innerschalenniveaus bestimmt wird, spielen Absorptionskanten in einem $\mu(E)$ -Spektrum die Rolle eines Fingerabdrucks für die bestimmte Atomsorte. Die Informationen, die daraus gewonnen werden, sind also elementenspezifisch [Bec07].

Die Photoeffektübergänge werden zum größten Teil über die Auswahlregeln für Dipolstrahlung bestimmt. Für den Fall zirkular polarisierten Lichts sind diese unter anderem $\Delta m_s = 0$, $\Delta m_l = \pm 1$ und $\Delta l = \pm 1$, wo m_s , m_l und

l Spinquantenzahl, magnetische Quantenzahl bzw. Bahndrehimpulsquantenzahl bedeuten [Bec07].

Die Wahrscheinlichkeitsrate P_{if} eines Dipolübergangs aus einem Anfangszustand $|i\rangle$ in einen Endzustand $|f\rangle$ lässt sich mit Hilfe der Fermi'schen „goldenen Regel“ ausrechnen [Stö03]:

$$P_{if} = \frac{\pi e^2 A_0^2}{2\hbar m^2 c^2} |\langle f | \boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p} | i \rangle|^2 \rho_f(E) \quad (3.34)$$

Hierbei handelt es sich um ein Produkt aus dem Matrixelement des Wechselwirkungsoperators $\boldsymbol{\epsilon} \cdot \mathbf{p}$ in Dipolnäherung, wo $\boldsymbol{\epsilon}$ der Polarisationsvektor einer ebenen elektromagnetischen Welle mit der Vektorpotentialamplitude A_0 und \mathbf{p} der Impulsoperator ist, mit der Energiedichte des Endzustands $\rho_f(E)$. Mit e und m werden die Ladung bzw. die Masse des Elektrons bezeichnet. Vereinfacht wird der Übergang in der Näherung eines Einzelpartikels betrachtet, d.h. als Übergang eines Atomrumpflochs im invertierten Energieschema [Bec07].

Aus Formel (3.34) ist ersichtlich, dass man durch Aufnahmen von Absorptionsspektren in der Kantennähe sowohl die Lage von Innerschalenniveaus als auch die Zustandsdichte in der Nähe der Fermi-Energie untersuchen kann. So hängt zum Beispiel die Kantenposition auf der Energieskala vom Oxidationszustand des Atoms ab. Spin-Bahn- bzw. Kristallfeldaufspaltung der Niveaus spiegeln sich in den zusätzlichen Spektrumspeaks wider. Von der Zustandsdichte ist ebenfalls der Spektrumsverlauf abhängig, wobei diese ihrerseits durch die Nachbarschaft des Absorberatoms verändert wird. Der für derartige Untersuchungen relevante Teil umfasst einen Energiebereich von der Absorptionskante bis ungefähr 30 eV oberhalb. Die üblichen Bezeichnungen davon sind XANES („X-Ray Absorption Near Edge Structure“) oder NEXAFS („Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure“), was aus dem Englischen Struktur der Röntgenabsorption in der Nähe einer Kante bedeutet [Bec07, Eis99].

Mit zirkular polarisierter Strahlung ist der Effekt des Dichroismus verbunden: Richtungs- und polarisationsabhängige Änderung des Absorptionsspektrums. Der magnetische Zirkulardichroismus (XMCD, „X-Ray Magnetic Circular Dichroism“) stellt außerdem die magnetisierungsabhängige Spektrumsänderung bei Bestrahlung mit zirkular polarisiertem Licht dar [Eis98, Eis99]. Dieser findet überwiegend in Materialien mit austauschbedingter Aufspaltung des Valenzbands in ein Minoritäts- und in ein Majoritätsunterband, je nach der Spinsausrichtung. In einem Material mit unkompensierter Magnetisierung \mathbf{M} richtet sich die Mehrheit der Spins antiparallel dazu. Das heißt, für diese down-Spins gibt es weniger unbesetzte Zustände im Valenzband als für die entgegengesetzten up-Spins (Abb. 3.11). Dieser Un-

3. Probenherstellung und -charakterisierung

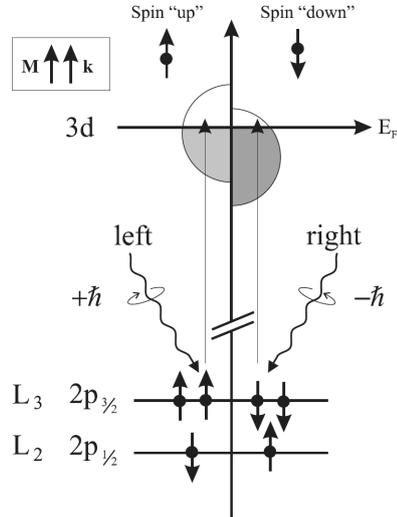


Abbildung 3.11: Schematische Beschreibung von helizitätsabhängigen Übergängen an den L_{2,3}-Kanten eines 3d-Übergangsmetalls [Wen04].

terschied lässt sich mit einem Fluss von spinpolarisierten Elektronen detektieren. Diese werden aufgrund des so genannten Fano-Effekts bei Bestrahlung mit zirkular polarisiertem Röntgenlicht aus den Rumpfniveaus angeregt, falls der Anfangszustand wegen der Spin-Bahn-Kopplung aufgespalten ist [Eis98, Eis99, Ebe99, Bec07]. Dieses vereinfachte Bild des XMCD-Effekts wird als Zweischrittmodell bezeichnet. Der Fano-Effekt wird außerdem auch bei einer Spin-Bahn-Aufspaltung des Endzustands beobachtet [Ebe99]. Als Beispiel für die durch den Fano-Effekt bedingte Spinpolarisation dient der Übergang $2p \rightarrow 3d$ [Kuc02, Bec07], der für die 3d-Materialien vom besonderen Interesse ist (L_{3,2}-Kanten). Unter Vernachlässigung der Spin-Bahn-Aufspaltung des 3d-Zustands berechnet man für den Anfangszustand 2p_{1/2} (die L₂-Kante) 50% Spinpolarisation zu Gunsten von down-Spins für das linkszirkular polarisierte Licht. In diesem Fall hat die als Helizität σ bezeichnete Photonenspinausrichtung eine positive Projektion ($+\hbar$) auf die Ausbreitungsrichtung des Lichts, d.h. $\sigma = \sigma^+$ [Bec07]. Analog erhält man für den 2p_{3/2}-Zustand (die L₃-Kante) 25% Spinpolarisation zu Gunsten von up-Spins in der gleichen Situation. Ein σ^- -polarisiertes Licht induziert Spinpolarisationen des umgekehrten Vorzeichens. Im Endeffekt würde man dann an der L₃-Kante mehr Absorption bei σ^+ als bei σ^- polarisiertem Licht haben, und umgekehrt an der L₂-Kante [Bec07, Eis99]. Das XMCD-Differenzsignal skaliert wie $|\sigma \cdot \mathbf{M}|$ [Eis99, Sch02]. Analog zur Spinpolarisation kann man mit

Hilfe der Bahnmomentpolarisation von angeregten Elektronen das Bahnmoment der unbesetzten 3d-Zustände prüfen. Experimentell bedeutet es eine dichroische Absorptionsänderung mit gemischten Spin- und Bahnmomentanteilen, die jedoch mittels numerischer Analyse aus XMCD-Spektren getrennt voneinander bestimmt werden können [Kuc02]. Zu bemerken ist außerdem die Existenz von linearem Dichroismus mit Röntgenstrahlung (XLD, „X-Ray Linear Dichroism“), bei der die Richtungsabhängigkeit der Zustandsdichte mit einem linear polarisierten Licht geprüft wird. Im Falle von magnetischen Materialien kann XLD magnetisch induziert sein (XMLD) und dann wie M^2 variieren, wo \mathbf{M} die (Untergitter-)Magnetisierung ist [Sch98, Bec07].

Eine der üblichen Methoden zur Messung eines XAS- und XMCD-Signals basiert auf der Registrierung der Zählrate sämtlicher Sekundärelektronen, die wegen der Auger-Übergänge beim Schließen des Atomrumpfflochs entstehen. Man spricht dabei von einer Messung der gesamten Elektronenausbeute („total electron yield“) [Eis99]. Die Auger-Prozesse dominieren über Röntgenfluoreszenz für die L-Kanten sämtlicher Elemente [Bec07]. Zur Steigerung von messbaren Elektronenausbeuten setzt man die Probenoberfläche auf ein negatives elektrisches Potential [Sch02]. Zu beachten ist außerdem die Empfindlichkeit dieser Messmethode bezüglich der Austrittstiefe von Elektronen, die im Probeninneren entstehen. Deren Beitrag zum gesamten Messsignal nimmt exponentiell mit der Entfernung von der freien Probenoberfläche ab. Typischerweise liegen die Werte für die $1/e$ -Distanz bei ca. 2 nm [Stö98].

Eine weitere technische Entwicklung bietet die Methode der Photoemissions-Elektronen-Mikroskopie mit Röntgenstrahlung an (X-PEEM, „X-Ray Photoemission Electron Microscopy“) [Sch02]. Dabei wird wiederum die Zählrate sekundärer Elektronen mit Hilfe von Elektronenoptik orts aufgelöst gemessen. Das dadurch entstehende Bild der Probenoberfläche beinhaltet als erstes die chemischen und topographischen Kontraste. Um den XMCD-Kontrast zu zeigen, werden zwei Aufnahmen der gleichen Probenoberfläche, die jedoch mit unterschiedlichen Lichtpolarisationen, σ_+ und σ_- , und mit der gleichen Photonenenergie in der Kantennähe gemacht wurden, miteinander verglichen. Man kann somit chemisch selektiv die Domänen verschiedener Materialien bei derselben Probe sichtbar machen (Abb. 3.12). Zur besseren Analyse von gewonnenen Bildern werden zusätzlich XMCD-Spektren an den ausgesuchten Probenflächen gemessen. Der Bildkontrast wird verbessert, indem man numerisch die Differenz aus den mit verschiedenen Helizitäten gemachten Aufnahmen bildet und diese dann durch deren Summe normiert, $(I_{\sigma_+} - I_{\sigma_-}) / (I_{\sigma_+} + I_{\sigma_-})$ [Sch02].

Die modernen Messmethoden auf Basis weicher Röntgenstrahlung, wie z.B. XMCD und X-PEEM, werden an Synchrotronstrahlungsquellen realisiert. Dabei handelt es sich um die Elektronenkreisbeschleuniger, die allein

3. Probenherstellung und -charakterisierung

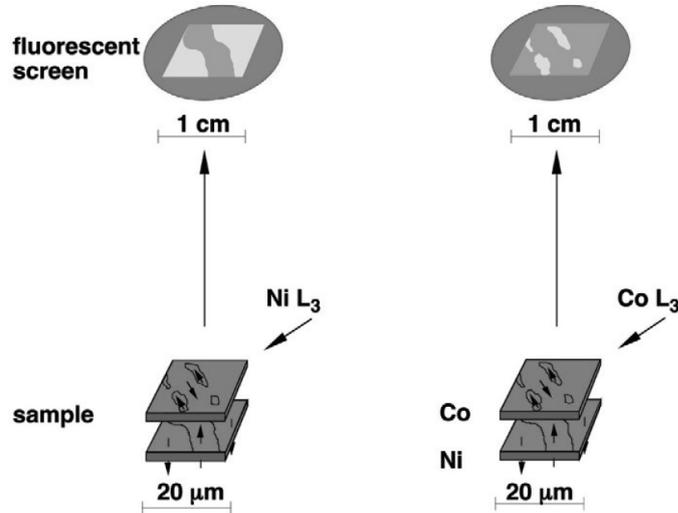


Abbildung 3.12: Schematische Darstellung des Messprinzips bei einer lagenaufgelösten magnetischen Domänenabbildung unter Verwendung von XMCD als Kontrastmechanismus. Durch Einstellen der Photonenenergie auf die Absorptionskanten verschiedener Elemente können magnetische Strukturen einzelner Probenlagen getrennt voneinander auf einem Fluoreszenzschirm abgebildet werden [Kuc04].

mit dem Ziel gebaut wurden, sehr intensive und stark gebündelte elektromagnetische Strahlung beschleunigter Elektronen zu erzeugen. Die für Forschungszwecke gebrauchten Strahlen werden aus dem Synchrotronring über die so genannten Strahllinien nach außen geführt. Man verwendet spezielle Magnetstrukturen wie Lenkmagneten und Undulatoren zur Produktion von linear oder zirkular polarisiertem Röntgenlicht mit sehr hohem Polarisationsgrad. Außerdem wird die Monochromatisierung weicher Röntgenstrahlung durch den Einsatz von Reflexionsgittern und von gekrümmten Spiegeln betrieben, so dass spektroskopische Messungen möglich sind [Eis99].

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten X-PEEM-Messungen sind an der Strahllinie SIM („Surfaces / Interfaces Microscopy“- Oberflächen- / Grenzflächenmikroskopie) an der Swiss Light Source in Villigen, Schweiz entstanden. Die X-PEEM-Messanlage besteht im wesentlichen aus dem kommerziellen LEEM III Modell der Elmitec GmbH. Die verfügbaren Photonenenergien liegen zwischen 90 und 2000 eV, die kleinste Energieauflösung beträgt 0,2 eV. Das Minimum der Ortsauflösung liegt in den meisten Fällen bei 100nm. Die durch den Strahl beleuchtete maximale Fläche ist $30 \times 100\ \mu\text{m}^2$. Während der Messungen befindet sich die Probe im Ultrahochvakuum

auf einem negativen elektrischen Potential von 20 kV.

3.6 SQUID-Magnetometrie

Die Abkürzung SQUID steht für **S**uperconducting **Q**Uantum **I**nterference **D**evice und bezeichnet hiermit die sensibelsten Detektoren für magnetischen Fluss, die es gibt. SQUIDs ermöglichen Messungen jeder physikalischen Grösse, die auf den magnetischen Fluss zurückgeführt werden kann. Ihr Messprinzip beruht auf zwei physikalischen Phänomenen, die beide im supraleitenden Zustand auftreten: Die Flussquantisierung und der Josephson-Effekt [Ban00].

Flussquantisierung bedeutet, dass der magnetische Fluss in einem geschlossenen supraleitenden Ring aufgrund der Phasenkorrelation zwischen den Cooper-Paaren quantisiert ist. Die Grösse eines einzelnen Flussquanten beträgt:

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} = 2,07 \cdot 10^{-15} \text{Vs}. \quad (3.35)$$

Das ‘‘Herz‘‘ eines SQUIDs stellt ein so genannter Josephson-Kontakt (auch ‘‘weak link‘‘ genannt, was ‘‘schwache Kopplung‘‘ heisst) dar. Er besteht aus zwei Supraleitern, die voneinander durch eine dünne, ca. 1-2nm dicke, Isolierschicht oder einen verengten Bereich getrennt sind. Da für die Cooper-Paare zwischen beiden Seiten des Kontaktes dabei eine Tunnelmöglichkeit besteht, sind die entsprechenden Vielteilchenwellenfunktionen schwach miteinander gekoppelt, was die elektrischen Eigenschaften des Kontaktes von der Phasendifferenz zwischen beiden Wellenfunktionen abhängig macht (Josephson-Effekt). Die erste Josephson-Gleichung besagt, dass solange der Maximalwert I_{\max} nicht überschritten wird, ein Gleichstrom I von Cooper-Paaren durch die Tunnelbarriere fließt [Ban00]:

$$I = I_{\max} \sin(\Theta_1 - \Theta_2). \quad (3.36)$$

Dieser Strom fließt auch ohne äussere Spannung. Hierbei sind Θ_1 und Θ_2 die entsprechenden Phasen der Wellenfunktionen links und rechts von der Barriere, $\psi_1 = \psi_0 \exp(i\Theta_1)$ bzw. $\psi_2 = \psi_0 \exp(i\Theta_2)$.

Von besonderem Interesse ist die Abhängigkeit des Maximalwertes I_{\max} des Josephson-Gleichstroms vom äusseren magnetischem Feld \mathbf{B}_{ext} , das im Josephson-Kontakt einen magnetischen Fluss Φ_{ext} erzeugt. Falls das Feld parallel zur Isolierschicht angelegt ist und der Querschnitt des Kontaktes

3. Probenherstellung und -charakterisierung

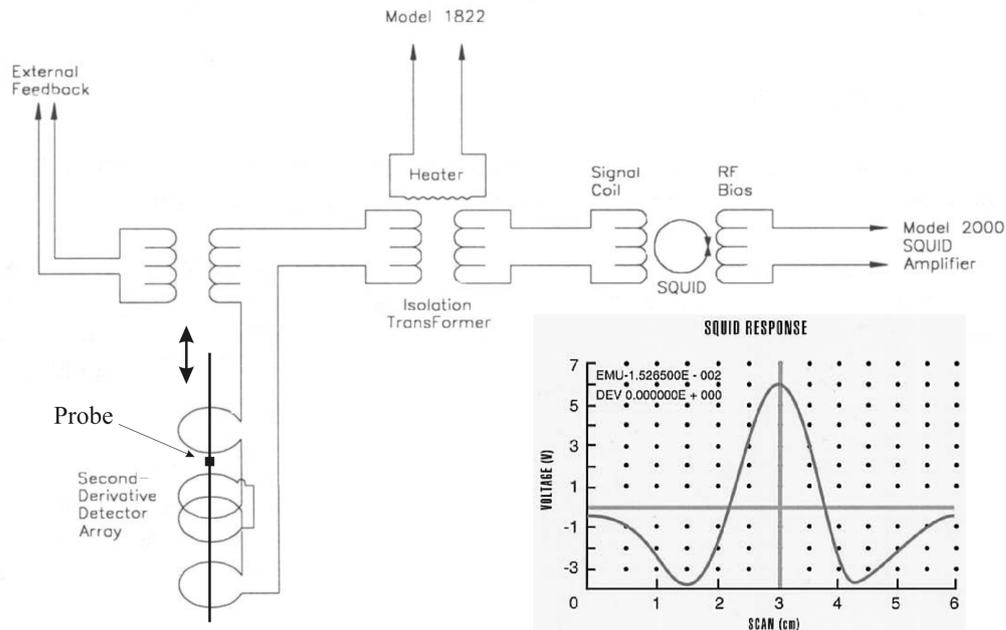


Abbildung 3.13: Schematische Darstellung des longitudinalen SQUID-Systems, MPMS-5S von Quantum Design, [McE94, Qua99]

rechteckig ist, wird diese Feldabhängigkeit mit folgender Formel beschrieben:

$$I_{\max}(\mathbf{B}_{\text{ext}}) = I_{\max}(0) \frac{\sin \frac{\pi \Phi_{\text{ext}}}{\Phi_0}}{\frac{\pi \Phi_{\text{ext}}}{\Phi_0}} \quad (3.37)$$

Dieses Ergebnis entspricht einem optischen Beugungsmuster an einem rechteckigen Spalt und ist somit ein Beispiel für eine Quanteninterferenz [Ban00].

Insgesamt existieren zwei Arten von SQUIDs, nämlich das DC-SQUID und das RF-SQUID. In der AG Kleemann werden die magnetometrischen Messungen an einem RF-SQUID durchgeführt.

Für magnetometrische Messungen braucht man eine Einrichtung, die das magnetische Moment in ein mit dem SQUID messbares Flusssignal überführt. Im SQUID-System der Firma Quantum Design, Typ MPMS-5S, ist dies durch einen Satz von drei supraleitenden Detektierungsspulen (Abb. 3.13, "Second-Derivative Detector Array") realisiert [McE94, Qua99]. Sie sind um den Probenraum herum gewickelt, der zugleich entlang der Achse des supraleitenden Magneten verläuft. Die gesamte Länge des Spulensets beträgt etwa 3 cm. Die oberste und die unterste Spule bestehen aus jeweils einer einzigen Windung und zwar im Uhrzeigersinn. Die mittlere Spule enthält zwei Windungen entgegen dem Uhrzeigersinn. Eine solche Spulenkonfiguration wird

3.7 SQUID-Aufbau für magnetoelektrische Messungen

als Gradiometer zweiter Ordnung bezeichnet.

Während einer Messung wird die Probe mit Hilfe eines Schrittmotors entlang der Achse des Magneten hin und her bewegt. Aufgrund dieser Bewegung induziert das magnetische Probenmoment einen elektrischen Strom in den Detektierungsspulen, der dort eine Flussänderung bewirkt und somit über den so genannten Isolation Transformer und die Signalspule ("Signal Coil") zur entsprechenden Änderung der SQUID-Ausgangsspannung als Funktion der Probenposition führt (siehe Inset in der Abb. 3.13). Mit Hilfe einer Anpassung lässt sich daraus das magnetische Moment der Probe bestimmen [McE94].

Das konstante Magnetfeld bis maximal 5T wird von einer supraleitenden Spule erzeugt. Zur Messung magnetischer ac-Suszeptibilität kann ein magnetisches Wechselfeld von einer zusätzlichen, um den Probenraum herum gewickelten kleinen ac-Spule produziert werden. Die Amplitude des zeitabhängigen induzierten magnetischen Moments wird dann mit Hilfe einer Lock-In-Technik über den Pick-Up-Spulensatz detektiert.

Der Probenraum ist ein Rohr mit einem Innendurchmesser von 9 mm, dessen Achse identisch mit der Achse der supraleitenden Magnetspule ist. Der Probenraum steht unter Grobvakuum und wird ständig mit Heliumgas gespült. Mit Hilfe von zwei im unteren Teil des Rohrs befindlichen Thermometern und zwei Heizungen kann die Regelung der Proben temperatur in einem Temperaturintervall von 1,9K bis 400K durchgeführt werden [McE94, Qua99].

Die gesamte Steuerung der Messungen erfolgt vollautomatisch über einen Rechner nach einem eingegebenen Programm. Darüber hinaus kann man an den verfügbaren IEEE-488-Bus-Schnittstellen verschiedene PC-steuerbare Geräte anschliessen und sie dann über die in der EDC-Sprache ("External Device Control"- Steuerung externer Geräte) geschriebenen Programme ansprechen.

Für das Problem elektrischer Kontakte an einer Probe sind zwei Lösungen gefunden worden [Bor04, Hoc04b]. Wie im nächsten Paragraph beschrieben wird, haben wir uns schließlich für den Typ 1 [Bor04] entschieden, da der Typ 2 aus bisher unverstandenen Gründen unreproduzierbare Ergebnisse lieferte.

3.7 SQUID-Aufbau für magnetoelektrische Messungen

Zum ersten Mal wurde der lineare ME-Effekt von Astrov in 1960 gemessen [Ast60]. Sein Messaufbau bestand im wesentlichen aus der zwischen zwei

3. Probenherstellung und -charakterisierung

Kondensatorplatten eingeklemmten Probe, die sich gleichzeitig im Inneren einer magnetischen Pick-Up-Spule befand. Das Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes an die Probe resultiert im Falle eines linearen ME Effekts in der Induktionsspannung gleicher Frequenz an den Spulenkontakten. Die weitere Entwicklung [O'D70] der Messapparate fand allerdings zu Gunsten einer „konjugierten,, Methode statt, bei der die magnetisch induzierte elektrische Polarisation, $P(H)$, [Rad61, Fon63b, Riv94] gemessen wird, im Gegensatz zur Originalmethode von Astrov, $M(E)$ [Ast60, Fol61, Sht63]. Als Hauptgrund dafür ist die Tatsache zu nennen, dass das Anlegen von starkem elektrischem Feld im Vergleich zu magnetischem mit der gleichen Feldenergiedichte experimentell schwieriger ist. Im Falle von Cr_2O_3 sind die durch unterschiedliche Methoden gemessenen ME Suszeptibilitätswerte gleich groß [O'D66]. Für die neulich entwickelten Materialien [Lot04, Zav05, Hur04, Don06] kann allerdings diese Relation ungültig werden, falls die in Paragraph 2.1.1 erwähnten Bedingungen nicht mehr erfüllt sind. Das Messprinzip von Astrov wird in dem von mir entwickelten Aufbau weiter verwendet, profitiert jedoch von den Vorteilen der modernen SQUID-Magnetometrie.

In der Arbeit [Kit94] wurde die SQUID-Magnetometrie schon einmal erfolgreich für dc-Messungen von ME Suszeptibilität angewendet, indem man ein selbstgebautes SQUID-Apparat konzipiert hatte. Derselbe Autor versuchte einen konventionellen SQUID-Aufbau von Quantum Design zum selben Zweck einzusetzen. Der Grundprinzip bestand im Abkoppeln des Signals, das dem elektrisch induzierten Moment entsprach, von der Rückseite des SQUID-Kontrollers. Eine Lock-In-Technik wurde bei 80 Hz zum Detektieren eingesetzt. Dieser Messaufbau scheint komplizierter zu sein als die von mir entwickelte, vor allem weil die zusätzliche Analyse des SQUID-Ausgangssignals dabei nötig wird.

Bei unseren Vorarbeiten wurde der ME Effekt am Cr_2O_3 mit einem konventionellen SQUID-Aufbau gemessen [Bor05, Hoc04a]. Das konstante elektrische Feld wurde über dünne Kupferdrähte, die mit Silberleitpaste an die Probenoberflächen angeklebt waren, an die Probe geleitet. Die Probe wurde zwischen zwei Teflonmembranen in einem Kunststofftrinkhalm eingeklemmt und dann in das Probenrohr eines SQUID-Magnetometers (MPMS5S, von Quantum Design) eingeführt. Die ME Suszeptibilität berechnete man als Steigung bei der Auftragung des gemessenen zeitunabhängigen magnetischen Momenten gegen das angelegte elektrische Feld.

Diese Idee wurde weiter entwickelt, so dass eine vollautomatische Messung von ME Suszeptibilität mit Hilfe eines kommerziellen SQUID-Magnetometers möglich wurde. Das schematische Plan ist in der Abb. 3.14 dargestellt. Das Magnetfeld in der ac-Spule wurde mit einer Abtrennung vom entsprechenden Netzteil „ausgeschaltet“ (Quantum Design Model 1822 [Qua99]). Die Spu-

3.7 SQUID-Aufbau für magnetoelektrische Messungen

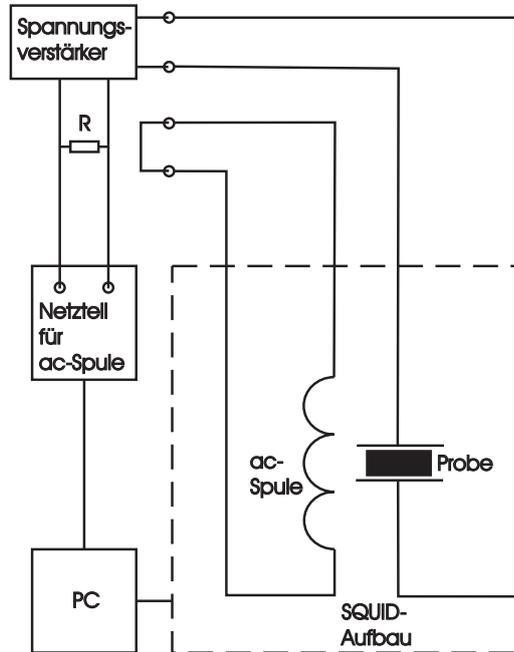


Abbildung 3.14: Schema der elektrischen Verbindungen, die für Betrieb eines kommerziellen SQUID-Magnetometers für ME Suszeptibilitätsmessungen nötig sind.

lenkontakte wurden miteinander kurz geschlossen. Der Strom $I = I_{\max} \cos \omega t$ wird von der Stromquelle an den neuen Widerstand, R , umgeleitet. Der entsprechende Spannungsabfall, $U = RI_{\max} \cos \omega t$, wird mit Hilfe eines Spannungsverstärkers vergrößert (bzw. verkleinert) und schließlich an die Probe angelegt. Beim Ausführen eines Standardbefehles zur Messung der ac-Suszeptibilität soll dann im Falle eines linearen ME Effekts ein magnetisches Wechselmoment m' mit der gleichen Frequenz, ω , über die Pick-Up-Spule detektiert werden.

Zum Testen dieser Idee haben wir einen (111)-orientierten (im so genannten c -Schnitt) Cr_2O_3 -Einkristall (MaTeck, Jülich, Deutschland) in den gleichen Probenhalter wie oben beschrieben [Hoc04a] eingebaut. Der Kristall hatte rechteckigen Seitenflächen und war 0,5 mm dick. Die c -Achse wurde sowohl parallel zum angelegten elektrischen Feld als auch zur Symmetrieachse des Probenrohrs ausgerichtet. Es wurde einen Messwiderstand von 44Ω zum Anlegen einer elektrischen Wechselspannung mit der Amplitude $U_{\max} \leq 3,2$ V benutzt. Diese wurde über den Breitbandleistungsverstärker (Krohn-Hite Corp., model 7602) um etwa das zehnfache vergrößert und schließlich an die Probe weitergeleitet. Es wurde keine merkliche Phasenverschiebung zwischen

3. Probenherstellung und -charakterisierung

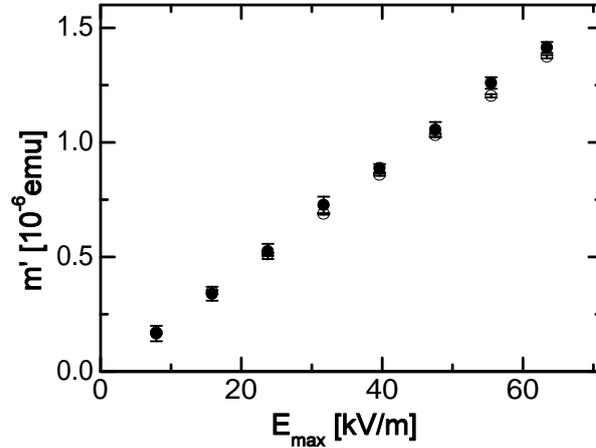


Abbildung 3.15: Elektrisch induziertes magnetisches Moment m' von einem c-orientierten Cr_2O_3 -Einkristall gegen die Amplitude, E_{\max} , des elektrischen Feldes, $E = E_{\max} \cos \omega t$, gemessen bei der Temperatur $T = 260$ K und bei den Frequenzen $f = \omega/2\pi = 1$ Hz (offene Kreise) und $f = 10$ Hz (gefüllte Kreise) nach ME Kühlen von 330 bis 20 K in zwei parallel zur c-Achse angelegten Feldern, $E_{\text{fr}} = 300$ kV/m und $\mu_0 H_{\text{fr}} = 0,6$ T.

dem Ausgang des Leistungsverstärkers und der Probenspannung für die verwendeten Frequenzen $1 \leq f \leq 10$ Hz mittels eines Oszilloskops festgestellt. Zum Erzeugen eines AF Eindomänenzustandes [Sht63] wurde der Cr_2O_3 -Einkristall in gleichzeitig angelegten magnetischen und elektrischen Feldern, $\mu_0 H_{\text{fr}} = 0,6$ T bzw. $E_{\text{fr}} = 300$ kV/m von 330 bis 20 K abgekühlt. Ansonsten hätte das totale Signal im Fall eines Multidomänenzustands fast Null sein können. Die lineare Abhängigkeit des ME Signals, m' , von der Amplitude des elektrischen Feldes, E_{\max} , wurde bei 260 K und bei zwei Messfrequenzen $f = \omega/2\pi = 1$ und 10 Hz überprüft (Abb. 3.15) und bestätigt. Die Messwerte m' waren für beide Frequenzen gleich. Allerdings zeigten sich die statistischen Fehler bei $f = 1$ Hz um eine Größenordnung kleiner als bei $f = 10$ Hz, $\Delta m' \approx 10^{-9}$ bzw. 10^{-8} emu. Die Erklärung dafür wird bei der unten ausgeführten Diskussion der Messergebnisse gegeben. Interessanterweise lag der Fehler von 10^{-9} emu bei 1 Hz sehr nah am Empfindlichkeitsmaximum für ac-Messungen beim MPMS5S-System [Qua99]. Dieses ist um eine Größenordnung kleiner als im Fall von dc-Messungen [Qua01] und stellt somit einen weiteren Vorteil für die entwickelte Messmethode dar.

Die Messergebnisse für die ME Suszeptibilität α_{33} in Abhängigkeit von

3.7 SQUID-Aufbau für magnetoelektrische Messungen

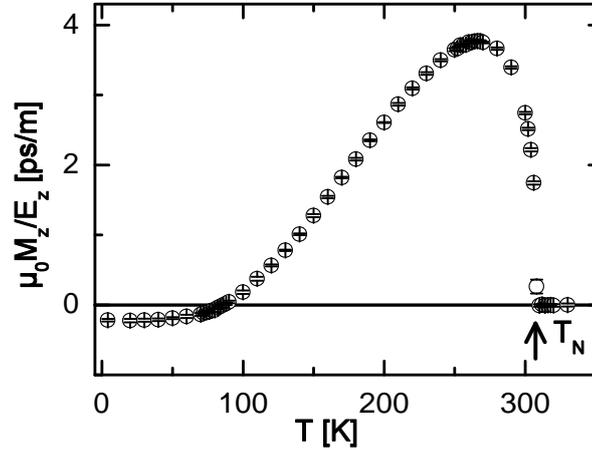


Abbildung 3.16: ME Suszeptibilität (mit Fehlerbalken) gegen Temperatur T , gemessen bei $f = 1$ Hz und $E_{\max} = 63,4$ kV/m nach ME Kühlen.

	Unser Messaufbau [Bor07b]	Rivera [Riv94]	Kita [Kit94]
$\alpha_{33}(4.2 \text{ K}), \text{ ps/m}$	-0,22	-0,41	-0,27
$T_{\alpha=0}, \text{ K}$	86	85	87
$\alpha_{33}^{\max}(T_{\max}), \text{ ps/m}$	3,8	4,1	5,1
$T_{\max}, \text{ K}$	266	263	255

Tabelle 3.1: Vergleich von ME Suszeptibilitätswerten für Cr_2O_3 .

der Temperatur sind in der Abb. 3.16 gezeigt. Die Messung wurde mit einer Feldamplitude von $E_{\max} = 63,4$ kV/m und bei der Frequenz $f = 1$ Hz nach einem gleichartigen ME Kühlen wie oben beschrieben durchgeführt. Der Vergleich mit den Messdaten, die von den anderen Gruppen am Cr_2O_3 berichtet worden sind [Ast60, Sht63, Rad61, Fol61, Fon63b, O'D66, Riv94, Hoc04a], zeigt eine sehr gute qualitative und quantitative Übereinstimmung. Die wesentlichen Merkmale, wie z.B. negatives α_{33} bei einer tiefen Temperatur, $T = 4,2$ K, der Vorzeichenwechsel bei $T_{\alpha=0} = 86$ K, das Erreichen des Maximums bei $T_{\max} = 266$ K und das Verschwinden von α_{33} oberhalb der Néel-Temperatur $T_N = 308,5$ K sind sehr gut reproduzierbar (siehe Tabelle 3.1

3. Probenherstellung und -charakterisierung

und Abb. 3.16). Die quantitativen Abweichungen von den Messwerten anderer Forscher [Riv94, Kit94] sind offenbar zum einen auf eine unvollständige Abdeckung der Probenflächen mit dem Elektrodenmaterial zurückzuführen. Dieser Umstand würde den Unterschied zwischen dem effektiven Messvolumen im Kristall und dem geometrisch berechneten erklären. Zum anderen kann das Auftreten von einem nichthomogenen elektrischen Feld an den Probenrändern das Ergebnis beeinflussen. Eine geringfügig nichtkollineare Orientierung der *c*-Achse des Kristalls und der Symmetrieachse der Pick-up-Spule zueinander sollte als ein weiterer möglicher Grund erwähnt werden. Die kleinste noch messbare ME Suszeptibilität wird für diesen Messaufbau auf 0,01 ps/m abgeschätzt. Somit liegt diese im gleichen Bereich wie das Empfindlichkeitslimit, das von Rivera [Riv94] für seine $P(H)$ -Messmethode angegeben wurde. Demnach könnte unser Messaufbau weltweit zu einem der empfindlichsten gehören. Die unterste Messgrenze bei unserem Aufbau ist offensichtlich kleiner, als die für den SQUID-Apparat von Kita [Kit94], bei dem ein höheres Rauschenniveau berichtet wurde.

Zu Hauptvorteilen des Messaufbaus zählt, erstens, die hohe Messempfindlichkeit des SQUID-Magnetometers, die nicht zuletzt durch die Kombination mit der Lock-In-Technik erhöht wird. Alle Optionen und Programmbefehle des MPMS-Systems bleiben zugänglich. Als Beispiel dafür ist die Zweipunkt-methode [Qua99] zu nennen. Diese wurde ursprünglich vom Quantum Design für ac-Suszeptibilitätsmessungen entwickelt und sorgt für geringeres Rauschniveau am SQUID-Detektor. Dadurch sind Messungen bei sehr niedrigen Frequenzen bis zu 0,001 Hz möglich. Konstante elektrische und magnetische Felder lassen sich gleichzeitig während der ME Messungen anlegen. Damit können feldinduzierte Effekte untersucht werden. Die Testmessungen ergaben keinen signifikanten imaginären Teil am ME Signal, m'' . Offensichtlich hängt dieser Effekt mit der deutlich höheren Frequenz der AF Resonanzen im Cr_2O_3 [Day57] zusammen, im Vergleich zu den verwendeten Messfrequenzen. Trotzdem kann diese Option für Untersuchungen an anderen ME Materialien nützlich sein.

Da das SQUID-System lediglich über die Messoption für die erste Harmonische verfügt, sind keine direkte Messungen von quadratischem und höheren ME Effekten möglich. Eine Lösung bietet dafür die zusätzliche Installation eines passenden Frequenzteilers am eingehenden elektrischen Messsignal an. Die andere Möglichkeit besteht im Anlegen von konstanten elektrischen und magnetischen Feldern während der ME Messungen [Riv94]. Im Falle von Materialien mit relativ großen magnetischen Permeabilitätswerten sollten magnetische Entmagnetisierungsfelder eventuell berücksichtigt werden [O'D70].

Der Einfluss von konstanten elektrischen und magnetischen Feldern auf Messergebnisse bei magnetisch induzierten ME Effekten wird in der Arbeit

3.7 SQUID-Aufbau für magnetoelektrische Messungen

[Riv94] beschrieben. Bei Messungen von elektrisch induzierten ME Effekten sehen die entsprechenden Formeln anders aus. Der Nomenklatur von [Fie05] und [Riv94] folgend lassen sich die ersten vier ME Effekte, α , β , γ und δ , in der Form darstellen:

$$\mu_0 M/E = \alpha + \beta H + (\gamma/2)E + \delta EH \quad (3.38)$$

Setzt man elektrische und magnetischer Felder, $E = E_0 + e_0 \cos \omega t$ bzw. $H = H_0$, explizit in (3.38) ein und lässt alle Komponenten außer der ersten harmonischen ($\propto \cos \omega t$) weg, dann ergibt sich für die messbare ME ac-Suszeptibilität:

$$\mu_0 M/e_0 = \alpha + \beta H_0 + \gamma E_0 + 2\delta E_0 H_0 \quad (3.39)$$

Hierbei bezeichnet E_0 bzw. H_0 das konstante elektrische bzw. magnetische Feld, e_0 ist die Amplitude des elektrischen Wechselfeldes. Damit lassen sich alle vier ME Effekte durch das Variieren oder Nullen der Feldoffsets E_0 und H_0 unabhängig voneinander bestimmen.

Eines der Hauptprobleme für alle Messtechniken, die nach der Astrov'schen Induktionsmethode funktionieren, ist das Problem von Streufeldern [O'D70]. Auf einer Seite bezieht es sich auf die Spannungen, die in einer Pick-Up-Spule aufgrund der durch die Probe fließenden Wechselströme induziert werden ("Pick-Up vom Magnetfeld"). Auf der anderen Seite handelt es sich um die Signale, die aufgrund einer elektrischen Streukapazität zwischen den Probenelektroden und der Pick-Up-Spule entstehen ("Pick-Up vom elektrischen Feld"). Das Problem des magnetischen Pick-Up wird in unserem Fall zum Teil durch das Verwenden der Zwei-Punkte-Methode gelöst. Diese Methode gehört zu MPMS-Standardaufbau für ac-Suszeptibilitätsmessungen. Zum anderen hängen die beiden unerwünschten Effekte von der Zahl der Windungen in der Pick-Up-Spule, N , sowie von der Messfrequenz, f [O'D70], sehr stark ab. Die Signale sind nämlich $\propto f^2$ für das magnetische bzw. $\propto f^2 N^2$ für das elektrische Pick-Up. Die bisherigen, nach dem Prinzip von Astrov konzipierten Messapparate wurden mit den Parametern $f \approx 1 - 10$ kHz und $N \approx 10^2 - 10^4$ betrieben [Ast60, Sht63, Fol61, Mar66]. In unserem Fall erzielte man relativ rauschenarme Messergebnisse für $f = 1 - 10$ Hz (Abb. 3.15) und mit einer Spule, die als Gradiometer zweiter Ordnung mit einer gesamten Zahl der Windungen, $N = 4$, gewickelt war. Der Vergleich lässt also für diesen Messaufbau eine viel geringere Anfälligkeit für Pick-Up feststellen.

Materialien

4.1 Co/Pt-Multilagen

Die $[\text{Co/Pt}]_n$ -Multilagen sind Heteroschichten, die aus sich abwechselnden dünnen Schichten von Co und Pt bestehen. In der optimalen Konfiguration besitzen die Multilagen senkrechte magnetische Anisotropie, was diese attraktiv für zahlreiche Anwendungen macht. Die beiden Materialien wachsen dabei in einer kubisch-flächenzentrierten Struktur mit einer (111)-Texturierung. Die Gitterkonstante in der (111) Ebene beträgt für Co $d_{(111)}^{\text{Co}} = 2,051 \text{ \AA}$ und für Pt $d_{(111)}^{\text{Pt}} = 2,265 \text{ \AA}$.

Wie experimentell gefunden wurde, zeigen die Co/Pt-Multilagen eine perfekt senkrechte magnetische Anisotropie, falls die Co-Dicke bei ca. $0,3 - 0,4 \text{ nm}$ und die Pt-Dicke oberhalb von $1,0 - 1,2 \text{ nm}$ liegt [Zep89, Lin91, Gre92]. Mit dünneren Co-Schichten lassen sich die Pt-Lagen nicht mehr vollständig voneinander trennen. Die magnetischen Hystereseschleifen werden breiter und weniger rechteckig mit steigender Wiederholungszahl n [Gre92].

Zu den Ursachen für das Auftreten der magnetischen senkrechten Anisotropie zählt vor allem die Oberflächenanisotropie, die beim Kobalt an der Grenze zum Platin auftritt und die im Unterschied zur Formanisotropie die senkrechte leichte Achse fördert [Sha06]. Die einzelnen Co-Schichten werden sowohl durch die von ihnen ausgelöste magnetische Polarisation in den Pt-Zwischenlagen als auch über die Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY)-Wechselwirkung, die ebenfalls über Pt-Lagen vermittelt wird, miteinander gekoppelt. Das heisst, die gesamte Struktur muss als ein einzelner Ferromagnet betrachtet werden [Kne05].

Das Wachstum von senkrechten, (111) orientierten Co/Pt-Multilagen wurde sowohl auf einkristallinen, Si (001)/SiO, GaAs (111) [Sha06, Fry00] als auch auf amorphen Substraten wie z.B. Glas [Lin91, Gre92] mit Erfolg ge-

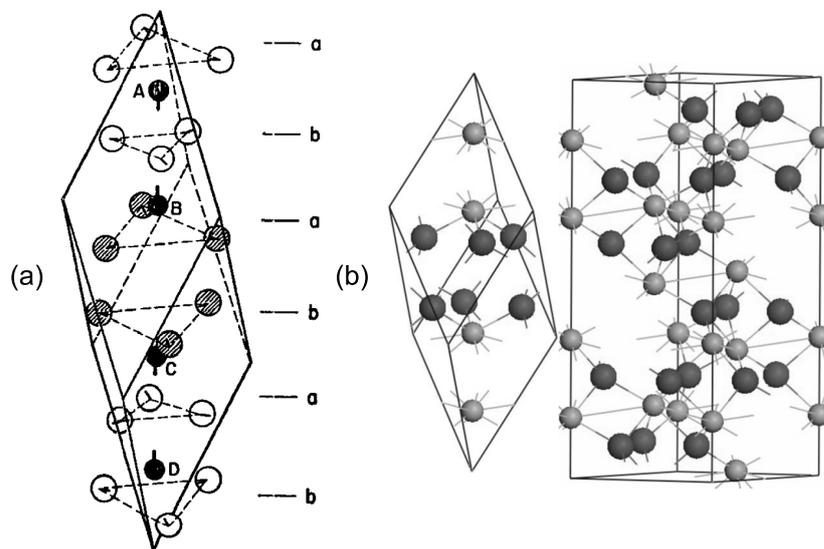


Abbildung 4.1: (a) Rhomboedrische Einheitszelle der Korundstruktur. Große bzw. kleine Kugeln bezeichnen Sauerstoff- bzw. Metallionen. Die Buchstaben a, b zeigen die Reihenfolge der dichtesten Hexagonalpackung von Sauerstoffionen [Goo71]. (b) Primitive rhomboedrische neben der hexagonalen Einheitszelle. Kleinere hellere bzw. größere dunklere Kugeln bezeichnen Cr- bzw. O-Atome [Shi09].

zeigt. Als sehr hilfreich für das optimale Multilagenwachstum hat sich die Verwendung einer vergleichsweise dicken (10 – 50 nm) ersten Pt-Schicht als so genanntem „Puffer“ erwiesen. Dieser bildet die passende Grundlage für die nachfolgenden Schichten [Shi93]. Die Schichtstruktur in der Wachstumsebene ist in den meisten Fällen polykristallin mit der gleichen kristallographischen Orientierung senkrecht dazu [Gre92, Shi93, Kas98]. Bei Erhöhung der Wachstumstemperatur von 300K bis auf 700K nehmen die Korngrößen zu [Kas98]. Ab einer Depositionstemperatur von 500K findet eine Durchmischung in den Co/Pt-Grenzflächen statt. Bei Multilagen, die auf Si-Substraten aufgewachsen wurden, hat man außerdem bei den Temperaturen oberhalb von 600K die Bildung von Pt_2Si festgestellt [Kas98].

4.2 Chromoxid Cr_2O_3

Cr_2O_3 (Chrom(III)oxid) stellt die thermodynamisch stabilste Oxidform des Chroms dar. Die Farbe von dicken Kristallen variiert von dunkelgrün bis schwarz, während Granulat und dünne Schichten grün sind [Ger97].

4. Materialien

Die Kristalle haben die rhomboedrische Struktur des Korunds (Al_2O_3). Diese kann entweder mit einem rhomboedrischen oder mit einem hexagonalen Gitter beschrieben werden:

- Rhomboedrisch (Abb. 4.1a):

Spitzenwinkel zwischen zwei Rhomboederkanten $\alpha_{\text{rh}} = 55,11^\circ$, die Kantenlänge $a_{\text{rh}} = 5,362 \text{ \AA}$. Die Zelle enthält zwei Formeleinheiten [Lew66].

- Hexagonal (Abb. 4.1b):

Die charakteristischen Kantenlängen sind $a_{\text{hex}}=4,961 \text{ \AA}$ und $c_{\text{hex}} = 13,600 \text{ \AA}$. Die Zelle enthält sechs Formeleinheiten [Lew66]. Die [111]-Achse der rhomboedrischen Einheitszelle stimmt mit der [0001]-Achse der hexagonalen überein.

Die Cr_2O_3 -Einkristalle haben die gleiche Mohs'sche Härte, 9 [Ger97], sowie eine annähernd gleiche dielektrische Konstante bei Zimmertemperatur, $\epsilon = 12$, im Vergleich zum Aluminiumoxid Al_2O_3 , $\epsilon = 7,5$ [Gün32]. Die Schmelztemperatur beträgt $2435 \text{ }^\circ\text{C}$. Die chemische Aktivität des Chrom(III)-oxids ist gering, es ist unlöslich in Wasser, Alkoholen, Säuren und Alkalien [Ger97]. Die Bandlücke liegt bei $3,4 \text{ eV}$. Die Verbindung kann in der Regel als ein p-leitender Halbleiter beschrieben werden [Gon08, Gme60].

Unterhalb von $T_N = 308 \text{ K}$ bilden die Cr^{3+} -Spins eine AF uniaxiale Anordnung entlang der dreifachen Rotationsachse c . Das magnetische Moment eines Ions weicht vom idealen Wert von $\mu = 3\mu_B$ ab [Shi09]. Während sich aus Messungen des g-Faktors mittels AF Resonanz das Moment von $\mu_{\text{AFMR}} = 2,97\mu_B$ ergibt [Fon63a], liefern die älteren bzw. die neueren und angeblich präziseren Messungen mit der Methode der Neutronenstreuung den Wert von $2,76\mu_B$ bzw. $2,48\mu_B$ [Cor65, Bro02]. Die magnetische Einheitszelle stimmt mit der rhomboedrischen überein und umfasst insgesamt 4 Spins. Der AF Vektor \mathbf{l} wird definiert als $\mathbf{l} = \mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_2 + \mathbf{s}_3 - \mathbf{s}_4$ (siehe Abb. 2.1). Da das Verhältnis von der magnetische Anisotropie- zur Superaustauschenergie relativ gering ist ($\approx 10^{-4}$), lässt sich das kritische Verhalten vom Cr_2O_3 mit einem 3D-Heisenberg-Modell beschreiben [Mar94, Sha77]. Unterhalb des AF Phasenübergangs verändern sich die entsprechenden Gitterkonstanten aufgrund von magnetischen Wechselwirkungen. Die Änderungen betragen bei $T = 0 \text{ K}$, $\Delta a = -0,0060 \pm 0,0003 \text{ \AA}$ und $\Delta c = 0,018 \pm 0,002 \text{ \AA}$ [Alb76].

Ein entlang der c -Achse angelegtes magnetisches Feld [Fon62, Sha77, Pop92, Bel93] oder ein äußerer mechanischer Druck in der gleichen Richtung [All73], die oberhalb der jeweiligen kritischen Werte liegen, lösen einen Spin-Flop-Übergang aus. Das kritische magnetische Feld H_{Crit} ist in der Nähe von

T_N ca. 12 T groß. Mit sinkender Temperatur nimmt dieses ab, bis es bei ca. 100K die Sättigung mit ungefähr 6T erreicht. Wie von Fiebig *et al.* [Fie96b] gezeigt wurde, ordnen sich die Spins in der Spin-Flop-Phase entlang einer der drei zweifachen Rotationsachsen, die in der Ebene senkrecht zur c-Achse liegen.

Eng mit der AF Anordnung ist der lineare ME Effekt verbunden (siehe 2.1.3). Die magnetische Symmetrie erlaubt außerdem neuartige magneto-optische Effekte im Cr_2O_3 . Diese sind die durch das elektrische Feld induzierte Rotation der Polarisations Ebene des linear polarisierten Lichts [Kri86, Kri88], sowie spontane nichtreziproke Rotation und Elliptizität in Reflexion und Transmission [Pis91, Kri93, Kri96]. Der kritische Exponent für die ME Suszeptibilität in der Umgebung von T_N beträgt $\epsilon = 0,35 \pm 0,01$ [Fis71]. Es findet eine Verschiebung der Néel-Temperatur unter dem Einfluss eines angelegten magnetischen Felds [Sha77, Yac77] sowie unter einer mechanischen Spannung [Gor73] statt.

Untersuchungen [Che02a] haben ergeben, dass beim Aufdampfen dünner Co-Schichten auf eine (0001)-orientierte Cr_2O_3 -Oberfläche eine Oxidation des Kobalts zum CoO bei gleichzeitiger Reduktion des Cr_2O_3 zum CrO_2 stattfindet.

4.3 Chromdioxid CrO_2

CrO_2 ist ein metallisches Oxid, das schwarz gefärbte Kristalle mit einer Rutil-Struktur bildet. Die Abmessungen der entsprechenden tetragonalen Zelle sind $a = 4,41 \text{ \AA}$ und $c = 2,91 \text{ \AA}$. Diese umfasst zwei Formeleinheiten [Bul02]. Die Cr-Ionen besitzen die elektronische Konfiguration $[\text{Ar}]3d^2$ und sind in einem Cr^{+4} -Oxidationszustand. Das magnetische Moment eines Ions beträgt $2\mu_B$ [Gup99]. Theoretischen Untersuchungen [Lew97] zur Folge muss das CrO_2 halbmetallisch sein. Das bedeutet, daß eines der beiden Elektronen zu einem komplett gefüllten Minoritätsunterband gehört, in dem das Fermi-Niveau innerhalb der Energiebandlücke liegt, während sich der andere Elektronenzustand in einem halbgefüllten Majoritätsunterband befindet [Siu02]. Die Leitungselektronen sollten im CrO_2 demnach eine 100%-Spinpolarisation aufweisen. Experimente haben die Existenz der Energiebandlücke sowie eine Spinpolarisation von ca. 90% bestätigt [Käm87, Sou98]. Dies ist die höchste bekannte Spinpolarisation unter allen Materialien, was CrO_2 sehr attraktiv für zahlreiche spintronische Anwendungen macht. Die Austauschkopplung zwischen den beiden Elektronen sorgt im CrO_2 für Ferromagnetismus unterhalb von $T_C = 392 \text{ K}$. Die elektrische Leitfähigkeit hat einen metallischen Charakter [Coe02].

4. Materialien

Die Oberfläche von CrO_2 ist unter Atmosphärbedingungen thermodynamisch metastabil mit einer Tendenz zur Umwandlung in die stabilste Form Cr_2O_3 unter Reduktion von Cr^{4+} in Cr^{3+} . Dieser Vorgang wird bei Temperaturen oberhalb von 200°C stark beschleunigt [Leo07]. Die typischerweise 1-3 nm dicke Cr_2O_3 -Oberflächenschicht sorgt für einen Tunnelmagnetowiderstandseffekt in Proben aus zusammengepressten CrO_2 -Teilchen [Coe98].

Da die CrO_2 -Phase erst bei hohem Sauerstoffdruck stabil ist, besteht eine der entsprechenden Herstellungsmethoden im thermisch induzierten Zerfall von CrO_3 unter einem Sauerstoffdruck von mindestens 10 bar [Bul02]. Eine andere, einfachere Methode zur Herstellung von granularem CrO_2 aus CrO_3 ohne Einsatz von Sauerstoffüberdruck wurde von A. Bajpai *et al.* entwickelt [Baj05]. Dünne CrO_2 -Schichten können auf TiO_2 -Substraten mit der Methode der chemischen Dampfabscheidung („Chemical Vapour Deposition“, CVD) präpariert werden [Ish79, Bul02].

Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

5.1 Elektrische Kontrollparameter in magnetischen Systemen

Cr_2O_3 als eine AF Komponente eines EB-Systems kann für zwei Arten elektrischer Kontrolle des EB-Effekts genutzt werden, nämlich für die direkte und für die indirekte Kontrolle.

Betrachten wir im Folgenden ein EB System bestehend aus einem Ferromagneten mit senkrechter magnetischer Anisotropie, z. B. $[\text{Co}/\text{Pt}]_n$ -Multilagen, und einem Cr_2O_3 -Kristall, dessen c - d.h (111)-Ebene (in der rhomboedrischen Notation) im Kontakt mit dem Ferromagneten steht. Somit sind die AF-Spins in der Grenzflächenebene zwischen den beiden Komponenten unkomponiert und ebenfalls out-of-plane orientiert, was erfahrungsgemäß den größten EB-Effekt garantieren sollte (Abb. 5.1).

Im Falle einer direkten Kontrolle [Bin05b] versucht man das unkomponierte AF Grenzflächenmoment S_{AF} mit Hilfe eines äußeren, entlang der c -Achse angelegten elektrischen Feldes E durch den ME Effekt um den Wert $\Delta S_{\text{AF}}(E)$ zu verändern. Gemäß der Meiklejohn-Bean-Formel (2.38) ist dabei eine Änderung des EB-Feldes um $\Delta H_{\text{EB}}(E)$ zu erwarten. Um den relativen Effekt der elektrischen Kontrolle, $\Delta H_{\text{EB}}(E)/H_{\text{EB}}(E=0)$, zu berechnen genügt es, das Verhältnis $\Delta S_{\text{AF}}/S_{\text{AF}}$ abzuschätzen. Die magnetische Momentdichte S_{AF} wird in der Form $S_{\text{AF}} = \beta Ld$ beschrieben, wo L die Untergittermagnetisierung und d der Abstand zwischen den Atomebenen mit Cr^{3+} -Spins gleicher Ausrichtung sind. Der Faktor $\beta \approx 10^{-2}$ wird eingeführt, um den numerischen Unterschied zu berücksichtigen, der zwischen einer idealen Abschätzung und dem realen Wert von S_{AF} beobachtet und durch mehrere

5. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

EB-Modelle erklärt wird [Nog99b]. Die Änderung ΔS_{AF} entsteht durch den ME Effekt, Gl. (2.18), und ist somit gleich $\Delta S_{\text{AF}} = \alpha E d / 2\mu_0$. Die Untergittermagnetisierung wird als $L = \mu\rho/2$ berechnet, wo μ das atomare magnetische Moment eines Cr^{3+} -Ions und ρ deren Dichte in Cr_2O_3 bedeuten. Nach Einsetzen aller Parameter erhält man [Bor06]

$$\Delta H_{\text{EB}}(E)/H_{\text{EB}}(E=0) = \Delta S_{\text{AF}}/S_{\text{AF}} = (\alpha/\beta\mu\mu_0\rho)E. \quad (5.1)$$

Bei maximalem ME Effekt, α , in Cr_2O_3 (bei 260 K) und einem Feld $E \approx 10^6$ V/m (bei einkristallinen Proben von 1 mm Dicke realisierbar) ergibt sich für $\Delta H_{\text{EB}}(E)/H_{\text{EB}}(E=0) \approx 10^{-4}$. Die Existenz eines solchen sehr schwachen Effekts konnte in Systemen auf Basis von Cr_2O_3 -Einkristallen mit viel Aufwand experimentell bestätigt werden [Bin05b]. Man sieht, dass erst mit $100\times$ stärkeren elektrischen Feldern eine signifikante elektrische Kontrolle des EB-Effekts ermöglicht wird. Vermutlich kann dies in Dünnschichtsystemen realisiert werden.

Der zweite Weg führt zur so genannten indirekten elektrischen Kontrolle des EB-Effekts. Hier wird der Effekt des ME-Kühlens genutzt (siehe Paragraph 2.1.5). Überschreitet das Produkt der angelegten Einfrierfelder, $E_{\text{fr}}H_{\text{fr}}$, einen gewissen Grenzwert, so entsteht nach dem entsprechenden ME-Kühlen ein AF Eindomänenzustand, bei dem die Projektion $S_{\text{AF}}(E=0)$ auf die c -Achse entweder positiv oder negativ ist und unabhängig vom Vorzeichen von S_{FM} direkt in (2.38) eingestellt werden kann [Bor04, Bor05] (siehe Abb. 5.1). Unterschiedliche gegenseitige Orientierungen der Momente S_{FM} und S_{AF} zueinander haben daher einen Vorzeichenwechsel beim EB Effekt zur Folge. Formel (5.1) kann dann mit Hilfe von (2.38) in der folgenden Form dargestellt werden:

$$\begin{aligned} & |\Delta H_{\text{EB}}(E=0, E_{\text{fr}}H_{\text{fr}} \neq 0)| = & (5.2) \\ & = |H_{\text{EB}}(S_{\text{AF}} > 0) - H_{\text{EB}}(S_{\text{AF}} < 0)| \approx 2 |H_{\text{EB}}(E=0)| \end{aligned}$$

Die Einfrierfelder müssen im Fall von Cr_2O_3 die Bedingung $|\mu_0 H_{\text{fr}} E_{\text{fr}}| > 2 \cdot 10^4$ VT/m erfüllen [O'D70]. Nimmt man wie oben $E_{\text{fr}} \approx 10^6$ V/m, dann ergibt sich $|\mu_0 H_{\text{fr}}| > 20$ mT. Diese Bedingungen können ohne weiteres bei Cr_2O_3 -Einkristallen erfüllt werden.

5.2 Einkristalline Proben

5.2.1 Elektrisches Schalten von EB

Zum ersten Mal wurde die indirekte elektrische Kontrolle des EB-Effekts an einem System $\text{Cr}_2\text{O}_3(111)/\text{Pt } 0.5 \text{ nm}/[\text{Co } 0.3 \text{ nm}/\text{Pt } 1.5 \text{ nm}]_3 / \text{Pt } 1.5$

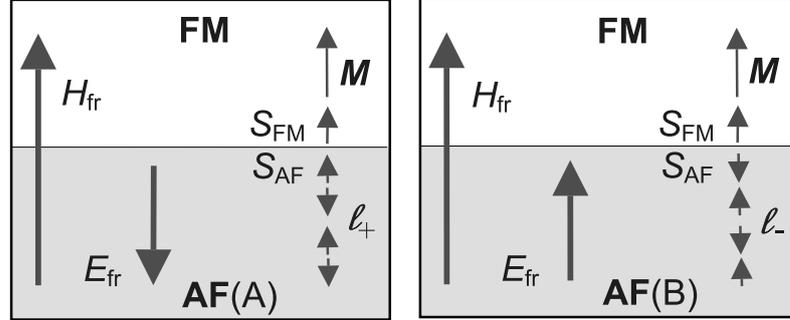


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung eines senkrechten EB-Systems aus einem Antiferromagneten (AF) und aus einem Ferromagneten (FM) mit magnetischen und elektrischen Einfrierfeldern (H_{fr} , $\mp E_{fr}$) und mit Ordnungsparametern (M , l_{\pm}) sowie magnetischen Grenzflächenmomenten (S_{FM} , S_{AF}) für die metallische FM bzw. für die nichtleitende AF Komponente. Der AF-Teil ist eindomänig (A bzw. B) nach ME Feldkühlen. Die AF Vektoren l sind der Spinanordnung in einem (0001) Cr_2O_3 -Einkristall entsprechend dargestellt [Bor05].

nm nachgewiesen [Bor04, Bor05]. Nach ME Kühlung von 350 auf 298 K in elektrischen und magnetischen Einfrierfeldern, E_{fr} bzw. $\mu_0 H_{fr}$, wurden aus den mit p-MOKE bei 298K gemessenen Hysereseschleifen die Felder $\mu_0 H_{EB}$, und die Koerzitivfelder, $\mu_0 H_C$, ermittelt. Für drei Einfrierfelder $\mu_0 H_{fr}$ sind $\mu_0 H_{EB}$ und $\mu_0 H_C$ Werte gegen die entsprechenden E_{fr} in der Abb. 5.2 dargestellt [Bor06]. Die Änderung des Vorzeichens beim elektrischen Einfrierfeld vom -500 zu $+500$ kV/m führt beim magnetischen Einfrierfeld $\mu_0 H_{fr} = 300$ mT zur Schaltung des EB-Felds von $\mu_0 H_{EB} = -20,3$ zu $+18,4$ mT. Das Kühlen in einem kleineren elektrischen Einfrierfeld, $E_{fr} = 26,4$ kV/m, resultiert unter gleichen Bedingungen in einem fast verschwundenen EB-Effekt, $\mu_0 H_{EB} = 0,6$ mT. Das Schalten des EB-Felds kann durch die Korrelationen zwischen den unkompenzierten Momenten an der AF Grenzfläche und der Domänenstruktur in Cr_2O_3 (Abb. 5.1) erklärt werden. Offenbar verursacht die Umkehrung des AF Vektors l um 180° nach dem Übergang aus einem Eindomänenzustand in den anderen die entsprechende 180° -Rotation des AF Grenzflächenmoments S_{AF} und somit die Schaltung des EB-Felds.

Wie man sieht, nehmen die Einfrierfelder E_0 , die den Schnittpunkten $\mu_0 H_{EB}(E_{fr} = E_0) = 0$ entsprechen, mit steigenden $\mu_0 H_{fr}$ -Werten ab (Abb. 5.2). Dieser Umstand lässt sich erklären durch den Wettbewerb zwischen den ME Energiebeiträgen, der Austausch- und der Zeeman-Energie, W_{ME} , W_{EX} bzw. W_Z , die während des Abkühlens für die Orientierung von AF

5. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

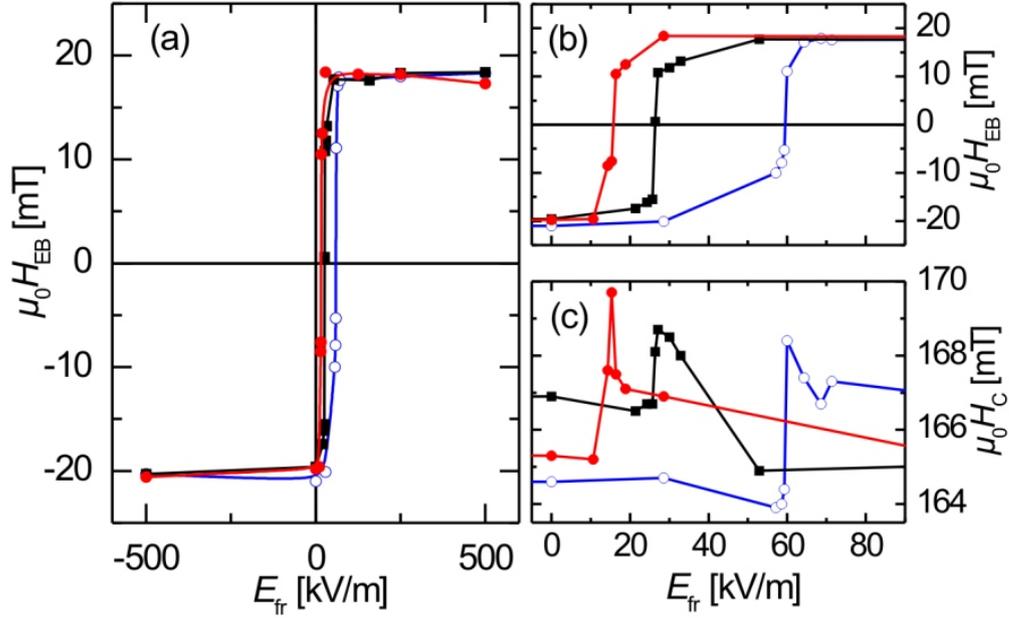


Abbildung 5.2: EB-Feld, $\mu_0 H_{EB}$ (a,b), und Koerzitivfelder, $\mu_0 H_C$ (c), ermittelt aus Hystereseschleifen nach Feldkühlung der Probe von $T = 350$ bis 298 K in gleichzeitig angelegten E_{fr} und $\mu_0 H_{fr} = 0, 1$ (offene Kreise), $0, 3$ (Quadrate) bzw. $0, 6$ T (gefüllte Kreise). Der Einschub (b) zeigt die gleichen Kurven für $-5 < E_{fr} < 90$ kV/m.

Grenzflächenspins S_{AF} sorgen. Wird das magnetische Einfrierfeld $\mu_0 H_{fr}$ festgehalten, dann gibt es ein spezifisches Einfrierfeld $E_{fr} = E_0$, bei dem die ME-Energie des Antiferromagneten ($W_{ME} \propto E_{fr} H_{fr}$) gerade die Wechselwirkungen mit dem Magnetfeld ($W_Z \propto H_{fr} S_{AF}$) und dem Ferromagneten ($W_{EX} \propto S_{FM} S_{AF}$) kompensiert:

$$W_{ME} = W_{EX} + W_Z. \quad (5.3)$$

In diesem Fall ist $H_{EB} = 0$ zu erwarten. Wird Gleichung (5.3) durch H_{fr} dividiert, dann bekommt man eine lineare Abhängigkeit des E_0 -Feldes von $1/H_{fr}$:

$$E_0 = c_1 + \frac{c_2}{\mu_0 H_{fr}}, \quad (5.4)$$

wobei c_1 und c_2 die entsprechenden Parameter sind. Diese Abhängigkeit konnte experimentell sehr gut bestätigt werden [Bor04, Bor05].

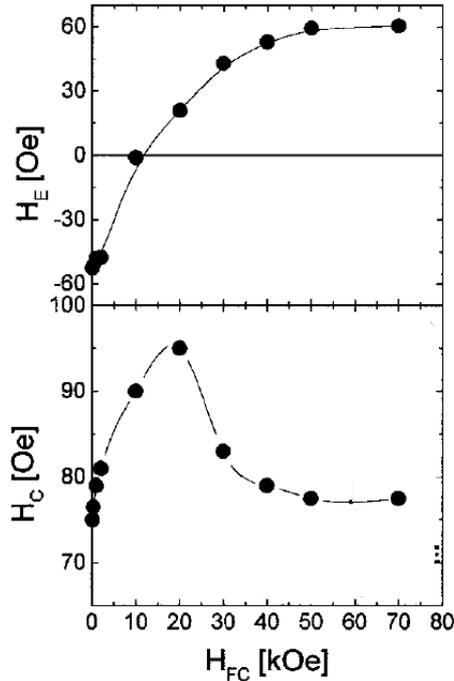


Abbildung 5.3: EB-Feld, H_E , und Koerzitivfeldstärke, H_C , als eine Funktion des magnetischen Einfrierfelds H_{FC} bei einem EB-System MnF_2/Fe [Lei00].

5.2.2 Koerzitivfeldstärke

Parallel zum ME Umschalten wird ein lokales Maximum der Koerzitivfeldstärke, $\mu_0 H_C$, in der Umgebung von E_0 beobachtet (Abb. 5.2b und 5.2c) [Bor06]. Es wird vermutet, dass dieser Effekt eine Folge von Fluktuationen des AF Ordnungsparameters am feldinduzierten Phasenübergang zwischen den beiden entgegengesetzten Orientierungen $+\mathbf{l}$ und $-\mathbf{l}$ ist. In dieser Situation geht man von der Bildung eines Multidomänenzustands an der FM-AF Grenzfläche aus. In Analogie zu konventionellen EB Systemen tritt dabei ein “spin-drag“ Effekt im Verlauf einer Hystereseschleife auf und sorgt wie beim temperaturinduzierten Phasenübergang bei T_N (bzw. T_B [vdZ00, Ali03]) für ein lokales Maximum von $\mu_0 H_C$ [Nog99b].

Eine ähnliche Situation wurde am EB-System MnF_2/Fe gefunden [Lei00], wo das EB Feld mit steigendem Einfrierfeld $\mu_0 H_{fr}$ von negativen zu positiven Werten umschaltet (Abb. 5.3). Der Wettbewerb zwischen AF Austausch- und Zeeman-Energie ist hier die Ursache des Übergangs, bei dem ebenfalls ein lokales Maximum der Koerzitivfeldstärke bei dem Einfrierfeld entdeckt wurde, das zum Verschwinden des EB Feldes führt. Zur Erklärung nahm man

5. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

das Auftreten eines stark frustrierten magnetischen Grenzflächenzustands an, der zusätzliche Pinningzentren für die FM Domänenwände bereitstellt.

Um die Hypothese des AF Domänenzustands für den Fall $E_{\text{fr}} = E_0$ zu überprüfen, wurde die magnetische ac-Suszeptibilität mit SQUID gemessen. Die Probe wurde von 350 bis auf 298K in gleichzeitig angelegten magnetischem Feld $\mu_0 H_{\text{fr}} = 300$ mT und verschiedenen elektrischen Feldern E_{fr} auf gleiche Art und Weise wie bei den in Abb. 5.2 dargestellten Messergebnissen ME abgekühlt.

Man erwartet erhöhte Suszeptibilitätswerte in der Umgebung von $E_{\text{fr}} = E_0$ aufgrund der in AF Domänenwänden liegenden Spins. Der AF Vektor, mit dem die Anordnung in einer AF Domänenwand in Cr_2O_3 beschrieben wird (Abb. 2.11), liegt senkrecht zu dem einer AF Domäne. Eine ähnliche Konfiguration besitzt Cr_2O_3 nach einem Spin-Flop-Übergang. Es ist außerdem zu bemerken, dass die während des ME Kühlens angelegten magnetischen Einfrierfelder $\mu_0 H_{\text{fr}} \leq 0,6$ T ausreichend stark waren, um das Wachstum eines Eindomänenzustands nach dem ME Feldkühlen zu gewährleisten, jedoch nicht um einen Spin-Flop-Übergang bei $T = 298$ K auszulösen. Im Multidomänenzustand sollte es im Cr_2O_3 -Volumen einen messbaren Anteil von Spins geben, die in den AF Domänenwänden liegen und nichtverschwindenden Projektionen auf die Basisebene senkrecht zur c-Achse haben. Aus diesem Grund erwartet man in diesem Fall die Erhöhung des gesamten Signals für die ac-Suszeptibilität, die mit einem Magnetfeld parallel zur c-Achse gemessen wird, wegen der Beiträge mit $\chi_{\perp} > \chi_{\parallel}$. Hierbei bezeichnen χ_{\perp} bzw. χ_{\parallel} die magnetische Suszeptibilität für den Fall eines AF-Vektors \mathbf{l} senkrecht bzw. parallel zum ac-Messfeld.

Die magnetische ac-Suszeptibilität wurde im elektrischen Nullfeld und im magnetischen ac-Feld mit $\mu_0 H = 0,4$ mT und der Frequenz $f = 1$ kHz gemessen. Zur Sättigung des FM Anteils blieb das Magnetfeld von $\mu_0 H = 0,3$ T auch während aller Messungen angelegt [Bor06]. Kurz vor dem Beginn jeder Suszeptibilitätsmessung wurde die Richtung des angelegten Magnetfelds 5 Mal gewechselt, um den eventuellen Training-Effekt auszuschließen. Obwohl AF Domänenwände häufig als Träger vom schwachen unkompenzierten Moment betrachtet werden, kann ein parasitischer Ferromagnetismus in Cr_2O_3 wahrscheinlich vernachlässigt werden [Li56, Kha01] und wird im weiteren nicht betrachtet.

Wie in Abb. 5.4 gezeigt wird [Bor06], sind die bei $E_{\text{fr}} = 0$ gemessenen Suszeptibilitätswerte, ξ , um etwa 0.16% größer als diejenige, die bei $|E_{\text{fr}}| = 500$ kV/m gemessen wurden. ξ bezeichnet die auf das Gesamtvolumen bezogenen ac-Momente, $\xi = \chi V_{\text{total}}$. Die relativ geringe Signaldifferenz, $\Delta\xi$, war reproduzierbar nach mehreren Kühlungsprozeduren. Das Suszeptibilitätsmaximum bei $E_{\text{fr}} H_{\text{fr}} = 0$ in Abb. 5.4 spiegelt sich offensichtlich in

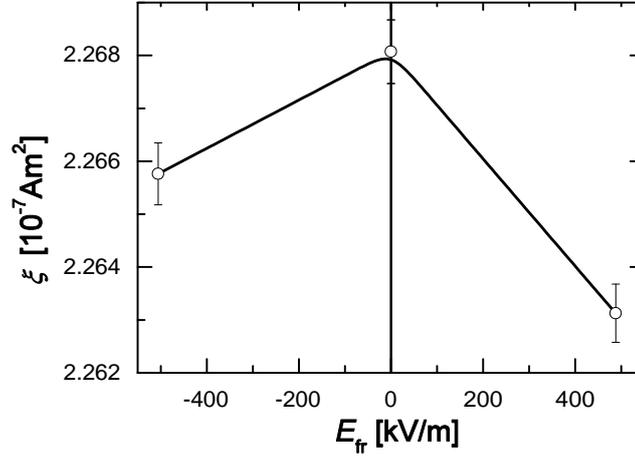


Abbildung 5.4: ac-Suszeptibilität, gemessen mit SQUID bei 298 K und $f = 1$ kHz nach Kühlen der Probe von $T = 350$ bis 298 K in gleichzeitig angelegten Feldern $\mu_0 H_{fr} = 0,3$ T und verschiedenen E_{fr} .

den MOKE-Ergebnissen (Abb. 5.2c) nicht wider. Es wird daher durch AF Domänenwände erklärt, die relativ weit weg von der FM-AF Grenzfläche im Kristallinneren an intrinsischen Defekten wachsen, jedoch bei der Ausbildung des Eindomänenzustandes bei $E_{fr} H_{fr} \neq 0$ verschwinden.

Im Unterschied dazu wird ein zweiter Suszeptibilitätspeak (Pfeil in Abb. 5.5) beim selben Feld $E_{fr} \approx 27$ kV/m beobachtet, wie in $\mu_0 H_C$ (Abb. 5.2c), bei dem das EB-Feld (Abb. 5.2b) nach einer ME Kühlung in magnetischem Einfrierfeld $\mu_0 H_{fr} = 0,3$ T verschwindet. Der an der Grenzfläche auftretende AF Multidomänenzustand sorgt offenbar für die Kompensation des verankerten S_{AF} -Moments ($\mu_0 H_{EB} = 0$, Abb 5.2b) und für das Maximum der Suszeptibilität [Bor06].

Aus den Suszeptibilitätsmessungen lässt sich unter anderem der Volumenanteil γ aller AF Spins ermitteln, die in den AF Domänenwänden liegen, relativ zur gesamten Anzahl aller AF Spins im Volumen V_{total} . γ wird definiert durch

$$\xi_{MD} = [(1 - \gamma)\chi_{\parallel} + \gamma\chi_{\perp}]V_{total}. \quad (5.5)$$

Hierbei bezeichnet ξ_{MD} das Suszeptibilitätssignal des Multidomänenzustandes, χ_{\parallel} bzw. χ_{\perp} sind die Suszeptibilitäten parallel bzw. senkrecht zum angelegten Feld. Da im Falle eines Eindomänenzustandes $\xi = \xi_{SD} = \xi_{MD}(\gamma = 0)$

5. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

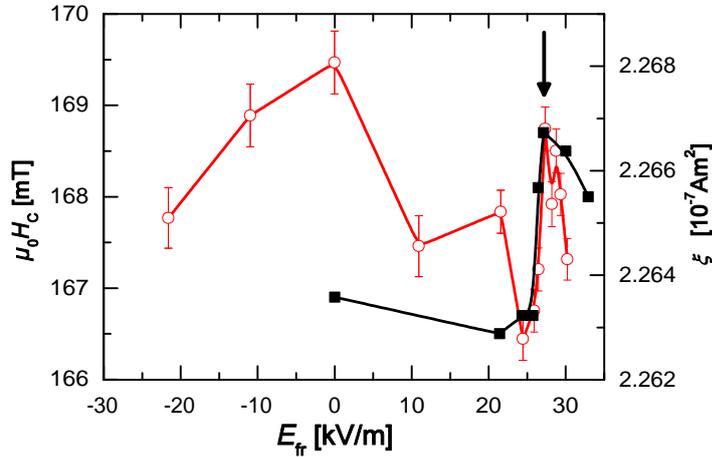


Abbildung 5.5: ac-Suszeptibilität, gemessen mit SQUID bei 298K nach Kühlen der Probe von $T = 350$ bis 298 K in gleichzeitig angelegten $\mu_0 H_{\text{fr}} = 300$ T und verschiedenen elektrischen Einfrierfeldern $-25 < E_{\text{fr}} < +35$ kV/m (offene Kreise). Zum Vergleich ist die entsprechende Abhängigkeit $\mu_0 H_C(E_{\text{fr}})$ für $\mu_0 H_{\text{fr}} = 0, 3$ T aus der Abb. 5.2c (Quadrate) gezeigt.

gilt, lässt sich γ in die folgende Form umschreiben:

$$\gamma = \frac{\xi_{\text{MD}}/\xi_{\text{SD}} - 1}{\chi_{\perp}/\chi_{\parallel} - 1} \quad (5.6)$$

Unter der Annahme $\chi_{\perp}/\chi_{\parallel}(f = 1\text{kHz}) \approx \chi_{\perp}/\chi_{\parallel}(f = 0) \approx 1,11$ [Fon63a] ergibt sich bei $T = 298$ K und $\xi_{\text{MD}} = \xi(E_{\text{fr}} = 0)$ sowie $\xi_{\text{SD}} = [\xi(+500\text{kV/m}) - \xi(-500\text{kV/m})]/2$ der Wert $\gamma \approx (1,5 \pm 0,3)\%$ [Bor06].

5.2.3 X-PEEM Untersuchungen

Ein weiterer Schwerpunkt der Forschung an einkristallinen EB-Systemen auf Cr_2O_3 -Basis galt der Frage, was die Natur des EB-Effekts ausmacht und wie weit man diesen optimieren kann.

Um Einsicht in die magnetische Mikrostruktur von AF-FM Grenzflächen zu gewinnen, wurden einkristalline EB-Proben mit Hilfe von Photoemissions-Elektronenmikroskopie mittels Synchrotronstrahlung (X-PEEM) an der Surface/Interface Microscopy (SIM) Strahllinie der Swiss Light Source (SLS) in Villigen, Schweiz untersucht [Bor07a].

Wegen der begrenzten Austrittstiefe von sekundären Elektronen musste die optimale FM Multilagengonfiguration $[\text{Co}/\text{Pt}]_n$ gefunden werden. Bei der Probe mit der gesamten FM Dicke von 7,4 nm [Bor04, Bor05] konnte kein Signal von der Cr_2O_3 -Grenzfläche aufgelöst werden. Die gesamte Dünnschichtdicke von 4,6 nm ermöglichte zwar die Messungen an der Cr-Kante, jedoch deuteten die an der Co-Kante gemessenen XAS-Daten auf eine Teiloxidation des Kobalts wegen der unzureichend dicken, 2nm, Pt-Deckschicht. Es stellte sich jedoch heraus, dass die „schlankere“ Heterostruktur $\text{Cr}_2\text{O}_3(111) / \text{Pt}(0,5\text{nm}) / \text{Co}(0,35\text{nm}) / \text{Pt}(3\text{nm})$ beide FM and AF Grenzflächen mit X-PEEM untersuchen lässt und gleichzeitig genügend Schutz gegen Oxidation von Co bietet.

Der Cr_2O_3 -Einkristall wurde auf die Dicke von 0,6 mm mit Diamantpasten herunterpoliert. Die Reihenfolge der Polierpasten nach den entsprechenden Korngrößen lautet: $60\mu\text{m} \rightarrow 30\mu\text{m} \rightarrow 15\mu\text{m} \rightarrow 9\mu\text{m} \rightarrow 3\mu\text{m} \rightarrow 1\mu\text{m} \rightarrow 0,5\mu\text{m} \rightarrow 0,1\mu\text{m}$. Vor dem Einbau in die UHV-Kammer wurde das Substrat abwechselnd mit technischem Aceton, Aceton p.a., (1,1,1)-Trichlorethan p.a. und Methanol p.a. gereinigt. Nach dem Einbau in die Kammer wurde der Kristall 2 Std. bei ca. 340°C im UHV getempert, anschließend wurden die metallischen Heteroschichten bei der selben Temperatur aufgedampft. Die Pt- bzw. Co-Aufdampftrate betrug $3 \cdot 10^{-3}$ bzw. $1 \cdot 10^{-3}$ nm/s. Der Druck in der Kammer während des Aufdampfens lag bei $1 \cdot 10^{-7}$ mbar.

Diese Probenkonfiguration ermöglichte das komplette ME Umschalten vom EB-Effekt bei der Zimmertemperatur (Abb. 5.6) [Bor06, Bor07a]. Nach dem ME Kühlen bis 297K im gleichen Magnetfeld, $\mu_0 H_{\text{fr}} = 0,3$ T, jedoch in unterschiedlich ausgerichteten elektrischen Einfrierfeldern, $E_{\text{fr}} = \pm 500$ kV/m, schaltete das EB-Feld $\mu_0 H_{\text{EB}}$ zwischen -31 und 30 mT um, während die Koerzitivfeldstärke bei $\mu_0 H_C \approx 21$ mT lag. Einer der Gründe für dieses komplette Umschalten ist die reziproke Proportionalität des EB-Feldes zur FM Schichtdicke t_{FM} gemäß Gl. (2.38). Außerdem nimmt die FM Koerzitivfeldstärke H_C mit sinkender Zahl der Co-Lagen ab [Gre92]. Die FM Hystereseschleifen werden dabei allerdings geringfügig verrundet.

Vor Beginn der Messung wurde die Probe ME ex-situ in $\mu_0 H_{\text{fr}} = 600$ mT und $E_{\text{fr}} = 500$ kV/m bis auf die Zimmertemperatur abgekühlt, um einen positiven EB und den AF Eindomänenzustand einzustellen. Zusätzlich zu den X-PEEM-Aufnahmen wurden an der Probe Röntgenabsorption (XAS) sowie magnetischer Röntgenzirkulardichroismus (XMCD) in der Umgebung der $L_{3,2}$ -Absorptionskanten von Co und Cr bei Zimmertemperatur gemessen (Abb. 5.7). Der XMCD-Kontrast (Abb. 5.7, unten) ist bekanntlich ein Maß dafür, welche Orientierung und welche Größe ein unkompenziertes Moment im untersuchten Volumen hat. Im Falle des AF Cr_2O_3 muss also das an der L_3 -Kante des Cr gefundene XMCD-Signal von unkompenzierten AF

5. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

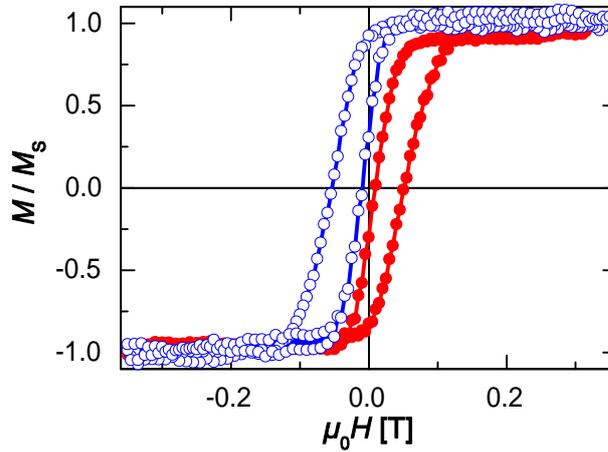


Abbildung 5.6: Normierte Hystereseschleifen von Cr_2O_3 (111)/Pt 0,5nm/Co 0,35nm/Pt 3nm, gemessen mit p-MOKE bei $T = 297\text{K}$ nach Kühlen der Probe von $T = 350\text{K}$ auf 297K in gleichzeitig angelegten Feldern $\mu_0 H_{\text{fr}} = 0,3 \text{ T}$ und $E_{\text{fr}} = -500 \text{ kV/m}$ (offene Kreise) bzw. $E_{\text{fr}} = 500 \text{ kV/m}$ (gefüllte Kreise).

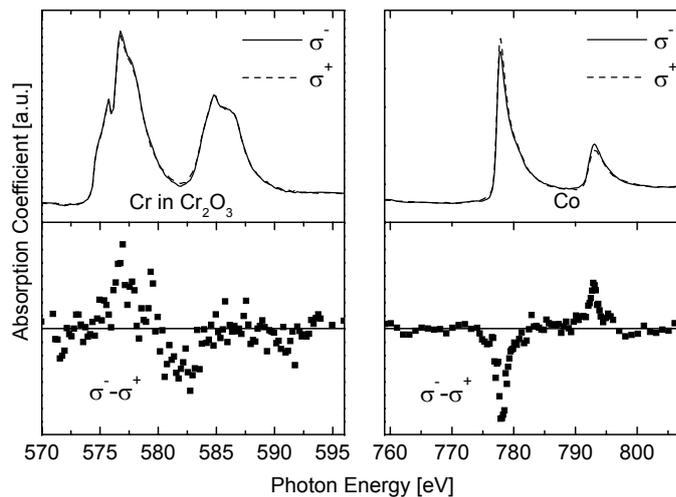


Abbildung 5.7: Cr- und Co- $L_{3,2}$ XAS- und XMCD-Spektren aufgenommen bei Zimmertemperatur mit links und rechts zirkular polarisiertem Licht nach ex-situ ME Kühlen von 340 bis 295 K in $\mu_0 H_{\text{fr}} = 0,6 \text{ T}$ und $E_{\text{fr}} = 500 \text{ kV/m}$

Grenzflächenmomenten S_{AF} herrühren, die für den EB Effekt verantwortlich sind, denn sonst ist von einem uniaxialen Antiferromagnet wie Cr_2O_3 kein XMCD-Signal zu erwarten. Das unterschiedliche Vorzeichen der XMCD-Kontraste, die an den entsprechenden Co bzw. Cr L_3 -Absorptionskanten gemessen wurden, weist auf eine antiparallele Kopplung zwischen S_{AF} und S_{FM} hin [Bor07a]. Eine ähnliche Situation wurde am System CoFeB/MnIr gefunden [Eim04]. Es ist außerdem zu bemerken, dass die Analyse von den in der Umgebung der Cr- $L_{3,2}$ -Absorptionskanten aufgenommenen XMCD-Spektren durch die Multiplett-Struktur in Cr_2O_3 erschwert wird. Im Allgemeinen wird diese durch die Kristallfeldaufspaltung der Niveaus im Ligandenfeld mit der oktaedrischen Symmetrie, sowie durch den Einfluss der Coulomb'schen und der Austauschwechselwirkung verursacht [Fis71, Kri90, dG90, dG94, Che97].

Im Falle einer AF Wechselwirkung an der FM-AF-Grenzfläche sollte es möglich sein, den Wechsel zwischen einem positiven und negativen EB-Effekt durch das Abkühlen in unterschiedlich starken magnetischen Einfrierfeldern zu realisieren [Nog96] (siehe Paragraph 2.2.1). Im Falle meiner Probe ist dies nicht gelungen. Als mögliche Ursache dafür kommen zu hohe Werte für die Grenzflächenrauigkeit in Frage, wie es in der Arbeit [Kag00] am EB-System $\text{FeF}_2(001)/[\text{Co}/\text{Pt}]_3$ gezeigt wurde.

Weiterhin wurden mehrere X-PEEM-Aufnahmen bei Photonenenergien gemacht, die dem maximalen XMCD-Signal entsprachen, nämlich an den L_3 -Kanten von Cr und Co. Abb. 5.8b zeigt die FM Domänenstruktur, die an der Co L_3 -Kante aufgenommen wurde. Man sieht magnetische Domänen, die sich entlang der beim Polieren entstandenen Kratzern orientieren. Diese Oberflächendefekte wirken offenbar als Nukleationszentren. Die Domänenstruktur von unkompensierten Momenten an der Cr L_3 -Kante konnte selbst nach einer Aufsummierung mehrerer X-PEEM-Aufnahmen leider nicht aufgelöst werden, weil das entsprechende Signal zu schwach war (Abb. 5.8a) [Bor07a]. Die Messungen davon wurden außerdem durch den relativ niedrigen Einfallswinkel, 16° , des Röntgenstrahls erschwert.

5.2.4 Dickenabhängigkeit des Exchange Bias Effekts

Im Rahmen der Arbeiten zur Optimierung des EB-Effekts wurden insgesamt drei Arten von Proben hergestellt, die alle aus (0001) Cr_2O_3 -Einkristallen mit aufgedampften Heteroschichten bestehen: mit drei ($\text{Cr}_2\text{O}_3(0001) / \text{Pt } 0,5 \text{ nm} / [\text{Co } 0,35 \text{ nm} / \text{Pt } 1,5 \text{ nm}]_3 / \text{Pt } 1,5 \text{ nm}$ [Bor05]), zwei ($\text{Cr}_2\text{O}_3(0001) / \text{Pt } 0,5 \text{ nm} / [\text{Co } 0,3 \text{ nm} / \text{Pt } 1,5 \text{ nm}]_2 / \text{Pt } 0,5 \text{ nm}$) oder einer ($\text{Cr}_2\text{O}_3(0001) / \text{Pt } 0,5 \text{ nm} / \text{Co } 0,35 \text{ nm} / \text{Pt } 3 \text{ nm}$ [Bor06, Bor07a]) Co-Schichtwiederholung. Dabei stellt sich die Frage, was man bei diesen Systemen unter der Dicke t_{FM} der FM Komponente versteht. Gemäß der Meiklejohn-Bean-Formel (2.38)

5. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

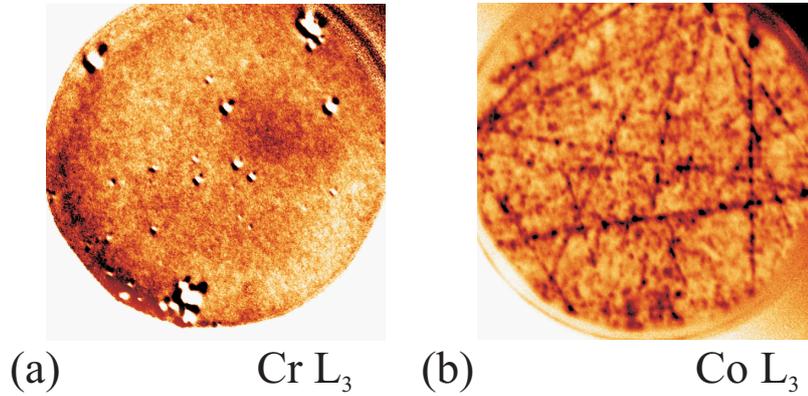


Abbildung 5.8: $\varnothing = 20 \mu\text{m}$ große Oberfläche vom System $\text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{Pt} / \text{Co} / \text{Pt}$ aufgenommen mit X-PEEM an der (a) Cr- bzw. an der (b) Co-L₃-Kante. Der magnetische Kontrast wird durch XMCD erzeugt.

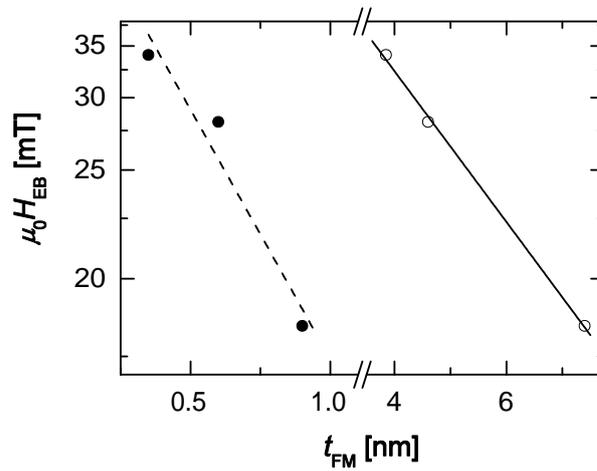


Abbildung 5.9: EB-Feldwerte, $\mu_0 H_{\text{EB}}$, (reziproke Skala), aus drei EB-Systemen $\text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{Pt} / [\text{Co} / \text{Pt}]_n / \text{Pt}$, mit $n = 1, 2$ oder 3 , gegen die Dicke der FM Komponente, t_{FM} , gemessen bei Zimmertemperatur mit p-MOKE. Gefüllte bzw. offene Kreise entsprechen der aufsummierten Dicke aller Co- bzw. Co- und Pt-Schichten zusammen. Gestrichelte bzw. ganze Linien bezeichnen die besten linearen Anpassungen an die mit gefüllten bzw. mit offenen Kreisen notierten Messwerte.

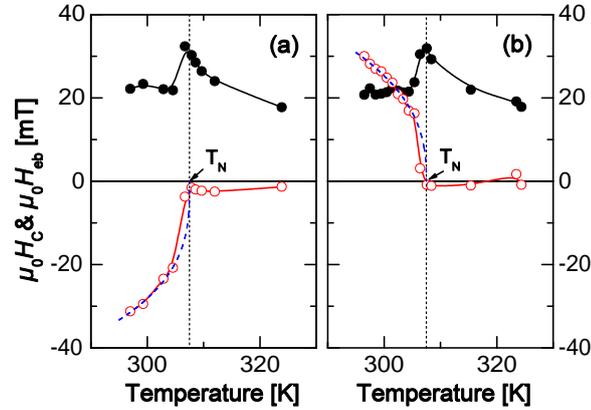


Abbildung 5.10: $\mu_0 H_{EB}$ (offene Kreise) und Koerzitivfelder $\mu_0 H_C$ (gefüllte Kreise) gegen Temperatur für Cr_2O_3 (111)/Pt 0,5nm/Co 0,35nm/Pt 3nm nach ME Kühlen zu Temperaturen unterhalb T_N in gleichzeitig angelegten $\mu_0 H_{fr} = 0,3$ T und $E_{fr} = -500$ kV/m (a), bzw. $E_{fr} = 500$ kV/m (b). Die beste Anpassung von $\mu_0 H_{EB}$ -Daten an ein Potenzgesetz ist durch eine gestrichelte Linie dargestellt.

wird es erwartet, dass reziproke Werte für das EB-Feld $\mu_0 H_{EB}$ linear proportional zu t_{FM} sind. Zahlreiche Experimente an anderen EB-Systemen haben diesen Trend bestätigt [Nog99b]. Wie in Abb. 5.9 gezeigt wird, ergibt sich eine Dickenabhängigkeit dieser Art erst dann, wenn das EB-Feld $\mu_0 H_{EB}$ gegen die Summe von den Dicken aller Co- und Pt-Lagen aufgetragen wird. Die gesamte Dicke aller Co-Lagen allein passt dazu offensichtlich nicht. Dieses Ergebnis lässt sich durch den Kopplungsmechanismus zwischen den einzelnen Co-Schichten in einer $[\text{Co}/\text{Pt}]_n$ -Struktur erklären. Demnach wird Pt ebenfalls von Co polarisiert, so dass die Multilage als eine komplette FM Einheit betrachtet werden muss.

5.2.5 Temperaturabhängigkeit des Exchange Bias Effekts

Die Temperaturabhängigkeiten von H_{EB} und H_C sind in Abb. 5.10 dargestellt [Bor06]. Sie wurden aus Hystereseschleifen nach ME Kühlung mit $H_{fr} E_{fr} > 0$ bzw. $H_{fr} E_{fr} < 0$ ermittelt. Man sieht die Abnahme von $|H_{EB}|$ mit steigender Temperatur T und dessen Verschwinden oberhalb von T_N . Aus der Anpassung der Temperaturabhängigkeit von $|H_{EB}|$ in der Nähe von T_N an das Potenzgesetz, $\mu_0 H_{EB} \propto (T_N - T)^{\beta'}$, lässt sich ein kritischer Exponent

5. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

für die beiden Kurven zwischen 295 und 308,5 K, d.h. bis zur reduzierten Temperatur $1 - T/T_N = 0,044$ bestimmen: $\beta' = 0,361 \pm 0,029$. Genauere Messungen ergaben schließlich den Wert $\beta' = 0,371 \pm 0,009$. Im Rahmen der Fehlergrenzen besteht Übereinstimmung mit dem kritischen Exponenten des Ordnungsparameters $L \propto (T_N - T)^\beta$, wobei für das 3D Heisenberg-Modell $\beta = 0,365 \pm 0,001$ ist [Gui77]. Dessen Gültigkeit wird für Cr_2O_3 wegen seiner relativ schwachen Anisotropie erwartet. Im Unterschied zu den meisten EB-Systemen besteht bei Cr_2O_3 offenbar eine starke Korrelation zwischen der AF Ordnung und dem EB Effekt. Abweichungen findet man lediglich in einer sehr engen Umgebung von T_N , wo die Austauschwechselwirkung an der FM-AF-Grenzfläche erst beginnt sich zu entwickeln. Dabei kann das EB-Feld noch nicht dem AF-Ordnungsparameter folgen. Offensichtlich unterscheiden sich die EB-Systeme auf Basis vom ME gekühlten Cr_2O_3 von den meisten anderen Systemen, bei denen das EB-Feld, H_{EB} , erst unterhalb der Blocking-Temperatur $T_B < T_N$, d.h. in einem bestimmten Abstand von der AF Ordnungstemperatur zu entwickeln beginnt. Dieses Ergebnis bringt neue Informationen über den Kopplungsmechanismus der FM Schicht zur AF Cr_2O_3 -Eindomäne, wonach dieses Phänomen mehr eher durch die magnetische Struktur im AF Inneren als durch die an der AF-FM-Grenzfläche gesteuert wird. Ähnliche Ergebnisse wurden vor kurzem an einem System Ni/FeF₂/Py gefunden [Mor09].

Das Maximum der Koerzitivfeldstärke $\mu_0 H_C$ bei T_N (Abb. 5.10) lässt sich auf AF Grenzflächenspins zurückführen, die sich von den FM Spins durch die Austauschwechselwirkung bei der Ummagnetisierung “mitschleppen“ lassen. Am größten wird dieser irreversible Effekt in der Nähe von T_N . Bei Temperaturen oberhalb von T_N beginnt die AF Ordnung aufzubrechen, weswegen H_C entsprechend abnimmt. Eine passende Formel für H_C in EB-Systemen wurde von Scholten *et al.* [Sch05] hergeleitet:

$$H_C = \frac{2D + J_{\text{int}}^2 \chi_{\text{AF}} / t_{\text{FM}}}{1 + J_{\text{int}} \chi_{\text{AF}} / t_{\text{FM}}} \quad (5.7)$$

wo D , J_{int} , χ_{AF} und t_{FM} die FM Anisotropie-, die AF-FM Austauschkonstante, die AF Volumenssuszeptibilität und die FM Schichtdicke bedeuten. Die Temperaturabhängigkeit von χ_{AF} führt also zu derjenigen von H_C . Aus dem Peak bei T_N folgt offenbar $D \ll 1$. Die Formel liefert außerdem eine direkte Verbindung zwischen χ_{AF} und H_C im Sinne der oben beschriebenen ac-Suszeptibilitätsmessungen.

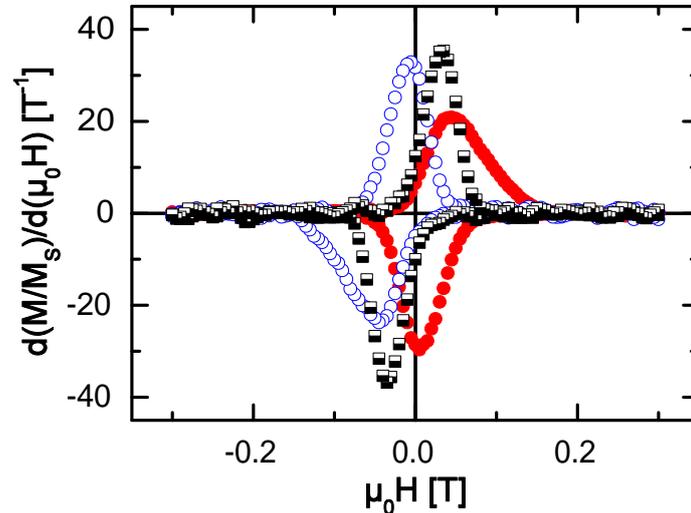


Abbildung 5.11: Magnetfeldabhängigkeit der aus den Messdaten in Abb. 5.6 numerisch berechneten Ableitungen der normierten Magnetisierung, M/M_s , nach dem Magnetfeld, $\mu_0 H$, für Hystereseschleifen von Cr_2O_3 (111)/Pt 0,5nm/Co 0,35nm/Pt 3nm. Die Symbole entsprechen denen von Abb. 5.6. Zum Vergleich werden Messdaten für Hysterese ohne EB bei $T = 308$ K (halbgefüllte Quadrate) dargestellt. Die Ableitungen, die einer Magnetfeldabnahme bzw. -zunahme entsprechen, sind negativ bzw. positiv aufgetragen.

5.2.6 Asymmetrie von FM Hystereseschleifen

Wie in Abb. 5.6 zu sehen ist, haben die Hystereseschleifen asymmetrische Form. Die FM Ummagnetisierung, die mit dem Überwinden der EB-Kopplung an der FM-AF-Grenze verbunden ist, findet in einem breiteren Feldintervall als die bei der anderen Feldrichtung statt. Nach dem ME Schalten des EB-Effekts kehrt sich dieses Verhalten um. Zur Verdeutlichung sind in Abb. 5.11 die Ableitungen der normierten Magnetisierung, M/M_s , nach dem Magnetfeld in der Abhängigkeit vom Magnetfeld für die Hystereseschleifen aus Abb. 5.6 dargestellt. Die Positionen der Extrema entsprechen annähernd den Werten für die Schaltfelder. Somit lässt sich die EB-Verschiebung in jedem der Fälle unschwer erkennen. Die Höhen sowie die Breiten der Peaks charakterisieren dagegen die Ummagnetisierungsvorgänge für die beiden Feldrichtungen und damit die Form der Hystereseschleifen. Der Unterschied zwischen diesen Größen macht insbesondere die Asymmetrie der Schleifenformen

5. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

deutlich. Außerdem sieht man, daß die Kurven, die den positiven EB-Effekt beschreiben, durch Umkehr der Magnetfeldrichtung in diejenigen für den negativen EB-Effekt überführt werden können, und umgekehrt. Das Überwinden der EB-Kopplung findet im Falle des negativen bzw. des positiven EB-Effekts beim abnehmenden bzw. zunehmenden Magnetfeld statt und benötigt wie erwähnt das breitere Feldintervall für die komplette FM Umschaltung. Das heißt, diese Asymmetrie ist eindeutig mit der Richtung des EB-Felds verbunden. Im Laufe weiterer Messungen (siehe auch Abb. 5.10) wurde festgestellt, dass bei steigenden Temperaturen die Asymmetrie der Schleifenform gleichzeitig mit dem EB-Effekt verschwindet. Die Feldabhängigkeiten der entsprechenden Ableitungen (Abb. 5.11) zeigen nämlich bei Temperaturen ab 308K zwei gleichartige Peaks. Die Schleifenasymmetrie wird also durch den EB-Effekt verursacht.

Asymmetrische FM Ummagnetisierung wurde bei sowohl planaren als auch bei senkrechten EB-Systemen gefunden. Im Falle von planaren EB-Systemen wird dieser Effekt oft durch unterschiedliche Ummagnetisierungsmechanismen für verschiedene Feldrichtungen erklärt, z.B. Domänennukleation und Bewegung von Domänenwänden (DW) auf einer Seite und Magnetisierungsrotation auf der anderen [Rad03]. Bei senkrechten Systemen $[\text{Co}/\text{Pt}]_n/\text{IrMn}$ [Rom05b, Cza06, Cza07, Mal07, Ji07, Cza08], $[\text{Co}/\text{Pt}]_n/\text{FeMn}$ [Gar02, Rom05a] und $[\text{Co}/\text{Pt}]_n/\text{CoO}$ [Hel02] wurde Domänennukleation und DW-Ausbreitung für beide Feldrichtungen berichtet. Während für senkrechte Systeme ohne EB die FM Ummagnetisierung in beide Richtungen über DW-Ausbreitung (nach Nukleation) geschieht, wird das FM Umschalten im Falle des EB-Effekts von Nukleation dominiert, und zwar umso mehr, je größer der entsprechende EB-Effekt ist [Rom05b, Cza08]. Bei den mäßigen Werten für das EB-Feld löst erst die Nukleation die nachfolgende schnelle DW-Ausbreitung [Rom05b, Cza08] aus. Interessanterweise besitzen die meisten dieser EB-Systeme eine Pt-Pufferschicht zwischen den $[\text{Co}/\text{Pt}]$ -Multischichten und dem Antiferromagneten mit einer maximalen Dicke von 0,8 nm [Rom05a, Rom05b, Cza06, Mal07, Cza07, Cza08]. Die Pt-Dicke von 0,5 nm bei dem hier betrachteten EB-System passt also ebenfalls in dieses Schema hinein. In allen Fällen findet man die gleiche Besonderheit bezüglich des Ummagnetisierungsverhaltens, nämlich, eine erhöhte Dichte von Nukleationszentren bei gleichzeitiger Überwindung der EB-Kopplung [Rom05a, Rom05b, Cza07, Mal07, Ji07, Cza08]. In Abb. 5.11 entsprechen die breiteren und flacheren Peaks dieser Situation. Eine höhere Nukleationsdichte sorgt für eine Abnahme der DW-Ausbreitungsgeschwindigkeit sowie für irreguläre und gezackte Formen der Domänen. Als Erklärung für die höhere Nukleationsdichte wird die Verbreiterung der statistischen Verteilung von Aktivierungsenergien für den thermisch aktivierten Ummagnetisierungsvorgang in Co/Pt-

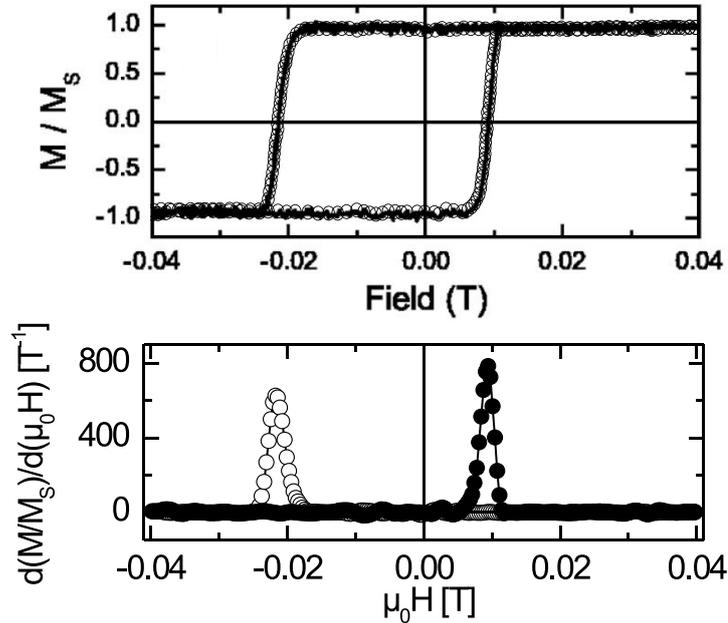


Abbildung 5.12: Oben: Normierte Hystereseschleife von IrMn 5 nm/Pt 0,4 nm/[Co 0,4 nm/Pt 2 nm]₅ aus der Arbeit [Rom05b]. Mit offenen Kreisen werden die bei der Digitalisierung der Abbildung verwendeten Datenpunkte markiert. Unten: Magnetfeldabhängigkeit der numerisch berechneten Ableitungen der normierten Magnetisierung, M/M_s , nach dem Magnetfeld, $\mu_0 H$, für die oben aufgetragene Hystereseschleife. Die Ableitungen, die einer Magnetfeldabnahme bzw. -zunahme entsprechen, sind mit offenen bzw. gefüllten Kreisen markiert.

Multilaggen und laterale Fluktuationen der EB-Kopplungsenergie sowie geringfügige Orientierungsschwankungen der senkrechten Anisotropieachse vermutet [Rom05b, Cza08]. Mikroskopische Grundlagen sind dafür Defekte in der FM Schicht, AF Grenzflächenrauigkeit und laterale Fluktuationen der Co-Dicke. Beim hier betrachteten EB-System kann vor allem die polierte Oberfläche des Cr_2O_3 -Einkristalls für laterale Inhomogenitäten im entsprechenden EB-Effekt sorgen.

In den oben zitierten Arbeiten über senkrechte EB-Systeme wird allerdings keine deutliche Asymmetrie in der Form der Hystereseschleifen gezeigt. An manchen Hystereseschleifen lassen sich nur schwache Unterschiede erkennen [Rom05b, Mal07]. Als Beispiel wird eine Hystereseschleife aus [Rom05b] in Abb. 5.12 präsentiert. Der relative Unterschied zwischen den Extrema der Ableitungen (Abb. 5.12, unten), die nach einer Digitalisierung von Abb. 1c in [Rom05b] (Abb. 5.12, oben) mit einem Programm „Plot Digitizer“ und nach einer Interpolation numerisch berechnet wurden, ist kleiner als derjenige bei

5. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

den Daten in Abb. 5.11. Jedoch lässt sich eine qualitative Übereinstimmung im Charakter dieser Asymmetrie bei unserem EB-System und bei dem aus [Rom05b] eindeutig feststellen. Dabei besitzen die [Co/Pt]-Multilagen, die in den oben zitierten Arbeiten beschrieben werden, minimal drei Perioden. Es wird außerdem darauf hingewiesen, dass die Stärke der Asymmetrieerscheinung mit dem Verhältnis von EB- zu Anisotropieenergie korreliert ist [Hel02]. Man kann also vermuten, dass sowohl die geringe Größe der senkrechten Anisotropieenergie bei einer einzigen Co-Schicht im aktuellen EB-System als auch der primäre Heisenberg-Charakter des Antiferromagneten Cr_2O_3 für die Stärkung der Asymmetrieerscheinung in der Hystereseschleife sorgen.

5.3 Dünne Schichten

5.3.1 Allgemeine Anforderungen

Eines der Forschungsziele ist die Realisierung eines elektrisch schaltbaren EB-Systems mit dünnen epitaktischen Cr_2O_3 -Schichten. Insbesondere erwartet man davon größere und/oder neue Schalteffekte, vor allem durch die Möglichkeit, stärkere elektrische Felder anzulegen.

Man stellt folgende Anforderungen [Bor08a] an die Cr_2O_3 -Schichten. Erstens ist (111)-Orientierung erwünscht, damit die Austauschkopplung mit senkrechten Co/Pt-Heterolagen zum EB-Effekt führt. Zweitens sind gute Isolatoreigenschaften zum Anlegen elektrischer Felder erforderlich. Drittens soll die Epitaxiequalität hoch sein, weil die ME Eigenschaften in Cr_2O_3 stark mit seiner kristallinen und magnetischen Struktur korreliert sind. Zum Messen des ME Effekts an dünnen Schichten braucht man außerdem eine extrem empfindliche Messapparatur. Die Entwicklung und der Test eines dafür geeigneten SQUID-Aufbaus sind im Paragraph 3.7 beschrieben [Bor07b].

Bei der Wahl passender Substrate und des Materials für Bottom-Elektroden-schichten hat man sich für (111)-orientierte Al_2O_3 -Einkristalle bzw. für Pt entschieden. Gründe dafür waren zum einen gute Anpassung der Gitterkonstanten (+3% bzw. +2%) zueinander und zum anderen eine gleiche (hcp) bzw. verwandte (fcc) Gitterstruktur. Andere Autoren beschreiben gutes Wachstum von Cr_2O_3 - und von damit verwandten Fe_2O_3 -Schichten auf Al_2O_3 (111)-Einkristallen bzw. auf Al_2O_3 (111)/Pt-Dünnschichtsystemen [Gao97b, Zha97]. Im Falle von Platin ist sogar eine Verbesserung der Schichtqualität wegen der besseren Gitteranpassung zu erwarten.

Um Cr_2O_3 -Dünnschichten zwischen zwei Elektroden in-situ herstellen zu können, wurde der MBE-Aufbau um eine Option für Schattenmaskenwech-

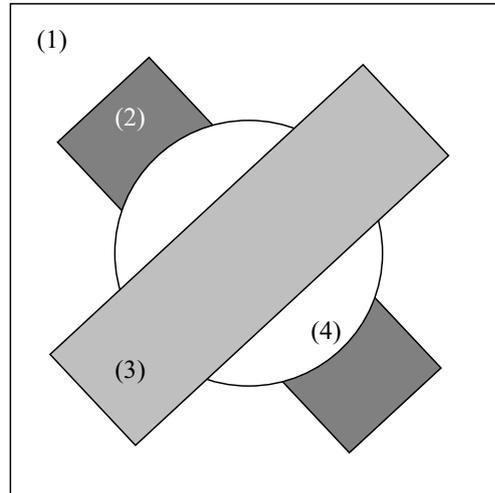


Abbildung 5.13: Probengeometrie für das Dünnschichtsystem $\text{Al}_2\text{O}_3(111)/\text{Pt } 25 \text{ nm} / \text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ } x \text{ nm} / \text{Pt } 0,5 \text{ nm} / [\text{Co } 0,3 \text{ nm} / \text{Pt } 1,5 \text{ nm}]_3 / \text{Pt } 1,5 \text{ nm}$ [Bor08b]. Mit den Ziffern werden bezeichnet: (1) $\text{Al}_2\text{O}_3(111)$, (2) Pt 25 nm, (3) Pt 0,5 nm/[Co 0,3 nm/Pt 1,5 nm]₃/Pt 1,5 nm, (4) $\text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ } x \text{ nm}$

sel erweitert. Die Proben werden dabei in der so genannten „cross-strip“ Geometrie gewachsen [Bor07a], das heißt, die Isolatorschicht (Cr_2O_3) befindet sich zwischen metallischen Bottom- und Top-Dünnschichtelektroden (Pt bzw. $[\text{Co}/\text{Pt}]_n$), die in Form von Streifen um 90° zueinander stehen (Abb. 5.13). Eine laterale Ausdehnung der Cr_2O_3 -Schicht über die Streifenüberlappung hinaus soll einen Kurzschluss vermeiden helfen. Die Elektrodenfläche konnte im Zuge der Entwicklung von 1000×1000 auf ca. $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ reduziert werden.

5.3.2 Gepulste Laserdeposition

In einer Arbeit von Dho *et al.* [Dho05] wurde ein Herstellungsverfahren von dünnen Cr_2O_3 -Schichten mit der Technik der gepulsten Laserdeposition (PLD) beschrieben. Die 60 nm dicken Schichten wurden auf (0001) Al_2O_3 -Substraten bei Temperaturen von 700°C bei einem Sauerstoffdruck von $2,6 \times 10^{-4} - 2,6 \times 10^{-2}$ mbar aufgewachsen. Die Untersuchungen [Dho05] zeigten das Wachstum von epitaktischen und relaxierten Cr_2O_3 -Filmen, deren Rauigkeit bei der Herstellung unter kleineren Sauerstoffdrücken abnahm. Als optimal wurde demnach der Druck von $2,6 \times 10^{-4}$ mbar empfohlen.

5. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

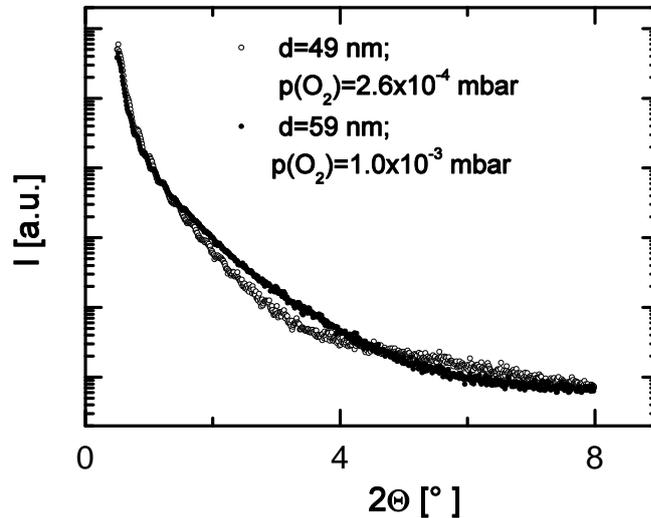


Abbildung 5.14: Kleinwinkel-XRD-Diffraktogramm von dünnen Cr_2O_3 -Schichten hergestellt mit PLD-Technik.

Ausgehend von den Ergebnissen dieser Arbeit [Dho05] haben wir einen Versuch unternommen, die Cr_2O_3 -Schichten ebenfalls mit der PLD-Methode unter den gleichen Parametern herzustellen. Dabei wurde der Sauerstoffdruck entweder auf ca. 2×10^{-4} oder auf 1×10^{-3} mbar eingestellt. Die Energiedichte der auf das Cr_2O_3 -Target eintreffenden Laserstrahlung wurde so ausgesucht, dass die Abtragungsschwelle nur geringfügig überschritten wurde, damit die Bildung von Staubpartikeln unterdrückt wird [She04]. Die Energiedichtewerte betragen je nach dem Sauerstoffdruck $0,6 - 0,8 \text{ J/cm}^2$. Um die typischen Dampfraten, die bei ca. $3 \times 10^{-2} \text{ nm/s}$ lagen, nach der Erhöhung des Drucks zu erreichen, benötigte man höhere Laserleistungen.

Untersuchungen an den Cr_2O_3 -Dünnschichten mit Röntgendiffraktometrie konnten eine der Aussagen der Arbeit [Dho05] bestätigen, nämlich, dass bei geringerem Sauerstoffdruck glattere Schichten entstehen. Wie in der Abb. 5.14 zu erkennen ist, erstrecken sich die Kleinwinkeloszillationen im Diffraktogramm für die bei 2×10^{-4} mbar hergestellte Schicht über ein weiteres Winkelintervall hinaus, als diejenigen der bei 1×10^{-3} mbar hergestellten Schicht. Das Weitwinkeldiffraktogramm zeigt die (00.6)- und (00.12)-Peaks des Cr_2O_3 für unterschiedlich dicke Schichten (Abb. 5.15). Die Peakpositionen sind bezüglich der für einen Cr_2O_3 -Einkristall zu kleineren Werten verschoben. Mit steigender Schichtdicke nähern sich die Maxima dem

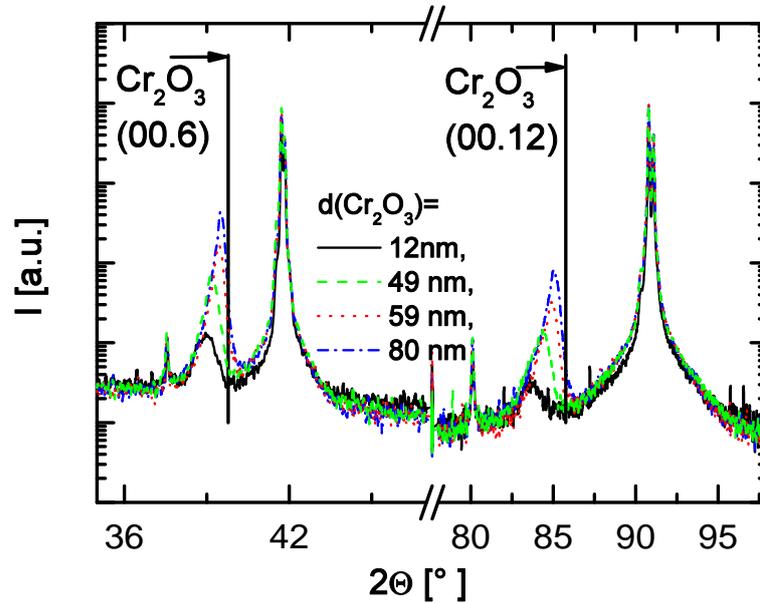


Abbildung 5.15: Weitwinkel-XRD-Diffraktogramm von dünnen Cr_2O_3 -Schichten mit unterschiedlicher Dicke, hergestellt mit PLD-Technik

Wert für Einkristall, d.h. die Gitterparameter relaxieren. Kleinere Peakpositionen entsprechen vergrößerten Werten für den Abstand c zwischen den (0001)-Netzebenen in Cr_2O_3 . Wechselwirkung mit einem Al_2O_3 -Substrat setzt die wachsende Schicht unter laterale elastische Spannung, die demnach zur Vergrößerung der Gitterkonstanten c führt. Es wurde allerdings keine vollständige Relaxation sogar bei Schichtdicken oberhalb von 60 nm gefunden, im Unterschied zur Arbeit [Dho05].

Die verfügbare PLD-Kammer eignet sich im Unterschied zu den unten beschriebenen Methoden auf Basis der MBE-Technologie jedoch nicht, um EB-Systeme mit elektrisch steuerbaren Cr_2O_3 -Dünnschichten in-situ herzustellen.

5.3.3 Verdampfen von Cr in O_2 -Atmosphäre

Gemäß der Arbeit [Zha97] lassen sich epitaktische Dünnschichten aus Cr_2O_3 durch Verdampfen von Cr in einer O_2 -Atmosphäre von 2×10^{-6} mbar bei 600K auf einer (111) orientierten Pt wachsen. Diese Methode wurde dann in unserer MBE-Anlage erprobt [Bor08b], wobei man (111) orientierte Al_2O_3 -

5. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

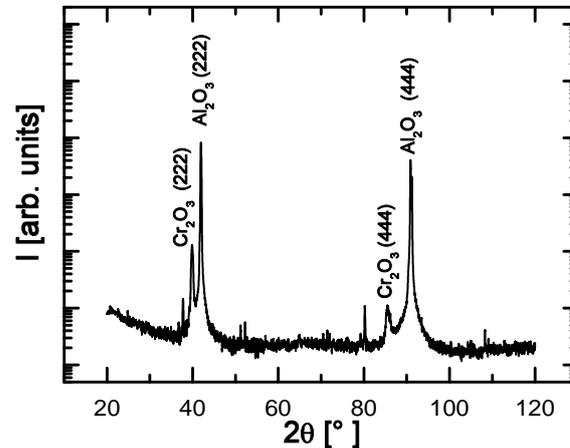


Abbildung 5.16: Weitwinkelröntgendiffraktogramm an einer 22 nm dicken, (111) orientierten Cr_2O_3 -Schicht, gewachsen durch Molekularstrahlepitaxie auf der c -Fläche eines Saphirsubstrats.

Einkristalle als Substrate benutzte.

Al_2O_3 -Substrate wurden vor dem Einbau in die UHV-Kammer abwechselnd mit technischem Aceton, Aceton p.a., (1,1,1)-Trichlorethan p.a. und Methanol p.a. gereinigt. Nach dem Einbau wurde der Kristall 12 bis 24 Std. bei 350°C getempert. Im Falle eines EB-Systems wurde eine 25 nm dicke Pt-Schicht bei Wachstumsraten von $(2 - 6) \times 10^{-3}$ nm/s darauf gewachsen und dann mindestens 12 Std bei derselben Temperatur getempert, um die Rauigkeitswerte zu verbessern. Danach wurde die Cr_2O_3 -Dünnschicht bei $350\text{-}397^\circ\text{C}$ und bei den Wachstumsraten von $(2,5 - 4) \times 10^{-3}$ nm/s im Sauerstoffdruck von 2×10^{-6} mbar aufgewachsen und dann bei derselben Temperatur 13-14 Std lang ohne O_2 -Atmosphäre getempert. Das thermische Verdampfen von Cr erfolgte in einer selbstgebaute Knudsen-Zelle. Das abschließende Wachstum von Co/Pt-Multilagern erfolgte bei $297\text{-}387^\circ\text{C}$ und Raten von 1×10^{-3} bzw. 5×10^{-3} nm/s für Co bzw. Pt.

Die (111)-Orientierung des Cr_2O_3 bzw. relativ gute Rauigkeitswerte wurden mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) an einem System $\text{Al}_2\text{O}_3(111)/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 22 nm überprüft (Abb. 5.16 und 5.17) und bestätigt.

Es wurden danach mehrere EB-Systeme in der Konfiguration $\text{Al}_2\text{O}_3(111)/\text{Pt}$ 25 nm/ Cr_2O_3 x nm/ Pt 0,5 nm/[Co 0,3 nm/ Pt 1,5 nm] $_3$ / Pt 1,5 nm mit $x = 50$ und 100 nm in-situ hergestellt (Abb. 5.13 und 5.18). Die erste Pt-Schicht diente somit gleichzeitig sowohl als Puffer-Schicht für das nachfolgen-

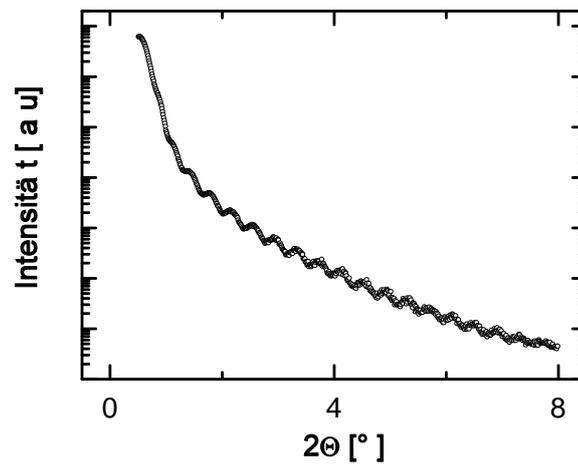


Abbildung 5.17: Kleinwinkelröntgendiffraktogramm an einer 22 nm dicken, Cr_2O_3 (111)-Schicht, gewachsen durch Molekularstrahlepitaxie auf der c -Fläche eines Saphirsubstrats.

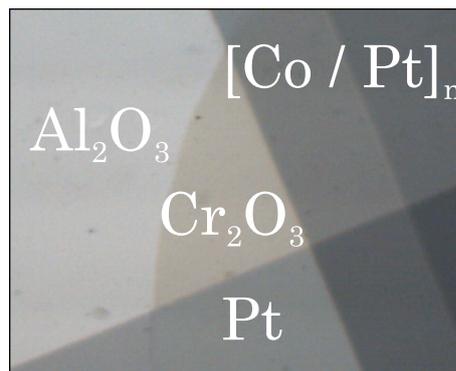


Abbildung 5.18: Optische Mikroskopieaufnahme von der Dünnschichtprobe $\text{Al}_2\text{O}_3(111)/\text{Pt}$ 7 nm/ Cr_2O_3 15 nm/ Pt 0,5 nm/ $[\text{Co}$ 0,3 nm/ Pt 1,5 nm] $_3$ / Pt 1,5 nm.

5. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

de Cr_2O_3 als auch als eine Bottom-Elektrode zum Anlegen des elektrischen Felds, wobei die Cr_2O_3 -Isolatorschicht auf beiden Oberflächen, Al_2O_3 und $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$, alle Voraussetzungen zum epitaktischen Wachstum hatte.

Die magnetische Charakterisierung erfolgte mit Hilfe des polaren magneto-optischen Kerr-Effekts (p-MOKE) bei einer Wellenlänge von $\lambda = 670$ nm. Die Proben wurden vor den Messungen im Magnetfeld $\mu_0 H_{\text{fr}} = 0,6$ T von 320 auf 220K abgekühlt. Wegen unzureichender Widerstandswerte der Cr_2O_3 -Schichte musste man auf das Anlegen von elektrischen Feldern verzichten. Die Ursachen und mögliche Lösungen dafür werden in den nächsten Paragraphen diskutiert. Nach dem Kühlen wurde die Probe relativ langsam aufgewärmt, wobei gleichzeitig Hystereseschleifen gemessen wurden. Die Geschwindigkeit der Temperaturänderung betrug dabei ca. 0,2-0,5 K pro einzelne Hysteresese, weswegen man den thermischen Zustand während jeder einzelnen Messung als quasistabil betrachten darf. Üblicherweise kann das Temperaturverhalten vom EB-Effekt in vielen Systemen davon abhängen, ob ein System direkt von einer Temperatur oberhalb von T_N auf die bestimmte Messtemperatur $T_0 < T_N$ abgekühlt wurde, oder ob man das System beginnend mit $T_1 < T_0 < T_N$ auf T_0 aufgewärmt hatte [Nog99b]. Bei den hier untersuchten EB-Systemen haben mehrfache Messungen nach Kühlungen zu verschiedenen Anfangstemperaturen keine bemerkenswerten Unterschiede zwischen den beiden Messprozeduren gezeigt. Deshalb ist diese Vorgehensweise in diesem Fall berechtigt und sollte zu keinen Fehlinterpretationen führen.

Messergebnisse am System mit $d(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 50\text{nm}$ (Abb. 5.19) zeigen FM Hystereseschleifen, die eine relativ starke senkrechte Anisotropie andeuten. Eine EB-Verschiebung, $\mu_0 H_{\text{EB}}$ (Abb. 5.20a), die mit der an einkristallinen EB-Systemen vergleichbar ist, wurde erst unterhalb einer Blocking-Temperatur von $T_B = 265$ K gefunden. Sie ist deutlich niedriger als $T_N = 308$ K, wo EB an dicken Cr_2O_3 -Einkristallen auftritt [Bor06]. Außerdem findet beim untersuchten Dünnschichtsystem eine stufenartige Vergrößerung der Koerzitivfeldstärke H_C beim Unterschreiten von $T_B = 265$ K statt (Abb. 5.20b).

Blocking unterhalb von T_N ist von vielen EB Systemen bekannt und wird durch mehrere Ursachen erklärt: Schwächung der AF Anisotropie mit sinkender Schichtdicke, Defekte an der FM-AF Grenzfläche usw. [Nog99b]. Magneto-optische Messungen an einem anderen EB-Dünnschichtsystem mit einer Cr_2O_3 -Schichtdicke von $x = 100$ nm haben praktisch keine Änderung der Blocking-Temperatur gezeigt (Abb. 5.21). Die wichtigsten Unterschiede beim System mit $x = 100$ nm im Vergleich zu diesem mit $x = 50$ nm bestehen in den kleineren Werten für die Koerzitivfeldstärke, $\mu_0 H_C$, sowie in ungefähr zwei mal größeren Werten für das EB-Feld $\mu_0 H_{\text{EB}}$. Außerdem ähnelt der Temperaturverlauf von beiden Größen dem eines einkristallinen EB-Systems

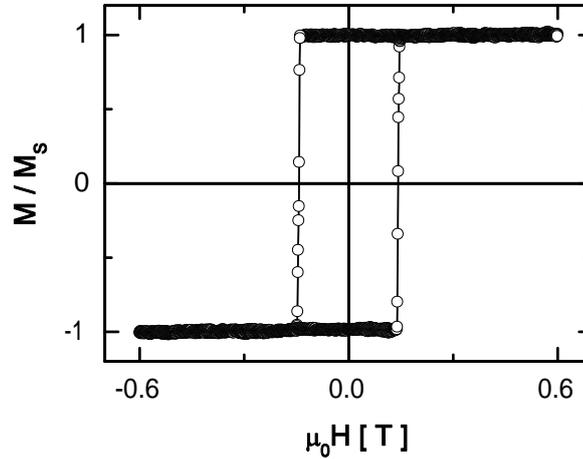


Abbildung 5.19: Eine typische Hystereseschleife bei der Probe $\text{Al}_2\text{O}_3(111)/\text{Pt}$ 25 nm / Cr_2O_3 50 nm/ Pt 0,5 nm/ $[\text{Co}$ 0,3 nm/ Pt 1,5 nm] $_3$ / Pt 1,5 nm, gemessen bei Zimmertemperatur.

(vgl. Abb. 5.10 und Abb. 5.21). Da jedoch das Blocking-Verhalten im Vergleich zur Probe mit der Cr_2O_3 -Schichtdicke $x = 50$ nm unverändert blieb, muss man dessen Ursprung in der FM-AF-Grenzfläche vermuten, nämlich in der Bildung von Nanokörnern aus Cr_2O_3 . Die Kornbildung ist vermutlich durch die entsprechende Wachstumsmode bedingt, die der Arbeit [Zha97] zur Folge eine Stranski-Krastanov-Mode ist. Dreidimensionales Wachstum in Form von Inseln entwickelt sich demnach erst nach der Bedeckung des Substrats mit 2 Schichtlagen. Bilder, die mittels atomarer Kraftmikroskopie (AFM) an verschiedenen Stellen von $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (111) aufgenommen wurden, ergeben eine charakteristische laterale Kornausdehnung $L \approx 75$ nm (Abb. 5.20c). Im Zusammenhang mit so genannten finite-size Skalierungseffekten [Bin87, Led93] vermutet man dann eine Verschiebung der lokalen Übergangstemperatur an der Grenzfläche, $T_{N1} \approx T_B$, die durch die Proportionalität

$$T_{N1}(L) - T_{N1}(\infty) \propto L^{-\lambda} \quad (5.8)$$

zu beschreiben ist. Hierbei bezeichnet λ den Verschiebungsexponenten und $T_{N1}(\infty) = T_{N1}(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 308\text{K}$. In den meisten Fällen gilt $\lambda = 1/\nu$, wobei ν den kritischen Exponenten der Korrelationslänge bezeichnet [Amb96, Hen98].

Aus Untersuchungen [Zha97] der thermischen Stabilität der Cr_2O_3 -Schichten weiß man, daß sich das Cr_2O_3 nach mindestens 15 min. dauerndem

5. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

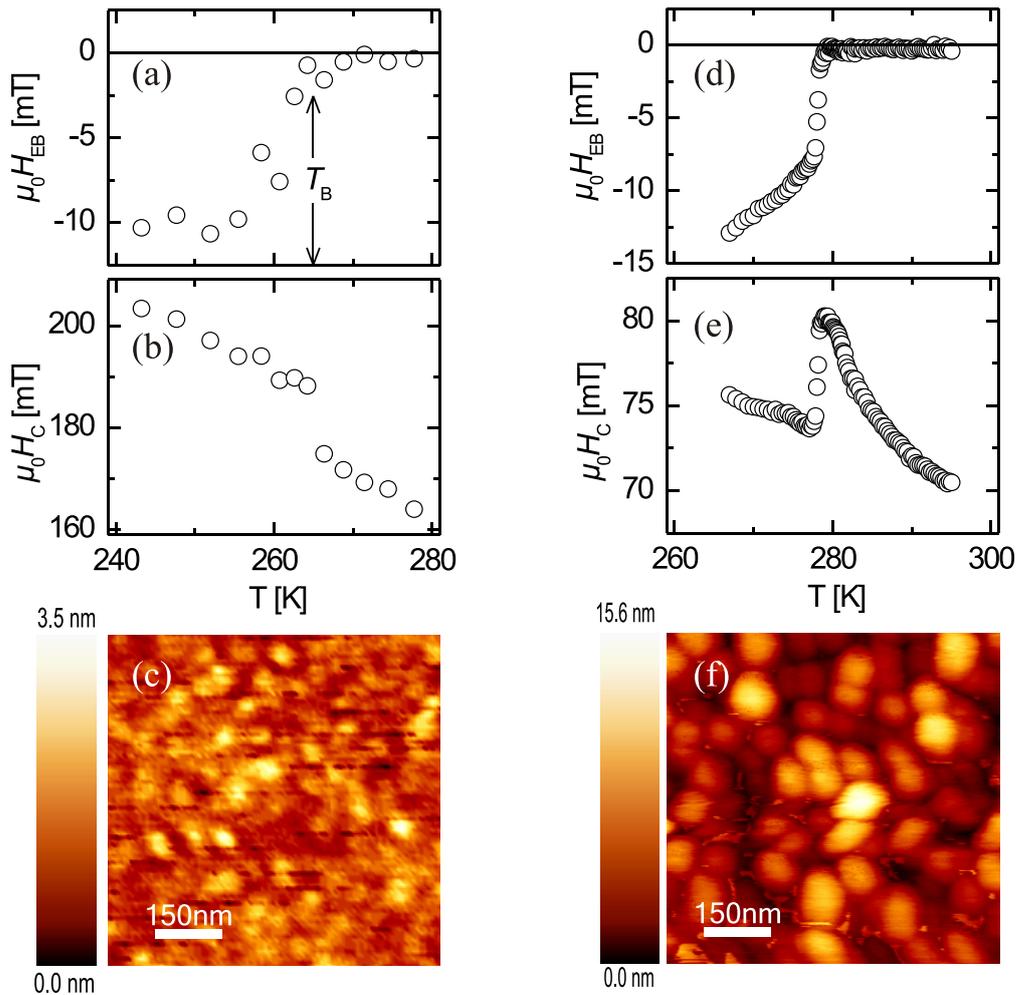


Abbildung 5.20: $\mu_0 H_{EB}$ (a) und Koerzitivfeld $\mu_0 H_C$ (b) gegen Temperatur für das EB-System mit einer 50 nm dicken Cr_2O_3 -Schicht nach Feldkühlen in $\mu_0 H_{fr} = 0,6$ T. Eine AFM-Aufnahme von der Cr_2O_3 -Schicht wird in (c) gezeigt. (d)-(f): die gleichen Messungen wie in (a)-(c), jedoch nach Tempern von 1h Dauer bei $T = 800$ K im Hochvakuum.

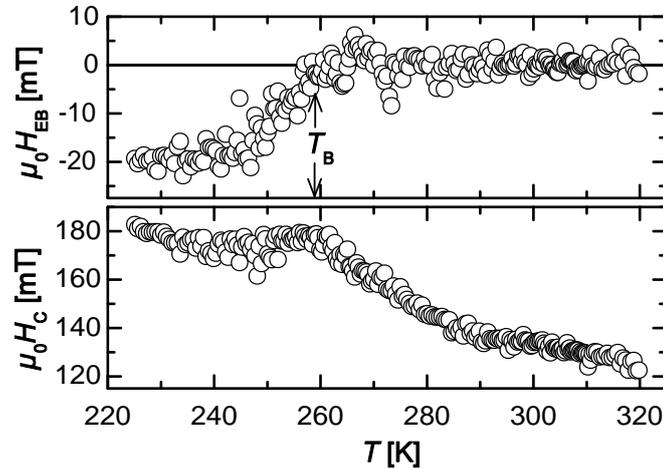


Abbildung 5.21: $\mu_0 H_{EB}$ (oben) und Koerzitivfeld $\mu_0 H_C$ (unten) gegen Temperatur für das EB-System mit einer 100 nm dicken Cr_2O_3 -Schicht nach Feldkühlen in $\mu_0 H_{fr} = 0,6 \text{ T}$.

Tempern in Vakuum bei Temperaturen oberhalb von 770 K zu agglomerieren beginnt. Außerdem wurden dabei keine bemerkenswerten Unterschiede zwischen dem Tempern mit und ohne eine Sauerstoffatmosphäre in der Kammer [Zha97] festgestellt. Diese Prozedur wurde dann zum Überprüfen der obigen Hypothese verwendet. Die Probe mit der Cr_2O_3 -Schichtdicke $x = 50 \text{ nm}$ wurde 60 Minuten lang im Hochvakuum ($p \approx 1 \times 10^{-6} \text{ mbar}$) bei $T = 800 \text{ K}$ getempert. Man erwartet dabei eine Vergrößerung der Körner (Ostwald-Reifung und/oder Sintern, [Ohr99]) und eine entsprechende Zunahme von T_B . Die Hochvakuumumgebung wurde ausgesucht, um die eventuelle Oxidation der Co-Schichten auszuschließen, die in diesem Fall zu einer CoO -Bildung und damit zum zusätzlichen EB-effekt führen könnte. Es ist außerdem noch anzumerken, daß im Rahmen dieses Modells keine Antwort auf die Frage, wie weit sich die Néel-Temperatur der gesamten Cr_2O_3 -Dünnschicht von der gemessenen Blocking-Temperatur unterscheidet, gegeben werden kann. Vor den p-MOKE-Messungen, die den Beweis für die Zunahme der Blocking-Temperatur lieferten, musste die Probenoberfläche auf Bildung von Defekten untersucht werden, wie unten beschrieben wird. Vor allem, da der Cr_2O_3 -Film in diesem Fall nach dem Tempern durch Agglomeration größere Körner bildet, wird eine Bildung von lateralen Gebieten mit verringerter Cr_2O_3 -Schichtdicke erwartet.

Die magnetische Messungen sind in der Abb. 5.20 (d)-(e) dargestellt, wo

5. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

eine höhere Blocking-Temperatur, $T_B = 279$ K, bei gleichzeitiger Halbierung von H_C zu sehen sind. AFM Messungen (Abb. 5.20 (f)) bestätigen das Wachstum der Cr_2O_3 Nanokörner auf $L \approx 150$ nm. Die laterale Ausbreitung jedes einzelnen Kornes ist gleichzeitig mit einem Wachstum in die senkrechte Richtung verbunden. Dies führt zur Steigerung der RMS-Rauigkeit von 0,4 auf 2,5 nm. Gleichzeitig ändert sich der Temperaturverlauf des EB-Feldes, $\mu_0 H_{\text{EB}}$, und der Koerzitivfeldstärke, $\mu_0 H_C$, qualitativ und quantitativ. Es ähnelt demjenigen der Probe mit einer Cr_2O_3 -Schichtdicke von 100 nm (vgl. Abb. 5.20 (d)-(e) mit Abb. 5.21). Die Abnahme der Koerzitivfeldstärke trotz der gestiegenen RMS-Rauigkeit und trotz des starken EB-Effekts nach dem Tempern lässt sich dadurch erklären, dass offensichtlich die Grenzflächenzonen im Rahmen jedes einzelnen AF Kornes strukturell von etwa der gleichen Qualität wie vor dem Tempern geblieben sind. D.h. die effektive Dichte von Defekten in der AF Grenzfläche, die als Nukleationszentren für die FM Schicht auftreten können, hat sich nach dem Tempern verringert. Ein ähnliche Situation wurde für das System NiFe(111)/FeMn (111) beschrieben [Cho97].

Untersuchungen bezüglich der Defektbildung in der getemperten Cr_2O_3 -Schicht wurden durch eine Serie von magneto-optischen Messungen durchgeführt, bei denen die horizontale Position des Laser-Strahls mittels einer Fokussierlinse bzw. die vertikale Probenposition gegenüber dem Strahl durch Kryostatenverschiebung verändert wurde. Die Vertikaleinstellung, x , ließ sich durch kontrollierte Umdrehung der Einstellschraube nach der entsprechenden Eichung messen. Die auf verschiedenen Stellen der Probenoberfläche gemessenen Hystereseschleifen lieferten damit die Information, wie groß die lateralen Unterschiede in den magnetischen Eigenschaften waren.

Die erste Messreihe wurde an den Stellen, die durch die Mitte der $[\text{Co}/\text{Pt}]_n$ -Schichtfläche gehen, unterhalb der Blocking-Temperatur bei $T = 257$ K durchgeführt (Abb. 5.22, vgl. mit Abb. 5.13). Die Ausdehnung der magnetischen Schicht betrug ca. $1600 \mu\text{m}$, wie aus der lateral aufgelösten Messung der gesättigten Kerr-Elliptizität zu sehen ist. In der Nähe der Scanmitte ist das Kerr-Signal zwar annähernd gleich dem des Schichtrests, das EB-Feld verschwindet jedoch an dieser Stelle bei der gleichzeitiger Steigerung der Koerzitivfeldstärke. Die Ausdehnung dieses Defektbereichs lässt sich auf ca. $500 \mu\text{m}$ abschätzen. Es handelt sich dabei offensichtlich um eine Verdünnung der Cr_2O_3 -Schicht im Vergleich zur ursprünglichen Dicke aufgrund von Materialwanderung, die mit dem Körnerwachstum verbunden ist. Somit erwartet man eine Senkung der AF Anisotropie für diesen Defektbereich, weshalb der Antiferromagnet die FM Schicht nicht mehr verankert und dieser bei der FM Ummagnetisierung folgt.

Eine weitere Messreihe wurde an Probenstellen, die abseits der Schicht-

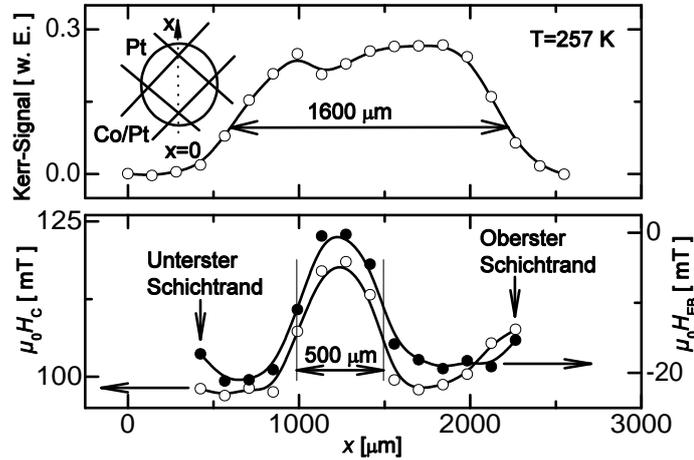


Abbildung 5.22: Kerr-Messsignal (oben), Koerzitivfeldstärke (unten, offene Kreise), $\mu_0 H_C$, bzw. EB-Feld (unten, gefüllte Kreise), $\mu_0 H_{EB}$, gegen Koordinate x von Messstellen auf der Schichtoberfläche, gemessen bei $T = 257 \text{ K}$ nach Feldkühlen. Die Koordinatenlinie x verläuft durch die Schichtmitte.

mitte lagen, bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt (Abb. 5.23). In diesem Fall findet man eine annähernd konstante laterale Verteilung von magnetischen Eigenschaften bei allen Messtemperaturen. Diese Einstellung wurde dann für präzisere Temperaturmessungen verwendet.

Im relativen Vergleich ist das maximale EB-Feld im Falle der getemperten Dünnschichtprobe $\text{Al}_2\text{O}_3(111)/\text{Pt } 25 \text{ nm}/\text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ } 50 \text{ nm}/\text{Pt } 0,5 \text{ nm}/[\text{Co } 0,3 \text{ nm}/\text{Pt } 1,5 \text{ nm}]_3/\text{Pt } 1,5 \text{ nm}$ ungefähr gleich groß wie das EB-Feld beim einkristallinen System $\text{Cr}_2\text{O}_3(111)/\text{Pt } 0,5 \text{ nm}/\text{Co } 0,35 \text{ nm}/\text{Pt } 3 \text{ nm}$. Um den Unterschied in den Dicken t_{FM} der entsprechenden FM Multilagen zu berücksichtigen (siehe die Meiklejohn-Formel (2.38)), wurde ein Produkt $\mu_0 H_{\text{EB}} t_{\text{FM}}$ gegen Temperatur aufgetragen (Abb. 5.24).

5.3.4 Kritische Exponenten und AF Kornstruktur

Durch die Kornstruktur der AF Cr_2O_3 -Schicht sind mehrere Effekte in EB-Systemen $\text{Al}_2\text{O}_3(111)/\text{Pt } 25 \text{ nm}/\text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ } x \text{ nm}/\text{Pt } 0,5 \text{ nm}/[\text{Co } 0,3 \text{ nm}/\text{Pt } 1,5 \text{ nm}]_3/\text{Pt } 1,5 \text{ nm}$ mit $x = 50 \text{ nm}$ und $x = 100 \text{ nm}$ (siehe Paragraph 5.3.3) bedingt.

Zum einen findet man einen neuen kritischen Exponenten β' für die Anpassung der Temperaturabhängigkeit von $|H_{\text{EB}}|$ in der Nähe von T_{B} an das

5. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

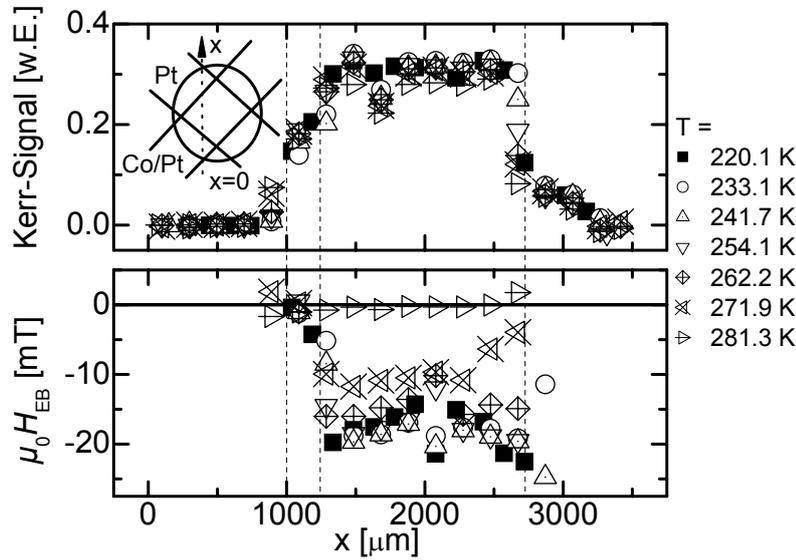


Abbildung 5.23: Kerr-Messsignal (oben) und EB-Feld (unten), $\mu_0 H_{EB}$, gegen Koordinate x von Messstellen auf der Schichtoberfläche, gemessen bei verschiedenen Temperaturen nach Feldkühlen. Die Koordinatenlinie x verläuft abseits der Schichtmitte.

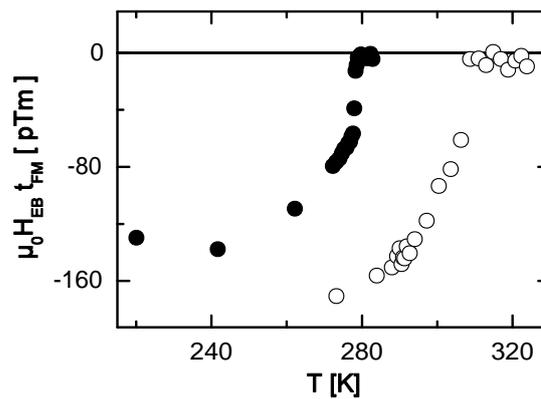


Abbildung 5.24: Produkt aus EB-Feld, $\mu_0 H_{EB}$, mit FM Dicke, t_{FM} , gegen Temperatur T für die Probe $\text{Al}_2\text{O}_3(111)/\text{Pt } 25 \text{ nm}/\text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ } 50 \text{ nm}/\text{Pt } 0,5 \text{ nm}/[\text{Co } 0,3 \text{ nm}/\text{Pt } 1,5 \text{ nm}]_3/\text{Pt } 1,5 \text{ nm}$ nach dem Tempern (gefüllte Kreise) bzw. für $\text{Cr}_2\text{O}_3(111)/\text{Pt } 0,5 \text{ nm}/\text{Co } 0,35 \text{ nm}/\text{Pt } 3 \text{ nm}$ (offene Kreise).

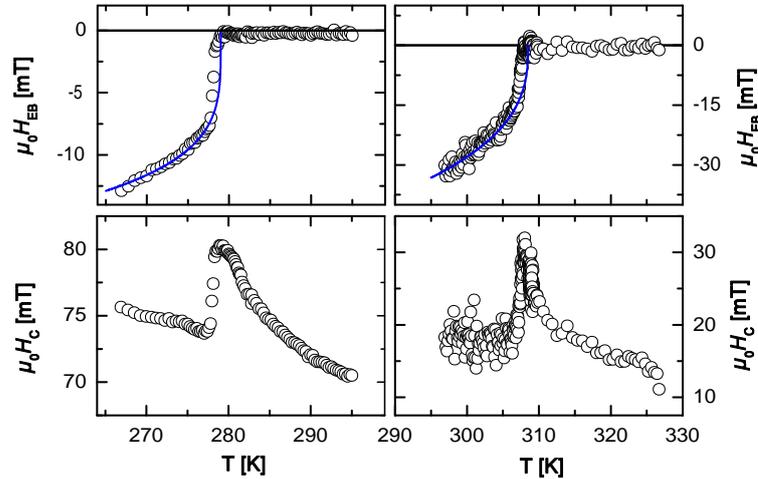


Abbildung 5.25: $\mu_0 H_{EB}$ (oben) und Koerzitivfelder $\mu_0 H_C$ (unten) gegen Temperatur für die Dünnschichtprobe $\text{Al}_2\text{O}_3(111)/\text{Pt } 25 \text{ nm}/\text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ } 50 \text{ nm}/\text{Pt } 0,5 \text{ nm}/[\text{Co } 0,3 \text{ nm}/\text{Pt } 1,5 \text{ nm}]_3/\text{Pt } 1,5 \text{ nm}$ (links) bzw. für $\text{Cr}_2\text{O}_3(111)/\text{Pt } 0,5 \text{ nm}/\text{Co } 0,35 \text{ nm}/\text{Pt } 3 \text{ nm}$ (rechts) nach Feldkühlen in $\mu_0 H_{fr} = 0,6 \text{ T}$ bzw. nach ME Kühlen zu Temperaturen unterhalb T_N in gleichzeitig angelegten $\mu_0 H_{fr} = 0,3 \text{ T}$ und $E_{fr} = 500 \text{ kV/m}$. Linien beschreiben die besten Anpassungen von $\mu_0 H_{EB}$ -Daten an ein Potenzgesetz.

Potenzgesetz $(T_B - T)^{\beta'}$, im Vergleich zu demjenigen beim einkristallinen EB-System $\text{Cr}_2\text{O}_3(111)/\text{Pt } 0,5 \text{ nm}/\text{Co } 0,35 \text{ nm}/\text{Pt } 3 \text{ nm}$ (siehe Paragraph 5.2.5). Temperaturmessungen von $\mu_0 H_C(T)$ und $\mu_0 H_{EB}(T)$ an der getemperierten Probe $\text{Al}_2\text{O}_3(111)/\text{Pt } 25 \text{ nm}/\text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ } 50 \text{ nm}/\text{Pt } 0,5 \text{ nm}/[\text{Co } 0,3 \text{ nm}/\text{Pt } 1,5 \text{ nm}]_3/\text{Pt } 1,5 \text{ nm}$ sowie genauere Messungen an der einkristallinen Probe sind in Abb. 5.25 dargestellt. Qualitativ sehen die jeweiligen Kurven gleich aus. Für den Fall der Dünnschichtprobe ergab sich für den kritischen Exponenten jedoch $\beta' = 0,237 \pm 0,005$, während bei der einkristallinen Probe galt $\beta' = 0,371 \pm 0,009$.

Wie im Paragraph 5.2.5 beschrieben wurde, stimmt der Wert β' für das einkristalline System mit dem kritischen Exponenten des Ordnungsparameters L für das 3D Heisenberg-Modell $\beta = 0,365 \pm 0,001$ überein [Gui77]. Im Rahmen von Untersuchungen von Lederman *et al.* [Led97] wurde eine Verringerung der Werte des kritischen Exponenten β' bei FeF_2/Fe -Systemen in Proben mit kleineren lateralen AF Korngrößen gefunden. Somit wird dieses Ergebnis bestätigt, denn man erwartet durchaus größere Korrelationslängen bei einem EB-System mit einkristallinem Antiferromagneten als bei einem

5. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

mit einer AF Dünnschicht.

Der Wert $\beta' = 0,237 \pm 0,005$ für die Dünnschichtprobe stimmt recht gut mit dem eines zweidimensionalen (2D) XY-Systems $\beta' \approx 0,231$ überein [Bra93]. Die 2D XY Anordnungen sind realisierbar bei eingeschränkter Dimensionalität, z.B. in dünnen Schichten [Bra93]. Im Falle des hier beschriebenen EB-Systems liegt zwar eine dünne Schicht vor, aber aus der Sicht der magnetischen Anisotropie findet man keine Voraussetzungen für kritisches 2D-XY-Verhalten. Deswegen ist diese Überlegung vermutlich auszuschließen. Die erwähnte Zweidimensionalität könnte eventuell durch eine gewisse Entkopplung der AF Grenzfläche von der Anordnung im AF Inneren bedingt sein. An dieser Stelle scheint jedoch eine andere Sicht auf das hier beschriebene Problem berechtigter zu sein: Wie theoretische Arbeiten [Bin74, Bin84, Lan90] gezeigt haben, unterscheidet sich das kritische Verhalten der Oberfläche eines magnetischen Systems von dem im Inneren. D.h. die entsprechenden Werte des kritischen Exponenten β_s für die Oberfläche bzw. β_b für das Innenvolumen sind ebenfalls verschieden. Unter Annahme gleicher oder kleinerer Austauschkopplung J_s in der Grenzfläche im Vergleich zu J_b im Rest des Systems, $J_s \leq J_b$, wurde $\beta_s \approx 0,78$ statt $\beta_b = 0,325$ am Beispiel eines 3D-Ising-Systems berechnet [Bin74, Bin84, Lan90]. Weiterhin bleibt die kritische Ordnungstemperatur T_{Cs} an der Grenzfläche die gleiche wie die für den Rest, $T_{Cs} = T_C$, falls die Austauschkopplung an der Oberfläche $J_s \leq J_{sc} = 1,52J_b$. Allerdings sinkt β_s für erhöhte Oberflächenkopplungen im Intervall $J_b < J_s \leq 1,52J_b$ von 0,78 auf ca. 0,14. Bei weiterer Steigerung, $J_s > 1,52J_b$, findet der Phasenübergang an der Oberfläche bei höheren Temperaturen als im restlichen Volumen statt, d.h. $T_{Cs} > T_C$. Den Wert $\beta' = 0,80 \pm 0,04$ hat man an einem EB-System FeF_2/Fe im Falle größerer AF Körner gemessen, wobei FeF_2 durch das 3D-Ising-Modell beschrieben wird [Led97]. Die Übereinstimmung $\beta' \approx \beta_s$ besagt also, dass diese Theorie durchaus für Phasenübergänge in EB-Systemen gelten kann, in denen der EB-Effekt überwiegend durch AF-FM-Grenzfläche bestimmt wird. Unter der Kopplung J_s müsste man dann eine effektive Kopplung der AF Grenzflächenspins sowohl untereinander als auch zum Ferromagneten sowie zum AF Rest verstehen. Wie in [Bin74] gezeigt wurde, sind die relative Unterschiede zwischen den β_s -Werten im Falle eines 3D-Ising- bzw. 3D-Heisenberg-Systems gering. Deswegen sollte sich diese Theorie auch für eine qualitative Betrachtung von Cr_2O_3 -Systemen eignen. Zum einen lässt sich die Übereinstimmung zwischen β' und β_b , $0,371 \pm 0,009$ bzw. $0,365 \pm 0,001$, im Fall des EB-Systems mit einem dicken Cr_2O_3 -Einkristall durch Dominieren der inneren AF-Struktur bei der Kontrolle des EB-Effekts erklären. Der kleinere Wert $\beta' = 0,237 \pm 0,005$ beim Dünnschichtsystem könnte durch die veränderte FM-AF-Grenzflächenstruktur bedingt sein, die für eine effektive Entkopp-

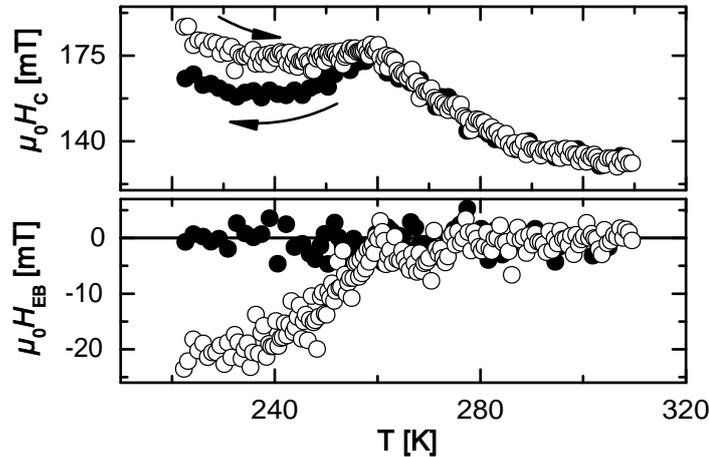


Abbildung 5.26: Koerzitivfelder $\mu_0 H_C$ (oben) und $\mu_0 H_{EB}$ (unten) gegen Temperatur für die Dünnschichtprobe $\text{Al}_2\text{O}_3(111)/\text{Pt } 25 \text{ nm}/\text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ } 100 \text{ nm}/\text{Pt } 0,5 \text{ nm}/[\text{Co } 0,35 \text{ nm}/\text{Pt } 1,5 \text{ nm}]_3/\text{Pt } 1,5 \text{ nm}$, gemessen während des Abkühlvorganges (Feldwechselfrequenz $f = 0,02 \text{ Hz}$, gefüllte Kreise) bzw. beim Aufwärmen nach dem Feldkühlen (offene Kreise).

lung der Grenzfläche vom AF Volumen bei gleichzeitiger Zunahme von J_s bis in das Intervall $J_b < J_s < J_{sc}$ sorgt. Die höhere Anzahl von nächsten FM Nachbarn der AF Grenzflächenspins, die sich in Korngrenzen befinden, im Vergleich zu den Spins einer flachen Grenzfläche könnte der Grund dafür sein [Led97].

Ein anderer Effekt, der durch die AF Kornstruktur verursacht wird, wurde am EB-System $\text{Al}_2\text{O}_3(111)/\text{Pt } 25 \text{ nm}/\text{Cr}_2\text{O}_3 \text{ } 100 \text{ nm}/\text{Pt } 0,5 \text{ nm}/[\text{Co } 0,35 \text{ nm}/\text{Pt } 1,5 \text{ nm}]_3/\text{Pt } 1,5 \text{ nm}$ gemessen (Abb. 5.26). Hierbei wurden die Hystereseschleifen sowohl während des Aufwärmens nach Feldkühlen von 220 bis 310K als auch während einer Kühlung von 310K durch die Blocking-Temperatur $T_B \approx 260 \text{ K}$ bis zu 220K gemessen. Im Unterschied zu den Messungen, die dem Aufwärmen entsprechen, zeigen die während der Abkühlung entstandenen Ergebnisse die Abwesenheit vom EB-Effekt sowie einen besser ausgeprägten Peak in der Koerzitivfeldstärke in der Umgebung der Blocking-Temperatur T_B . Unterhalb von T_B beginnt $\mu_0 H_C(T)$ für den Fall der Kühlung stärker abzunehmen. Zur Erklärung sollte man sich näher mit der AF Kornstruktur auseinandersetzen.

Bleibt die FM Komponente des EB-Systems während des Abkühlvorgangs gleichmäßig, d.h. eindomänig gesättigt, dann frieren die AF Körner

5. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

an der Grenzfläche in eine magnetische Konfiguration ein, bei der das unkompenzierte Grenzflächenmoment S_{AF} maximal wird. Bei den Messungen während des abschließenden Aufwärmens wird die FM Ummagnetisierung von der Kopplung zum Antiferromagneten beeinflusst, so dass sich ein EB-Effekt mit entsprechender Steigerung der Koerzitivfeldstärke entwickelt. Im Gegensatz dazu folgen die einzelnen unkompenzierten Grenzflächenmomente in den AF Körnern dem hysteretischen Verhalten der FM Komponente, sobald Messungen am System während der Abkühlung in der Umgebung von T_B durchgeführt werden. Dabei frieren die AF Körner in einer Konfiguration ein, in der eine Ummagnetisierung des Ferromagneten am wenigsten verhindert wird. Dieser Lage entspricht ein Zustand, bei dem laterale Verteilung von Grenzflächenmomenten in einzelnen AF Körnern Orientierungen in beide Feldrichtungen aufweist. Lokale Verankerung der FM Schicht in Grenzen jedes einzelnen AF Kornes findet zwar statt, jedoch ist der EB-Effekt für das gesamte System wegen der Kompensation abwesend. Die lokale Grenzflächenkopplung trägt gleichzeitig zum $H_C(T)$ -Verlauf bei, denn offensichtlich ist dieser Effekt vom Vorzeichen einer lokalen EB-Verschiebung unabhängig (siehe Paragraph 5.2.5). Deswegen ist der entsprechende Peak in $H_C(T)$ in der Umgebung von T_B in Abwesenheit des EB-Effekts bei Messungen während der Kühlung auch anwesend. Laterale Verteilung von unkompenzierten und verankerten („gepinnten“) AF Grenzflächenmomenten ist unter Annahme, dass diese sich vorwiegend an strukturellen Defekten und Korngrenzen befinden, durch mikroskopische Grenzflächenstruktur vorbestimmt [Ohl03, Mor06]. Die anderen, auch unkompenzierten, jedoch ungepinnten AF Grenzflächenmomente werden während einer FM Ummagnetisierung ebenfalls gedreht und produzieren damit zusätzliche Energieverluste, die dann im Antiferromagneten stattfinden und für Verbreiterung von FM Hysteresen sorgen (ein Peak in $H_C(T)$ bei T_B , siehe auch Paragraph 2.2.1). Die gepinnten Grenzflächenmomente produzieren neben dem EB-Effekt zusätzliche Verankerungsstellen, die von FM Domänenwänden zu überwinden sind. Dies führt bei einer FM Ummagnetisierung ebenfalls zu Energieverlusten, die jedoch in diesem Fall im Ferromagneten stattfinden, mit der entsprechenden H_C -Zunahme [Sti01, Lei02, Bal05]. Die AF Grenzflächenmomente, die während einer Hysteresemessung eingefroren wurden, können im Unterschied zu den eingefrorenen an der Grenze eines FM Eindomänenzustands durch die von FM Domänenwänden produzierten Drehmomente beeinflusst werden [Mor05, Mor06]. Deswegen sollte die während einer Messung eingefrorene AF Grenzflächenstruktur eine reduzierte Anzahl von Verankerungsstellen für FM Domänenwände enthalten. Das heisst, der entsprechende Anteil in der H_C -Zunahme ist in diesem Fall kleiner, als im Falle einer Messung beim Aufwärmen nach dem Feldkühlen. Dieser Unterschied tritt wie der EB-Effekt

erst unterhalb von T_B auf (Abb. 5.26).

Obwohl die nach der Methode des reaktiven thermischen Cr-Verdampfens hergestellten dünnen Cr_2O_3 -Schichten offenbar gute AF Eigenschaften und Rauigkeitswerte besitzen, die einen EB-Effekt ermöglichen, liegen die Werte für den spezifischen Widerstand weit unterhalb der von dicken Einkristallen. Deshalb sind keine ME Messungen möglich gewesen. Die Versuche, die elektrischen Widerstandswerte durch Änderung von Wachstumsparametern zu verbessern, haben kein bemerkenswertes Ergebnis hervorgebracht. Weder Erhöhung der Substrattemperatur bis 530°C , noch langsames Wachstum von Cr_2O_3 als bei den übrigen Proben zeigten einen Effekt.

Um die Ursachen dafür näher zu untersuchen, wurden Leitfähigkeitskarten mit einer speziellen AFM-Technik, die in diesem Fall als lc-AFM bezeichnet wird, am FZ Jülich bei Prof. K. Szot [Szo07] an Cr_2O_3 -Schichten aufgenommen. Bei dieser AFM-Technik verwendet man eine leitende Nadel und legt zwischen der Probe und der Nadel eine konstante elektrische Spannung an. Das Kontaktieren der Probe wird durch eine flächendeckende metallische Bottom-Elektrode unterhalb der zu untersuchenden Dünnschicht realisiert. Damit kann man während einer Topographiemessung im Kontaktmodus gleichzeitig die laterale Verteilung der lokalen Leitfähigkeit in der Dünnschicht unter Anwendung eines Amperemeters messen. Für die Messungen wurde eine Probe in der Konfiguration Al_2O_3 (111)/Pt 15 nm/ Cr_2O_3 x nm bei der Substrattemperatur von 350°C und in der Geometrie von Abb. 5.13 hergestellt. Im Unterschied zu Abb. 5.13 wurde jedoch die mit (1) bezeichnete Fläche als Al_2O_3 (111) / Pt 15 nm präpariert, während die Flächen (2), (3) und (4) als jeweils 20 nm dicke Cr_2O_3 -Dünnschichten gewachsen wurden. Damit konnten die Cr_2O_3 -Schichten mit der Gesamtdicke von 20, 40 und 60 nm untersucht werden. Die Wachstumsraten für Pt bzw. für Cr_2O_3 betragen 2×10^{-3} nm/s bzw. $2,5 \times 10^{-3}$ nm/s. Der Sauerstoffsdruck lag während des Cr_2O_3 -Wachstums bei 2×10^{-6} mbar.

Die Leitfähigkeitskarten zeigen dieselbe Kornstruktur wie die topographischen AFM-Aufnahmen (Abb. 5.27). Dabei werden die kleinsten Stromwerte im Bereich von einzelnen Körnern gemessen, während die Bereiche dazwischen, d.h. die Korngrenzen erhöhte Leitfähigkeit zeigen. Korngrenzen sind gleichzeitig die Bereiche, wo die einheitliche kristallographische Anordnung unterbrochen und an die Nachbargebiete angepasst wird. Daher sind Korngrenzen mit der maximalen Anzahl von strukturellen Defekten, wie z.B. Fehlstellen im Vergleich zum Rest der Schicht verbunden, woraus sich die Erhöhung der lokalen Leitfähigkeit dort erklären lässt. Deshalb sind Präparationstechniken als mögliche Lösungen gefragt, bei denen entweder die Körner von größeren Dimensionen entstehen oder Korngrenzen mit weniger Defekten behaftet werden.

5. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

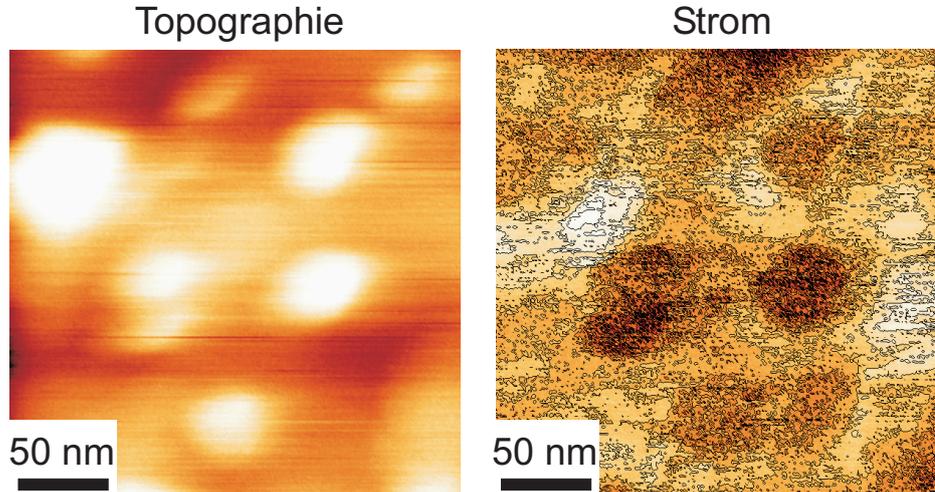


Abbildung 5.27: Topographie- (links) und Stromaufnahmen (rechts), gemessen mit einer lc-AFM-Technik an einer Dünnschichtprobe $\text{Al}_2\text{O}_3(111)/\text{Pt}$ 15 nm/ Cr_2O_3 60 nm. An der AFM-Messnadel wurden +5V bezüglich der Pt-Elektrode angelegt. Hellere Bereiche in der Stromaufnahme entsprechen höheren Leitfähigkeitswerten.

5.3.5 Elektronenstrahlverdampfung von Cr_2O_3 in O_2 -Atmosphäre

Die Technik der Elektronenstrahlverdampfung in O_2 -Atmosphäre wurde mit Erfolg an dünnen Schichten von Cr_2O_3 und V_2O_5 erprobt [Sch96, Sch97]. Die Schichten wurden dabei durch Elektronenstrahlanstoß mit einem Cr_2O_3 - bzw. V_2O_5 -Target im O_2 -Druck von 10^{-6} mbar bei Substrattemperaturen von 300-900°C bei Raten von 2×10^{-3} bis 5×10^{-2} nm/s auf (111) Al_2O_3 -Substraten gewachsen. Sowohl diese als auch die Parameter aus der Arbeit [Zha97] wurden im Wesentlichen für die Präparation von EB-Systemen auf Basis von dünnen Cr_2O_3 -Schichten in der in Abb. 5.13 dargestellten Geometrie übernommen. Die überwiegende Mehrheit der Proben, die wie unten diskutiert die höchsten Werte für den elektrischen Widerstand zeigten, wurde unter einem Sauerstoffsdruck von 2×10^{-6} mbar bei Substrattemperaturen von 340-350°C hergestellt.

Die Raten, mit denen ein Cr_2O_3 -Target von einem Elektronenstrahl verdampft wird, können in relativ kurzen Zeiten große Werte von der Größenordnung 1 nm/s erreichen. Offensichtlich hängt dies mit der Bildung eines starken Leitungschanals für Elektronen im Tiegel zusammen, der im kalten Zu-

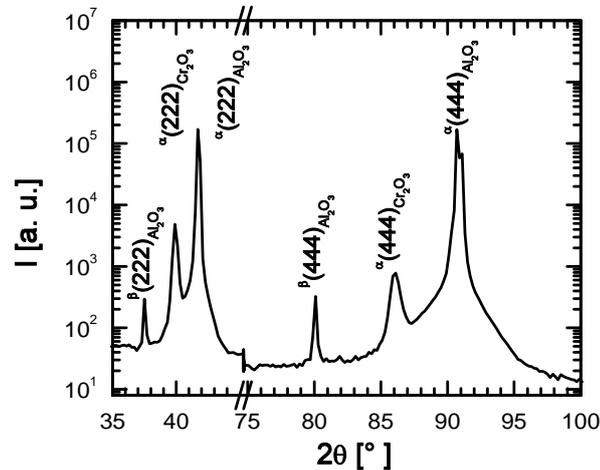


Abbildung 5.28: Weitwinkelröntgendiffraktogramm an einer 80 nm dicken (111) Cr_2O_3 -Schicht, gewachsen mittels reaktiver Elektronstrahlverdampfung auf der c -Ebene eines Saphirsubstrats.

stand mit schlecht leitendem Cr_2O_3 -Granular gefüllt ist. Daher war das Verdampfen unter konstant gehaltenen und niedrigen Raten technisch schwer zu realisieren. Um sowohl diese Schwierigkeit umzugehen, als auch die Schichtqualität zu verbessern, wurde das Aufdampfen einer Cr_2O_3 -Schicht alle 2 nm für eine Pause von 60 s unterbrochen. Die Wachstumsraten während des Bedampfens waren nicht eingeschränkt. Aus den Messergebnissen für Zeitentwicklung der Cr_2O_3 -Dicke bei einer Cr-Oxidation [Sti97] erwartet man fast komplette Sättigung des Oxidationsprozesses für die oben angegebene Dicke bzw. Zeitdauer. Später wurden auch einige Proben ohne das Einfügen von Pausen in das Schichtwachstum hergestellt, wobei die Elektronenstrahlposition kontinuierlich verändert wurde. In diesem Fall war die höchste Wachstumsrate dem Bericht [Sch96] zufolge auf 0,05 nm/s beschränkt. Man hat keine bemerkenswerten Unterschiede in der Qualität von Schichten, die nach einer von den beiden Prozeduren hergestellt wurden, festgestellt.

Es wurden mehrere Cr_2O_3 -Dünnschichtproben für Strukturuntersuchungen bei Wachstumstemperatur von 350 °C hergestellt. Die (111) Orientierung vom Cr_2O_3 wurde am System Cr_2O_3 80 nm/ Al_2O_3 (111) mittels XRD überprüft (Abb. 5.28) und bestätigt.

Zur Untersuchung der chemischen Umgebung eines Chromions wurden Röntgenabsorptionsspektren (XAS) an der Surface/Interface Microscopy Beamlinie (SIM) der Swiss Light Source (SLS) in Villigen, Schweiz, aufgenom-

5. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

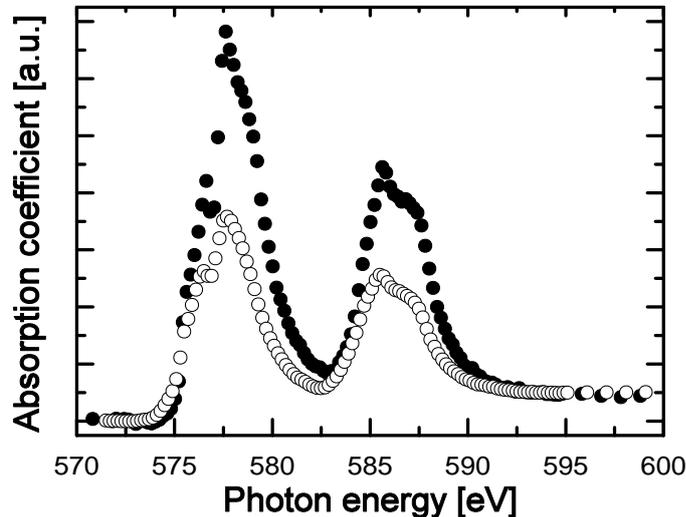


Abbildung 5.29: Cr- $L_{3,2}$ -XAS-Spektrum, aufgenommen bei Zimmertemperatur mit zirkular polarisiertem Licht an einem dicken Cr_2O_3 -Einkristall (gefüllte Kreise) und an einer dünnen Cr_2O_3 -Schicht, gewachsen auf Pt 15 nm/ $\text{Al}_2\text{O}_3(111)$ (offene Kreise).

men (Abb. 5.29). Die XAS-Spektren wurden mittels numerischer Analyse aus den entsprechenden X-PEEM-Bildern errechnet. Der Vergleich der Feinstrukturen an den Cr- $L_{3,2}$ -Kanten in den XAS-Spektren, die an einem Cr_2O_3 -Film auf Pt 15 nm/ $\text{Al}_2\text{O}_3(111)$ und an einem dicken Cr_2O_3 -Einkristall (MaTeck, Jülich) aufgenommen wurden, zeigt, dass die Mehrheit der Cr-Ionen die elektronische Struktur von Cr in Cr_2O_3 besitzt. Zur genaueren Analyse werden verschiedene Merkmale der Spektren näher betrachtet, wie z.B. die Halbwertsbreiten an den L_3 - bzw. L_2 -Kanten, die entsprechenden Intensitäten sowie deren Verhältnis usw. [Che97]. Die beiden Absorptionskanten $L_{3,2}$ sind jeweils in zwei weitere Peaks als Folge des oktaedrischen Kristallfelds aufgespalten, die mit steigender Photonenenergie als $L_3 - t_{2g}$, $L_3 - e_g$, $L_2 - t_{2g}$ und $L_2 - e_g$ bezeichnet werden [Fis71, dG89]. Die Positionen der Peaks sowie die Form der Spektren sind in beiden Fällen gleich, woraus man auf die gleichen Oxidationsstufen von Cr-Atomen schließen kann. Die Werte für die Halbwertsbreite an der L_3 -Kante, die sich aus Anpassungen an Lorentz-Funktionen ergeben, betragen $3,5 \pm 0,3$ eV bzw. $3,9 \pm 0,3$ eV für den Einkristall bzw. für die Dünnschicht. Im Rahmen der Messfehler stimmen die beiden Werte also miteinander überein. Der Messwert für

Cr_2O_3 aus der Arbeit [Lea82] liegt bei 3,5 eV, wobei sich daraus nach Korrektur der endlichen Energieauflösung des Messaufbaus 3,2 eV ergibt. Ein weiterer charakteristischer Wert wird aus dem Verhältnis der Intensitäten an den L_3 - und L_2 -Kanten zueinander, $I(L_3)/I(L_2)$, gebildet. Aus Sicht der Einteilchen-Näherung sollte dieses Verhältnis die Besetzung von $2p_{3/2}$ - und $2p_{1/2}$ -Orbitalen zueinander wiedergeben, d.h. gleich 2 zu 1 sein. In der Wirklichkeit hängt der Wert für $I(L_3)/I(L_2)$ vom Oxidationszustand des Metalls ab und kann relativ stark variieren [Spa84]. Wenn man in vereinfachter Art und Weise die Intensitäten der $L_{3,2}$ -Kanten wiederum aus Anpassungen an die Lorentz-Funktionen bestimmt und deren Verhältnis errechnet, bekommt man den Wert von 1,5 bzw. 1,4 für den Cr_2O_3 -Einkristall bzw. für die Cr_2O_3 -Dünnschicht. Der Vergleich mit dem Wert 1,6 für Cr_2O_3 aus der Arbeit [Spa84] zeigt, daß offenbar die Messgenauigkeit dieser aus X-PEEM-Bildern gewonnenen XAS-Spektren nicht ausreichend hoch ist, um eine weitergehende Analyse zu betreiben. Für den Vergleich der relativen Intensitäten der $L_{3,2}$ -Kanten wurden die Spektren für beide Proben auf gleiche Höhen vor und nach den $L_{3,2}$ -Kanten normiert (Abb. 5.29). Damit werden die Unterschiede in den Cr-Konzentrationen für diese Messungen ausgeglichen. Man findet im Falle der Dünnschicht eine Abnahme der Intensität im Vergleich zum Einkristall, was bei der Cr_2O_3 -Dünnschicht auf einen gewissen Anteil von Cr-Oxidformen mit höherer Anzahl von d-Elektronen als d^3 zurückgeführt werden kann [Che97, Pea88].

Die Oberfläche einer 50 nm dicken Cr_2O_3 -Schicht, die auf einer Pt 15 nm/ Al_2O_3 (111)-Unterlage gewachsen wurde, wurde mit AFM charakterisiert (Abb. 5.30). Die Aufnahmen zeigen eine relativ glatte Oberfläche mit einer RMS-Rauigkeit von 0,4 nm, die von einer offenbar durch Inselwachstum verursachten granularen Struktur herrührt [Bor08a]. Dies wird durch die AFM-Untersuchungen von dünnen Cr_2O_3 -Schichten von Schuler *et al.* [Sch96] unterstützt.

Elektrische Leitfähigkeitsmessungen wurden am System 3,6 nm Pt/50 nm Cr_2O_3 /12,2 nm Pt/ Al_2O_3 (111) nach einem Zweipunktverfahren bei den Temperaturen zwischen 300 und 100 K (Abb. 5.31) durchgeführt. Es wurde eine exponentielle Leitfähigkeitsabnahme mit sinkender Temperatur bis zu 200 K gefunden. Die beste Anpassung der Messwerte für Temperaturen oberhalb von 200 K ergab sich für $\sigma \propto \exp(-E_a/k_B T)$ mit einer Aktivierungsenergie $E_a \approx 350$ meV [Bor08a]. Diese Abhängigkeit beruht vermutlich auf Hopping von Elektronen zwischen Cr^{3+} und Cr^{2+} -Oxidationszuständen [Ver47]. Diese werden den Korngrenzen wegen der dort anwesenden Sauerstoffleerstellen zugeschrieben. Die Bildung von FM CrO_2 ist wegen der spontanen Umwandlung vom CrO_2 in das Cr_2O_3 bei Temperaturen oberhalb von 280°C unwahrscheinlich [Cha77].

5. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

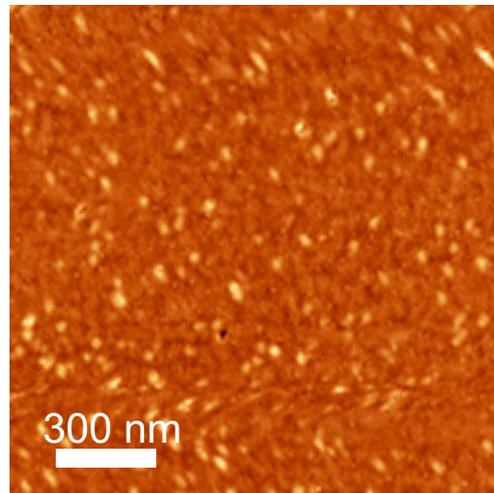


Abbildung 5.30: AFM-Aufnahme einer Cr₂O₃-Schicht, gewachsen auf Al₂O₃(111)/Pt 15 nm.

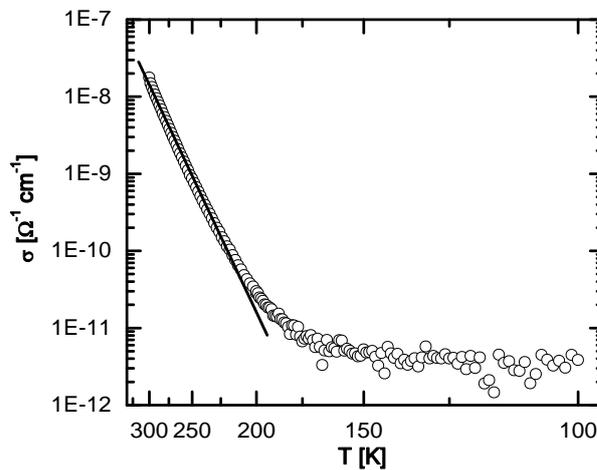


Abbildung 5.31: Spezifische Leitfähigkeit gegen Temperatur einer 50 nm dicken Cr₂O₃-Schicht, in-situ aufgewachsen in cross-strip-Geometrie zwischen Bottom- und Top-Elektroden aus Pt mit den Dicken 12,2 bzw. 3,6 nm. Die Testspannung betrug ± 5 mV. Die Linie markiert eine exponentielle Anpassung.

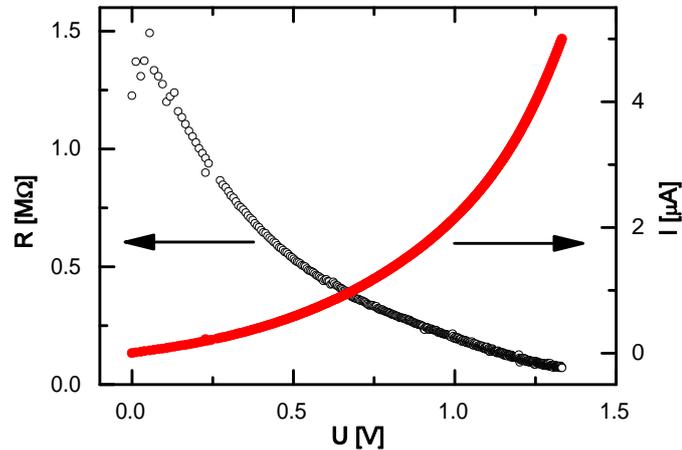


Abbildung 5.32: Widerstand (links, offene Kreise) und Strom (rechts, gefüllte Kreise), gemessen an einer 40 nm dicken Cr_2O_3 -Schicht, in-situ aufgewachsen in cross-strip-Geometrie zwischen Bottom- und Top-Elektroden aus Pt mit den Dicken 12,2 bzw. 3,6 nm, in Abhängigkeit von der angelegten Spannung bei Zimmertemperatur.

Trotz der strukturellen Defekte liegt die mit einer Vierpunktmethode gemessene Leitfähigkeit lediglich um eine Größenordnung oberhalb der eines Cr_2O_3 -Einkristalls bei Zimmertemperatur (Abb. 5.32), was die e-beam-Wachstumsmethode für ME Anwendungen sehr attraktiv erscheinen lässt [Bor08a]. Das maximale elektrische Feld, das an einer 40 nm dicken Cr_2O_3 -Schicht mit lateralen Dimensionen von $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ angelegt werden kann, liegt bei 60 MV/m. Der entsprechende maximale Strom beträgt dabei $50 \mu\text{A}$. Weitere Versuche, die elektrischen Widerstandswerte durch Änderung von Wachstumsparametern zu optimieren, haben keinen positiven Effekt gezeigt. So hat, zum Beispiel, eine Erhöhung der Wachstumstemperatur von 350°C auf 530°C , sowie Nachtempern einer bei 350°C hergestellten Schicht für die Dauer von 12 Std bei 530°C im Vakuum zur drastischen Senkung des Widerstands geführt. Genauso resultierte die Änderung der Wachstum / Tempern-Sequenzen von 2 nm/60 s auf 0,5 nm/15 s ebenfalls in einer Reduktion des elektrischen Widerstands.

Erste temperaturabhängige ME Messungen an einer der oben beschriebenen Proben, $d(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 40 \text{ nm}$, mit einer elektrischen Feldamplitude von etwa 10^7 V/m zeigen ein schwaches, aber wohl definiertes ME Signal (Abb. 5.33) im Temperaturintervall $250 < T < 260 \text{ K}$. Es ist dem magne-

5. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

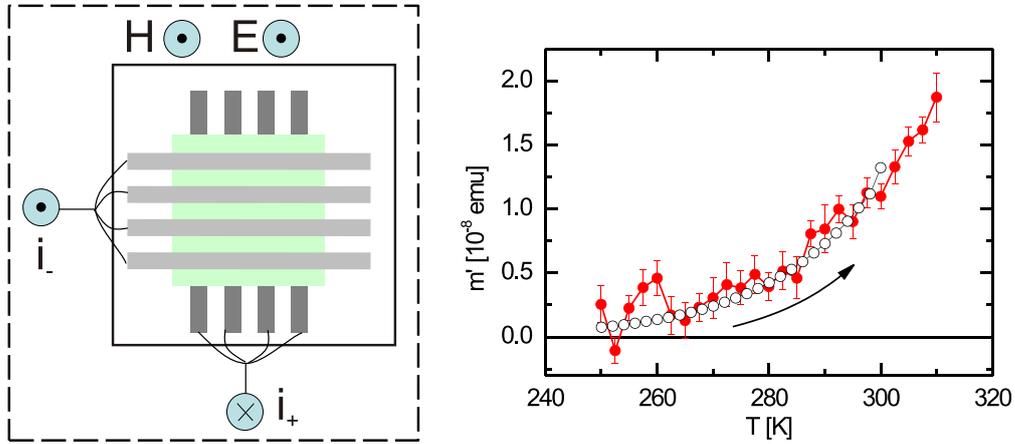


Abbildung 5.33: Links: Elektrische Kontaktierungen für ME Messungen im SQUID Aufbau an einer 40 nm dicken Cr_2O_3 -Schicht (Quadrat), aufgewachsen zwischen Bottom- und Top-Elektroden aus Pt (Streifen) auf einem (111) Al_2O_3 -Substrat. i_+ und i_- markieren Anschlüsse an die senkrecht zur Substratebene verlaufenden Stromkabeln, E und H bezeichnen elektrische und magnetische Feldvektoren. Rechts: ME induziertes magnetisches Moment (gefüllte Kreise) gegen Temperatur, gemessen bei 1 Hz und Feldamplitude $E_{\text{max}} = 25$ MV/m, überlagert vom magnetischen Oersted-Moment (offene Kreise, siehe Text). Die Messungen wurden nach einer ME Kühlung von 320 bis 200 K in $|E_{\text{fr}}| = 250$ kV/m und $|\mu_0 H_{\text{fr}}| = 0,6$ T durchgeführt.

tischen Moment des Oersted-Felds überlagert, das gemäß der exponentiell steigenden Leitfähigkeit mit der Temperatur zunimmt. Dieses so genannte Oersted-Moment $m_{\text{Oersted}} = iS$, wobei i bzw. S die Amplitude des Wechselstroms bzw. die Fläche auf der Probe (Abb. 5.33) bezeichnet, die vom Strom i umgeflossen wird. Für die Berechnungen wird $S = 1 \text{ mm}^2$ angenommen. Nachdem die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Stromwerte in entsprechende magnetische Oersted-Momente umgerechnet (offene Kreise) und vom gesamten Signal abgezogen werden, lässt sich eine ME Suszeptibilität $\alpha \approx 3,2$ ps/m berechnen. Dieser Wert hat dieselbe Größenordnung wie der maximale Wert eines Cr_2O_3 -Einkristalls.

Mit Hilfe der Methode des reaktiven Elektronenstrahlverdampfens ist es gelungen, ein EB-System herzustellen, dessen AF Komponente, die Cr_2O_3 -Schicht sowohl einen EB-Effekt als auch geeignete Werte des elektrischen Widerstands zeigt. Das Al_2O_3 -Substrat wurde vor dem Einbau in die UHV-Kammer abwechselnd mit Aceton p.a. und Methanol p.a. gereinigt. Nach

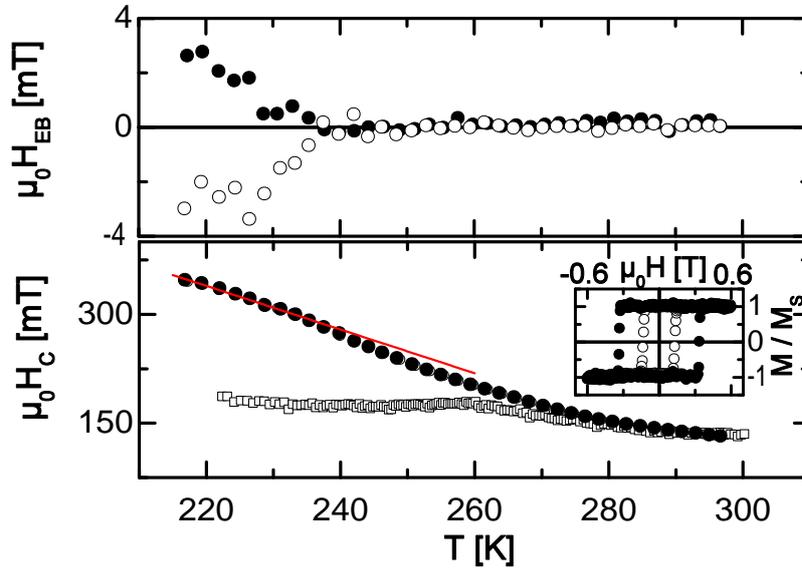


Abbildung 5.34: EB-, $\mu_0 H_{EB}$ (oben), und Koerzitivfelder, $\mu_0 H_C$ (unten), ermittelt aus Hystereseschleifen nach Feldkühlung der Probe $\text{Al}_2\text{O}_3(111)/\text{Pt}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 50 nm/ $[\text{Co}/\text{Pt}]_2$, bei der die Cr_2O_3 -Schicht nach der Methode des reaktiven Elektronenstrahlverdampfens hergestellt wurde, von $T = 330$ bis 170 K in gleichzeitig angelegten $E_{fr} = 12$ kV/m und $\mu_0 H_{fr} = +0,6$ T (offene Kreise) bzw. $-0,6$ T (gefüllte Kreise). Mit offenen Quadraten (unten) wird die Abhängigkeit $\mu_0 H_C(T)$ für die EB-Probe mit einer 100 nm dicken Cr_2O_3 -Schicht aus Abb. 5.21 dargestellt. Der Einschub zeigt magnetische Hysteresen bei 222K (gefüllte Kreise) bzw. 297K (offene Kreise).

dem Einbau wurde der Kristall 12 Std bei 450°C getempert. Danach wurde die Substratoberfläche durch Beschuss mit Ar-Ionen, die kinetische Energie von 1,5 keV besaßen, 1 Std lang gereinigt. Nach dem Abschluß dieser Prozedur wurde die Probe 2 Std lang bei 530°C getempert. Eine 12,2 nm dicke Pt-Schicht wurde bei Wachstumsraten von $(4 - 8) \times 10^{-3}$ nm/s bei einer Temperatur von 350°C gewachsen und dann 15 Std bei 530°C getempert, um die Rauigkeitswerte zu verbessern. Danach wurde die 50 nm dicke Cr_2O_3 -Dünnschicht bei 350°C und bei Wachstumsraten von 4×10^{-2} nm/s im Sauerstoffdruck von $(1 - 4) \times 10^{-6}$ mbar aufgewachsen. Das abschließende Wachstum von der Multilage Pt 0,24 nm / Co 0,65 nm / Pt 0,73 nm / Co 0,65 nm / Pt 1,46 nm ereignete bei 350°C .

Die spezifische Leitfähigkeit der Cr_2O_3 -Schicht betrug $2 \times 10^{-7} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$,

5. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

gemessen nach einer Vierpunktmethode bei Zimmertemperatur und bei einem Teststrom von 30 nA. Damit war es möglich, die Probe vor jeder magneto-optischen Messung des EB-Effekts in-situ von 330 bis 170K in $\mu_0 H_{\text{fr}} = \pm 0,6$ T und $E_{\text{fr}} = \pm 12$ kV/m ME zu kühlen. Der maximale Leckstrom betrug dabei 0,1 μ A. Messungen nach ME Kühlungen in verschiedenen magnetischen und elektrischen Einfrierfeldern zeigten jedoch im Unterschied zur einkristallinen Konfiguration [Bor05, Bor06, Che06] kein ME Schalten oder eine messbare Änderung des EB-Effekts (Abb. 5.34, oben), sondern lediglich einen normalen, d.h. durch das magnetische Einfrierfeld gesteuerten negativen EB unterhalb einer Blocking-Temperatur $T_B \approx 240$ K. Die EB-Werte sind insgesamt kleiner als diejenigen bei den im Kapitel 5.3.3 berichteten EB-Systemen. Die Koerzitivfeldstärke H_C (Abb. 5.34, unten) ist im Bereich der Zimmertemperatur ungefähr gleich groß wie bei einem EB-System mit der 100 nm dicken Cr_2O_3 -Schicht (Abb. 5.21, siehe auch Abb. 5.34), die durch das thermische Verdampfen von Cr hergestellt wurde. Bei Temperaturen unterhalb von ca. 280 K findet dann eine deutliche Verbreiterung der Hystereseschleifen statt. Dieser Effekt könnte mit dem Einsatz der Austauschkopplung an der FM-AF Grenzfläche zusammenhängen [Ali03], wobei jedoch bei Temperaturen oberhalb von 240K vorerst keine Verankerung des Ferromagneten auftritt. Die AF Komponente folgt dann während der FM Ummagnetisierung dem Hysteresenverlauf und trägt damit stark zur Koerzitivfeldstärke bei. Das Auftreten des EB-Effekts unterhalb von $T_B \approx 240$ K führt zu keinem Peak oder einer stufenartigen Änderung in der $H_C(T)$ -Abhängigkeit. Eine lineare Anpassung (siehe Abb. 5.34) bei Temperaturen $220\text{K} < T < 235\text{K}$ zeigt lediglich eine schwache Krümmungsänderung der Kurve in der Umgebung von 240K, die offensichtlich wegen der magnetischen Stabilisierung eines Teils der AF Körner in der Grenzfläche auftritt (Abb. 5.34).

5.3.6 Elektronenstrahlverdampfung von Cr_2O_3 in O^{2-} -Plasma

Das Angebot des atomaren statt des molekularen Sauerstoffs bei der Präparation dünner Oxidschichten sollte eine bessere Kontrolle über Stöchiometrie in der wachsenden Schicht ermöglichen [Cha00a] (siehe Paragraph 2.3.1). In der Arbeit [Cha00b] wurden Cr_2O_3 -Schichten auf (0001) Al_2O_3 -Substraten durch Cr-Verdampfen in einer Sauerstoffplasma hergestellt. Die Substrattemperatur lag bei 500°C. Das Metall wurde bei Raten von 0,01 nm/s verdampft. Als Plasmaquelle diente ein Elektron-Zyklotron-Resonanz-(EZR)-Generator mit einer Leistung von 250 W, der unter einem Sauerstoffdruck von $2,6 \times 10^{-5}$ mbar betrieben wurde. Diese Herstellungsmethode

für die Oxidschichten wird als OPA-MBE („Oxygen-Plasma-Assisted MBE“) bezeichnet.

Zum Testen der OPA-MBE-Präparationstechnik wurde eine Ionenkanone an die MBE-Kammer installiert. Sie produziert einen auf das Substrat gerichteten Strahl aus niederenergetischen (ca. 25 eV) Sauerstoffionen, wobei der Abstand zwischen der Öffnung der Ionenkanone und der Substratposition ca. 10 cm beträgt. Durch verschiedene Tests wurde die gleichmäßige Ausrichtung des Ionenstrahls auf Substrat überprüft und bestätigt. Die Anregung des Plasmas erfolgt unter EZR-Bedingungen durch Mikrowellen, die von einem Generator mit einer maximalen Leistung von 90 W produziert werden. Die Plasmazündung erfolgt bis zum minimalen Sauerstoffdruck von 2×10^{-5} mbar. Zur Produktion von Cr^{3+} -Ionen stand sowohl eine mit Cr gefüllte Knudsen-Zelle sowie eine mit Cr_2O_3 -Granulat gefüllte Elektronenkanone zur Verfügung.

Wir haben versucht, einen Teil der Cr_2O_3 -Dünnschichten durch Cr-Verdampfen mit der Knudsen-Zelle im Rahmen der OPA-MBE-Technik herzustellen. Vor dem Bedampfen wurden Al_2O_3 -Substrate in Aceton p.a. und Methanol p.a. und abschließend nach dem Einbau in die Kammer durch Beschuss mit Ar-Ionen mit einer kinetischen Energie von 1,5 keV 1 Std lang gereinigt. Nach Tempern der Substrate bei 500°C wurden zwei dünne Schichten mit einer Gesamtdicke von ca. 10 bzw. ca. 15 nm bei 450°C bzw. 400°C im Sauerstoffdruck von 2×10^{-5} mbar gewachsen. Die Dampftrate lag bei 7×10^{-3} nm/s. Untersuchungen mit Röntgendiffraktometrie haben zwar Kleinwinkeloszillationen der Intensität mit den Schichtdicken entsprechenden Perioden, jedoch keine kristallinen Bragg-Peaks außer denjenigen vom Substrat in Weitwinkeldiffraktogrammen gezeigt. Daraus kann man schließen, daß die resultierenden Schichten wahrscheinlich amorph geordnet sind.

Den anderen Teil der dünnen Schichten, die mit OPA-MBE-Technik hergestellt wurden, haben wir durch Elektronenstrahlverdampfen von Cr_2O_3 im Sauerstoffplasma gewachsen. Die Herstellungsprozedur ähnelte der oben beschriebenen. Der wesentliche Unterschied bestand darin, daß das Aufdampfen analog zur Methode des Paragraphen 5.3.5 nach jedem Zuwachs um 1nm für 20s unterbrochen wurde. Das Schichtwachstum erfolgte bei ca. 340°C . Die Ergebnisse von Röntgenuntersuchungen an der 45 nm dicken Cr_2O_3 -Schicht sind in Abb. 5.35 und Abb. 5.36 im Vergleich mit anders hergestellten dünnen Cr_2O_3 -Schichten dargestellt. Das Kleinwinkeldiffraktogramm zeigt bei der mit OPA-MBE-Technik gewachsenen Schicht Intensitätsoszillationen, die auf eine vergleichbare Rauigkeit wie bei der mit PLD hergestellten Schicht hindeuten. Die der kristallinen Cr_2O_3 -Phase entsprechenden Bragg-Peaks zeigen im Weitwinkeldiffraktogramm bei der mit OPA-MBE-Technik präparierten Schicht eine viel bessere Relaxation des Gitterparameters c im Vergleich zu

5. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

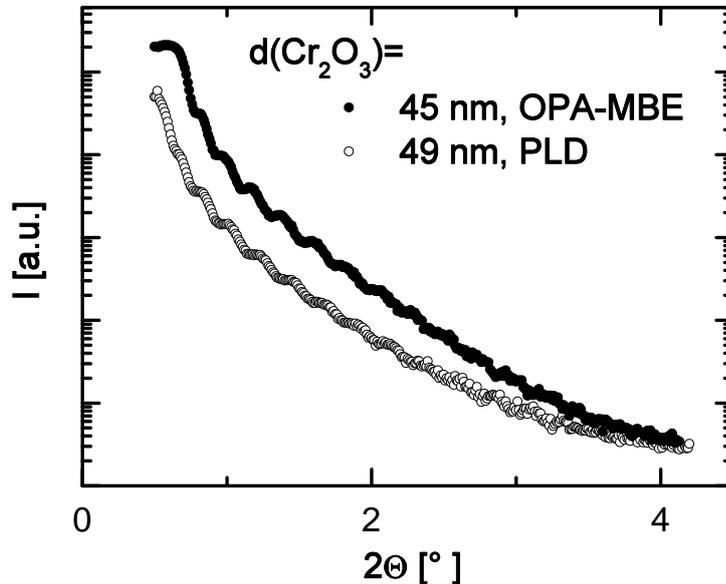


Abbildung 5.35: Kleinwinkelröntgendiffraktogramme dünner Cr_2O_3 -Schichten, die mit unterschiedlichen Techniken auf der c -Ebene von Saphirsubstraten gewachsen wurden.

PLD-Technik. Wie im Paragraph 5.3.2 erwähnt wurde, stehen die mit PLD-Technik gewachsenen Dünnschichten unter lateraler elastischer Spannung seitens des Al_2O_3 -Substrats. In einem Röntgendiffraktogramm kann sich Verspannung, die anisotrop in einer Schicht verteilt ist, neben Verschiebung von Peakpositionen auch in Form von einer Verbreiterung der entsprechenden Peaks zeigen [Ful08]. Im Unterschied zur Peakverbreiterung, die auf eine polykristalline Schichtstruktur zurückzuführen ist, steigt die durch Verspannung bedingte Peakverbreiterung mit dem Wert des reziproken Gittervektors der jeweiligen Bragg-Reflexion an. Diesen Effekt findet man bei den mit PLD-Technik hergestellten dünnen Cr_2O_3 -Schichten (siehe Abb. 5.15 und Abb. 5.36) durch einen Vergleich der Halbwertsbreiten der (00.6)- und (00.12)-Peaks. Sowohl die Positionen der Peakmaxima als auch die annähernd vergleichbaren Halbwertsbreiten der (00.6)- und (00.12)-Peaks bei den Schichten, die mit anderen als PLD Techniken gewachsen wurden (siehe Abb. 5.28 und Abb. 5.36), zeigen dagegen viel weniger Anzeichen für interne Schichtverspannung. Aus dem Vergleich der Röntgendaten für die mit der Methode der reaktiven Elektronenstrahlverdampfung („e-gun“ in Abb. 5.36) hergestellten

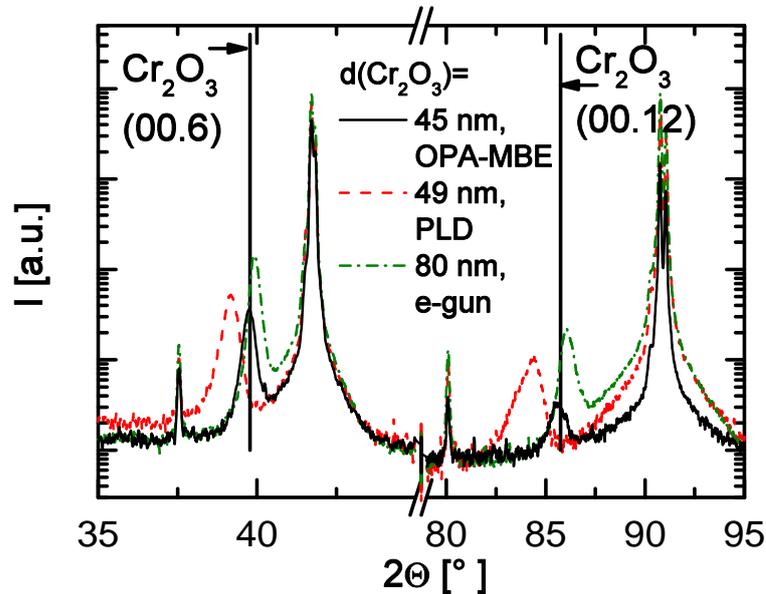


Abbildung 5.36: (00.6)- und (00.12)-XRD-Peaks von dünnen Cr_2O_3 -Schichten, die mit unterschiedlichen Techniken auf der c -Ebene von Saphirsubstraten gewachsen sind. Einkristalline Peakpositionen sind durch senkrechte Linien bezeichnet.

Schichten mit denen für die OPA-MBE-Technik findet man bei letzteren keine merkliche Verbesserung der strukturellen Qualität.

5.4 Granulare CrO_2 - Cr_2O_3 -Systeme

Wie es im Paragraph 4.3 erwähnt wurde, lassen sich granulare Proben aus CrO_2 nach der Methode von Bajpai *et al.* [Baj05] mit simpleren Mitteln als nach herkömmlichen Präparationstechniken herstellen. Die Aufnahmen mit der Technik der Rasterelektronenmikroskopie (Scanning Electron Microscopy, SEM) zeigen dabei CrO_2 -Körner annähernd zylindrischer Form mit einer typischen Länge $5 \mu\text{m}$ und von einem Durchmesser von ca. $1 \mu\text{m}$, was die Maße der kommerziell erhältlichen Granulate (ca. $0,1 \mu\text{m}$) um eine Größenordnung übertrifft [Baj05]. Röntgendiffraktometrie (XRD) hat die Existenz von einkristallinem CrO_2 im Korninneren bestätigt. Durch Variation von Herstellungsparametern [Baj05] sowie durch Tempern [Baj08] lässt sich der Massenanteil von Cr_2O_3 in den Proben bis auf 75 % steigern.

5. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

Bei den auf diese Art und Weise präparierten Proben findet man dann in XRD-Spektren neben den CrO_2 -Peaks auch diejenigen von Cr_2O_3 . Außerdem nimmt die Sättigungsmagnetisierung mit steigendem Cr_2O_3 -Anteil kontinuierlich ab. Da der Magnetisierungswert M_s für reines CrO_2 bekannt ist, wurden daraus die Cr_2O_3 -Anteile unter Annahme $M_s = 135 \text{ emu/g}$ für 100% CrO_2 abgeschätzt [Baj07a, Baj07b]. Im magnetischen SQUID-Messsignal war der Beitrag vom Cr_2O_3 jedoch durch dasjenige vom CrO_2 komplett überlagert. In den elektrischen Transportmessungen macht sich das Cr_2O_3 dagegen als Tunnelschicht an den Korngrenzen deutlich bemerkbar. Mit steigenden Cr_2O_3 -Anteilen nehmen die absoluten Widerstandswerte zu, und die Temperaturabhängigkeiten des Widerstands zeigen einen stärkeren Aktivierungscharakter. Gleichzeitig wird der Effekt des Tunnelmagnetowiderstands (TMR) stärker [Baj07a, Baj07b]. Es ist allerdings wichtig anzumerken, dass die Steigerung des Cr_2O_3 -Massenanteils nicht allein in den größeren Dicken bei Cr_2O_3 -Oberflächenschichten an den CrO_2 -Korngrenzen resultiert. Vielmehr verwandelt sich ein Teil von CrO_2 -Körnern vollständig in Cr_2O_3 , sowie füllt sich der Raum zwischen den einzelnen Körnern mit amorphem Cr_2O_3 [Baj09a]. Aufnahmen, die mit Technik der Tunnelnelektronenmikroskopie (TEM) an einzelnen CrO_2 -Körnern aus den Proben mit dem Cr_2O_3 -Anteil von 20 % gewonnen wurden, zeigen polykristalline Cr_2O_3 -Oberflächenschichten mit typischen Dicken von 2-5 nm [Baj09b].

Es wurden von A. Bajpai insgesamt zwei CrO_2 -Proben, Probe 1 bzw. Probe 2, mit Cr_2O_3 -Massenanteilen von 40 bzw. 20 % für ME Messungen im von mir entwickelten SQUID-Aufbau zur Verfügung gestellt. Es wurde außerdem der elektrische Widerstand sowie der Magnetowiderstandseffekt an diesen mit Silberleitpaste kontaktierten und im SQUID-Kryostaten eingebauten Proben mit Hilfe der Spannungsquelle eines Picoamperemeters (Keithley, Modell 6487) nach der Zweipunktmethode gemessen.

Die Kontaktflächen der Probe 1 betragen ungefähr $2 \times 3 \text{ mm}^2$ und die Dicke ca. 1 mm. Der Anteil von Cr_2O_3 wurde auf 40% abgeschätzt. Die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands ist in Abb. 5.37 dargestellt. Als konstante Testspannung diente $U = \pm 5 \text{ mV}$. Die thermogalvanischen Beiträge wurden dabei aus den Daten eliminiert. Die Messdaten zeigen eine Temperaturhysterese oberhalb von 40 K zwischen den während der Abkühlung und während des Aufwärmens gewonnenen Daten. Der Ausgangs- und der Endpunkt bei 300 K unterscheiden sich voneinander. Allerdings liegt der größte Unterschied wiederum bei 254-256K, d.h. in der Nähe des Peaks für die ME Suszeptibilität in Cr_2O_3 . Der Charakter der Temperaturabhängigkeit ist eindeutig durch den Aktivierungsmechanismus geprägt, d.h. der Cr_2O_3 -Anteil dominiert über die metallische Leitfähigkeit von CrO_2 .

Der Probenwiderstand bei der Probe 2 mit einem Cr_2O_3 -Anteil von 20 %

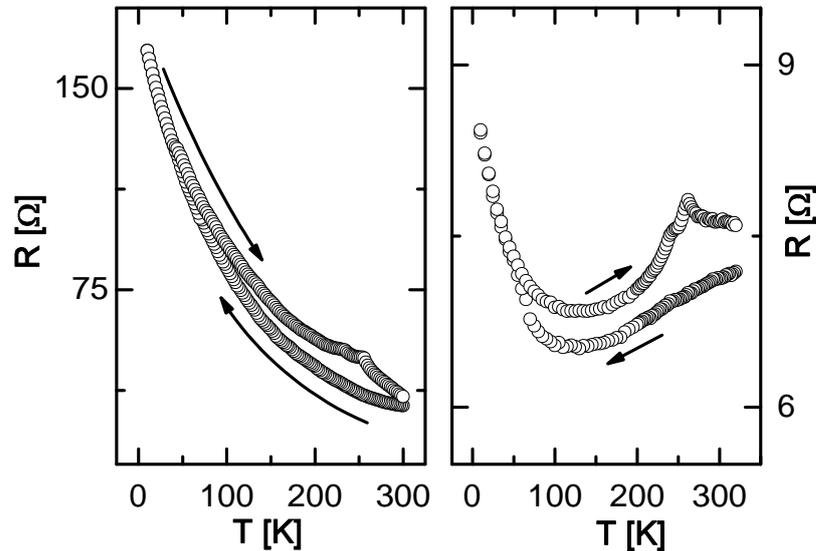


Abbildung 5.37: Elektrischer Widerstand einer $\text{CrO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -Probe mit einem Cr_2O_3 -Anteil von 40 % (links) bzw. 20 % (rechts) gegen Temperatur, gemessen mit einer Testspannung von ± 5 mV bzw. ± 1 mV.

und mit ähnlichen Maßen wie die Probe 1 wurde unter einer Testspannung von ± 1 mV ebenfalls beim Abkühlen und beim Aufwärmen zwischen 320 und 10 K gemessen. Die Daten zeigen teilweise einen metallischen Charakter. Dieser wird als Folge der Zweipunktemethode erklärt, d.h. bei höheren Temperaturen wird der Beitrag zum gesamten Widerstand von den elektrischen Leitungen ebenfalls mitgemessen. Man findet wieder eine Temperaturhysterese oberhalb von 50 K sowie eine Anomalie bei 262 K.

Die Ergebnisse beider Messungen an der Probe 1 und 2 reproduzieren qualitativ die zuvor von A. Bajpai gewonnenen Messergebnisse an Proben von gleichen Zusammensetzungen [Baj07a]. In beiden Fällen findet man eine Temperaturhysterese sowie eine Anomalie in der Nähe von 250 K. Aus diesen und verschiedenen anderen Daten hat man die Hypothesen entwickelt, dass in solchen Systemen die ME und AF Natur von Cr_2O_3 -Oberflächenschichten eine wichtige Rolle spielen kann [Baj08]. Im weiteren Verlauf werden die Messergebnisse für den Magnetowiderstands- und für den ME Effekt im einzelnen vorgestellt.

5. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

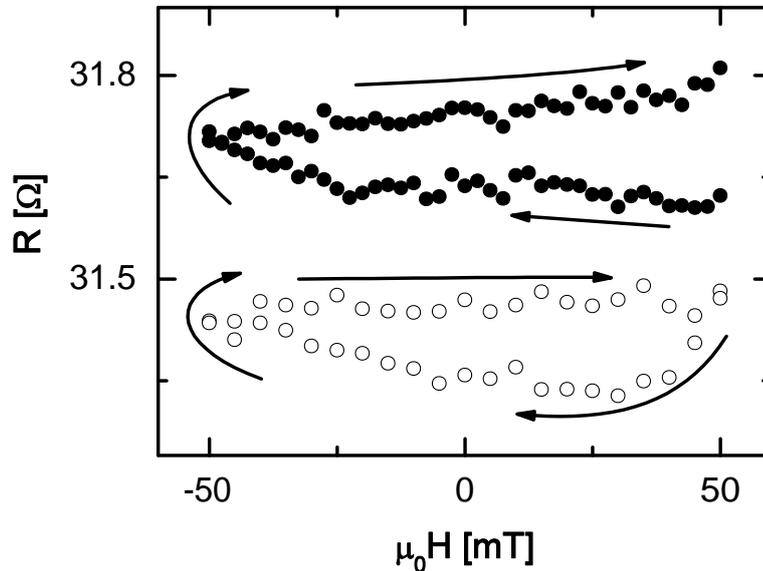


Abbildung 5.38: Elektrischer Widerstand, R , einer $\text{CrO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -Probe mit einem Cr_2O_3 -Anteil von 40 % gegen das während einer Minute angelegte Magnetfeld, H , gemessen im magnetischen Remanenzzustand bei 256K und bei einer Testspannung von ± 5 mV. Offene bzw. geschlossene Kreise bezeichnen den ersten bzw. den zweiten Ummagnetisierungsvorgang für Magnetfelder $-50 \leq \mu_0 H \leq 50$ mT.

5.4.1 Probe 1

Für die Messung des Magnetowiderstandseffekts wurde die kontaktierte Probe bei der Temperatur der Widerstandsanomalie $T = 256$ K in verschiedenen Magnetfeldern 60 s lang magnetisiert, mit abschließender Messung des elektrischen Widerstands im magnetischen Remanenzzustand (Abb. 5.38). Das Magnetfeld wurde während der Widerstandsmessung ausgeschaltet, um zusätzliche feldinduzierte Effekte in elektrischen Stromleitungen zu eliminieren und allein die Abhängigkeit von der Remanenzmagnetisierung zu untersuchen. Nach der ersten Ummagnetisierung in Magnetfeldern $50 \text{ mT} \rightarrow -50 \text{ mT} \rightarrow 50 \text{ mT}$ hat man am Ende fast die gleichen Widerstandswerte wie am Anfang bekommen. Die in einigen Stunden nach dem Ende der ersten wiederholte Messung zeigte dagegen kontinuierlich steigenden Widerstand und somit den metastabilen Charakter des Magnetowiderstandseffekts. Vergleichbare Ergebnisse wurden von A. Bajpai bei diesen Temperaturen an den

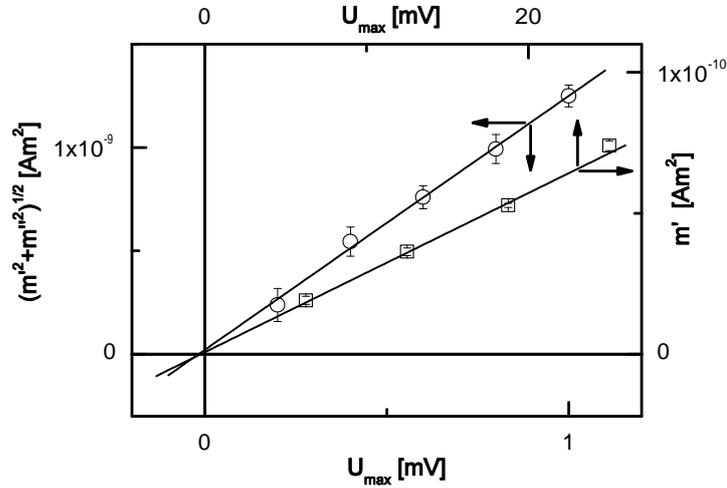


Abbildung 5.39: Elektrisch induziertes magnetisches Moment einer $\text{CrO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -Probe mit einem Cr_2O_3 -Anteil von 20 % (Amplitude $(m'^2 + m''^2)^{1/2}$, linke Skala) bzw. 40 % (Realer Teil m' , rechte Skala), gegen die Amplitude u_{\max} der angelegten Wechselspannung (untere bzw. obere Skala) mit Frequenzen $f = 10$ bzw. 1 Hz und bei den Temperaturen 262 bzw. 256 K. Die Linien bezeichnen die entsprechenden linearen Anpassungen.

anderen Proben ebenfalls gefunden [Baj07b].

Für die ersten ME Messungen wurde eine elektrische Wechselspannung $u(t) = u_{\max} \cos \omega t$ mit verschiedenen Amplituden u_{\max} an die Probe angelegt (Abb. 5.39). Die Amplituden m' und m'' des induzierten magnetischen Moments $m = m' \cos \omega t + m'' \sin \omega t$ wurden bei $T = 256$ K und bei der Frequenz $f = \omega/2\pi = 1$ Hz gemessen. Während der imaginäre Teil m'' im Rahmen der Fehlerbalken gleich Null ist, variiert der reale Teil m' linear mit der Amplitude u_{\max} , wie es für einen linear induzierten Effekt zu erwarten ist.

Die Temperaturabhängigkeit des realen Teils m' des elektrisch induzierten Moments wird in der Abb. 5.40 dargestellt. Die Messungen wurden während des Abkühlens sowie während des Aufwärmens der Probe unter der Spannungsamplitude $u_{\max} = 25$ mV und bei der Frequenz $f = 1$ Hz durchgeführt. Die Probe wurde parallel zu einem Messwiderstand $R_{\text{Mess}} \approx 0,2 \Omega$ angeschlossen, so dass im gesamten Temperaturintervall die Amplitude der angelegten Spannung u_{\max} trotz der Variationen des Probenwiderstands (siehe Abb. 5.37) praktisch unverändert blieb. Das ME Signal nimmt dabei kontinuierlich ab und zeigt außerdem eine Temperaturhysterese in der Nähe von

5. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

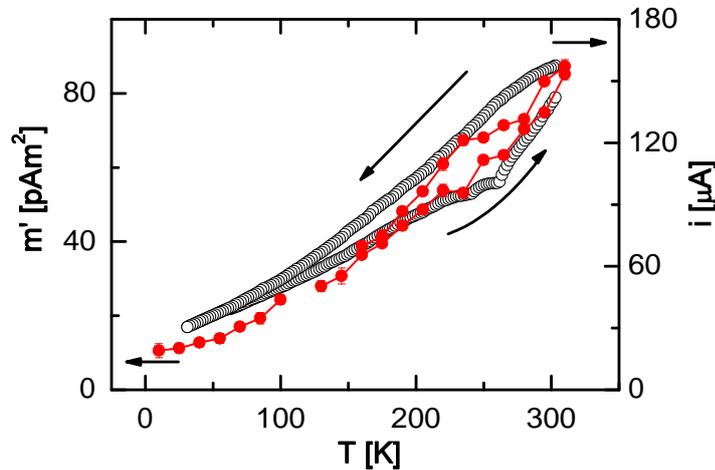


Abbildung 5.40: Elektrisch induziertes magnetisches Moment, m' , (linke Skala, gefüllte Kreise) bzw. Strom (rechte Skala, offene Kreise) bei einer $\text{CrO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -Probe mit einem Cr_2O_3 -Anteil von 40 % gegen Temperatur, T , gemessen bei einer Wechselspannung mit der Frequenz $f = 1$ Hz und mit der Amplitude $U_{\text{max}} = 25$ mV bzw. bei Gleichspannung von ± 5 mV.

250K. Das Temperaturverhalten ähnelt sehr den Stromwerten, die unter konstanter Spannung (Abb. 5.37) an dieser Probe gemessen wurden. Somit könnte das gemessene Signal strominduziert sein. Die Frage nach den Ursachen dafür wird im Paragraph 5.4.3 diskutiert.

5.4.2 Probe 2

Analog zu den in Abb. 5.38 dargestellten Messergebnissen wurde der Magnetowiderstandseffekt an der Probe 2 mit einem Cr_2O_3 -Massenanteil von 20% bei zwei Temperaturen von 20 und 262 K zusammen mit der Größe des magnetischen Remanenzmoments m gemessen (Abb. 5.41). Widerstandsmessungen wurden mit einer Testspannung von ± 1 mV durchgeführt. Die Temperaturen 262 K bzw. 20K entsprechen der Position der Anomalie in der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands R in Abb. 5.37 bzw. dem Intervall, wo keine Temperaturhysterese besteht. Während der Effekt bei 20 K vernachlässigbar klein ist, findet man bei $T = 262$ K einen endlichen Magnetowiderstandseffekt. Zu bemerken ist außerdem, dass sich die am Anfang und am Ende der Messungen erhaltenen Widerstandswerte, d.h. diejenigen, die bei Magnetfeldern in der Umgebung von 100 mT gemessen

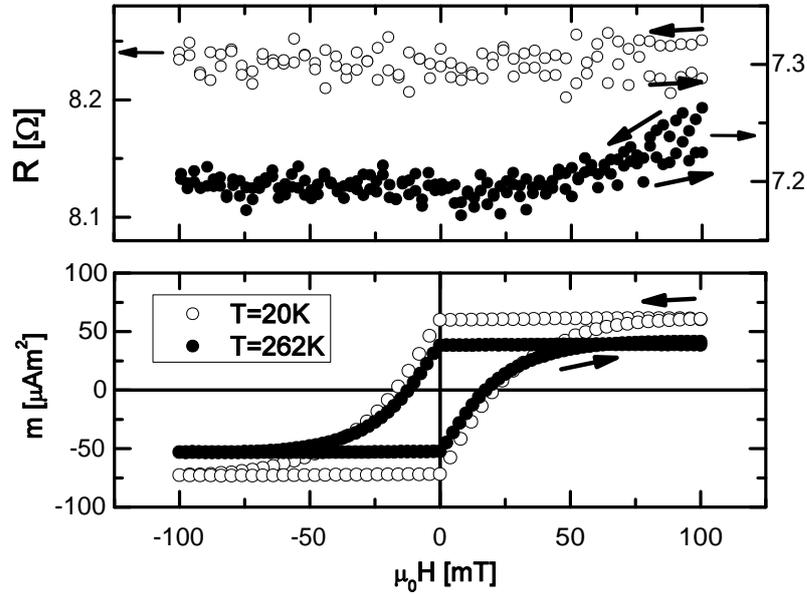


Abbildung 5.41: Elektrischer Widerstand R (oben) bzw. das magnetische Remanenzmoment m (unten) gegen das während einer Minute angelegte Magnetfeld $-100 \leq \mu_0 H \leq 100$ mT, gemessen an einer $\text{CrO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -Probe mit einem Cr_2O_3 -Anteil von 20 % im magnetischen Remanenzzustand bei einer Testspannung von ± 1 mV und bei $T = 262\text{K}$ (gefüllte Kreise) sowie bei $T = 20\text{K}$ (offene Kreise).

wurden, voneinander unterscheiden. Es besteht also eine schwache Hysterese ähnlich wie die in Abb. 5.38.

Die ME Messungen an der Probe 2 haben wiederum eine lineare Abhängigkeit von der Amplitude der angelegten Wechselspannung u_{\max} bei der Temperatur der entsprechenden Anomalie im elektrischen Widerstand, $T = 262\text{K}$, gezeigt (Abb. 5.39). Im Vergleich zu Probe 1 wird dabei ein größeres magnetisches Wechselmoment bei kleineren Spannungsamplituden induziert. Außerdem lassen sich beide Anteile des Moments, realer m' und imaginärer m'' , in diesem Fall messen und, beide sind proportional zu u_{\max} .

Die Temperaturabhängigkeit des elektrisch induzierten Moments wurde zuerst im Regime konstanter Spannungsamplitude $u_{\max} = 1$ mV für das gesamte Temperaturintervall gemessen (Abb. 5.42). Man findet eine Temperaturhysterese in beiden Anteilen des Moments, m' und m'' , die in der Umgebung von 250K stärker und bei tiefen Temperaturen unterhalb von 100 K weniger stark ausgeprägt ist. Die Messwerte bei 320K, d.h. bei Temperatu-

5. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

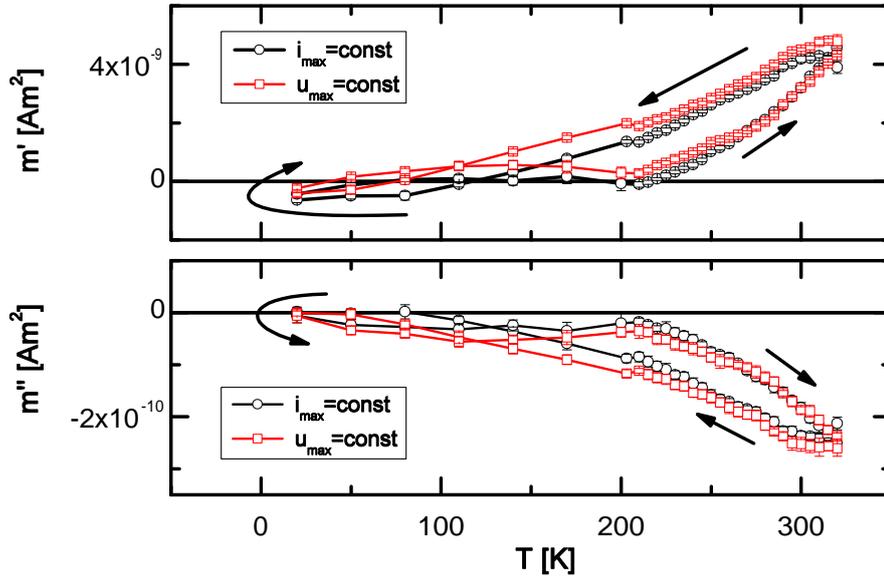


Abbildung 5.42: Elektrisch induziertes magnetisches Wechselmoment $m = m' \cos \omega t + m'' \sin \omega t$ gegen Temperatur T , gemessen an einer $\text{CrO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -Probe mit einem Cr_2O_3 -Anteil von 20 %. Kreise bzw. Quadrate bezeichnen die unter einer für das gesamte Temperaturintervall gültigen Bedingung $u_{\max} = \text{const}$ bzw. $i_{\max} = \text{const}$ gemessenen Werte, wobei sich die Spannung bzw. der Strom nach $u(t) = u_{\max} \cos \omega t$ bzw. $i(t) = i_{\max} \cos \omega t$ mit Frequenz $f = \omega/2\pi = 10$ Hz ändert.

ren oberhalb der Néel-Temperatur für Cr_2O_3 , zeigen ebenfalls eine Temperaturhysterese. Dieses Verhalten gibt in wesentlichen Zügen das des elektrischen Widerstandes wieder. Viel bemerkenswerter und interessanter ist dagegen der Vorzeichenwechsel des Messsignals, der unterhalb von ca. 80K auftritt. Eine Erklärung dieses Phänomens auf Grund von irgendwelchen Streufeldefekten im Messaufbau scheint in diesem Fall nicht möglich zu sein. Vielmehr sollte dieser Effekt durch die physikalische Natur der $\text{CrO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -Systeme bedingt sein.

Bei den ME Messungen im Regime konstanter Spannungsamplitude u_{\max} fließt entsprechend der Widerstandsänderung (Abb. 5.37) Wechselstrom mit unterschiedlichen Amplituden i_{\max} durch die Probe, je nachdem bei welcher Temperatur gemessen wird. Falls der Vorzeichenwechsel beim elektrisch induzierten Moment in Abb. 5.42 auf irgendeine Art und Weise auf die Streufelder,

die durch die Probenströme erzeugt werden, zurückzuführen wäre, kann diese Hypothese durch ME Messungen im Regime konstanter Spannungsamplitude i_{\max} überprüft werden. In diesem Fall wird die Probe direkt an die Stromquelle des SQUIDs angeschlossen, so dass im gesamten Temperaturintervall die Amplitude des Probenstroms konstant gehalten wird. Diese Messung wurde unter der Einstellung $i_{\max} = 125 \mu\text{A}$ für dieselben Temperaturen und mit der gleichen Messfrequenz $f = 10 \text{ Hz}$ durchgeführt (Abb. 5.42). Die gewählte Stromamplitude von $125 \mu\text{A}$ entspricht einer Spannungsamplitude von ca. 1mV an der Probe bei $T = 262 \text{ K}$. Die Messergebnisse sehen den vom Regime konstanter Spannungsamplitude qualitativ ähnlich aus, den Vorzeichenwechsel bei tiefen Temperaturen eingeschlossen. Das heißt, es handelt sich dabei um einen Effekt, der weder als nur vom elektrischen Feld, noch als nur vom Strom induziert bezeichnet werden kann.

Um zu zeigen, dass man im Falle eines rein strominduzierten Effekts ein konstantes Signal im Regime konstanter Stromamplitude messen würde, wurde eine andere Probe für die ME Messungen ausgesucht, die von Anfang an keine ME Eigenschaften, dafür jedoch eine ähnliche Geometrie sowie ähnlichen elektrischen Widerstand hatte. Hierfür wurden drei rechteckige Graphitscheiben ausgeschnitten (kommerziell erhältliche Folie von „Goodfellow“ aus flexiblem Graphit, 99,5% Kohlenstoff, Nominaldicke $0,35 \text{ mm}$) und miteinander mit Silberleitpaste verklebt, so dass alle drei geometrischen Maße denen der CrO_2 -Probe annähernd gleich kamen. Die Messungen der Spannung-Strom-Kennlinien, sowie von der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands zeigen den metallischen Charakter der elektrischen Leitfähigkeit (Abb. 5.43). In diesem Aspekt unterscheidet sich zwar die Graphitprobe von der aus CrO_2 , die elektrischen Widerstandswerte sind jedoch von der gleichen Größenordnung. Die relativ kleine Temperaturhysterese (Abb. 5.43) lässt sich durch unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten der Silberleitpaste und der Graphitscheiben erklären. Diese können zur Deformation der Scheiben mit der Temperaturänderung führen, weswegen sich die Widerstandswerte ebenfalls verändern. Die Graphit-Probe wurde hiernach in den SQUID-Messaufbau für ME Messungen eingebaut. Die ME Messungen wurden im Regime konstanter Stromamplitude durchgeführt. Die Stromamplitude von ca. $175 \mu\text{A}$ wurde so ausgewählt, dass das ME Messsignal bei 300K ungefähr demjenigen der CrO_2 -Probe gleicht. Wie erwartet zeigen die Messergebnisse bei allen Temperaturen ein ungefähr konstantes Signal (Abb. 5.44). Sowohl das reale als auch das imaginäre Signal sind von der gleichen Größenordnung wie das der CrO_2 -Probe. D.h. das strominduzierte Signal ist zwar Bestandteil des Gesamtsignals im Falle der CrO_2 -Probe, kann aber den Vorzeichenwechsel im gesamten Messsignal nicht hervorrufen. Es muss also ein anderer Effekt sein, der diese Änderung bewirkt.

5. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

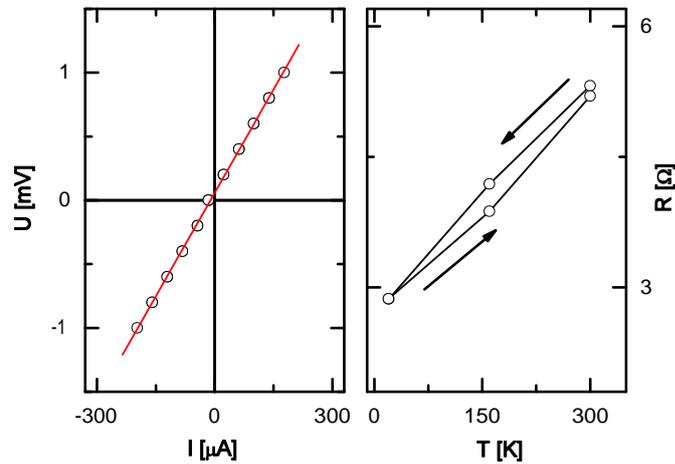


Abbildung 5.43: Links: Spannung in der Abhängigkeit vom Strom, gemessen bei 300 K an der Graphit-Probe. Die Linie bezeichnet die lineare Anpassung. Rechts: Elektrischer Widerstand gegen Temperatur, gemessen an der gleichen Probe bei einer Testspannung $u = \pm 1$ mV.

Die weitere ME Messung wurde zwischen 350 und 20 K im Regime konstanter Stromamplitude an der CrO_2 -Probe durchgeführt (Abb. 5.44). Während sich der Anfangs- und der Endmesswert bei $T = 320$ K in Abb. 5.42 voneinander unterscheiden, stimmen diese bei $T = 350$ K in Abb. 5.44 miteinander überein. Dies führt zu Vermutung, dass der Hystereseeffekt zum größten Teil durch Cr_2O_3 bedingt sein könnte, denn seine kritische Néel-Temperatur (308K) liegt nahe an 320K, jedoch weiter entfernt von 350K. In diesem Fall sollte man eher bei 350K das Aufheben magnetisch bedingter Unterschiede erwarten. Der Vorzeichenwechsel wird wieder reproduziert wie in Abb. 5.42 und findet in beiden Teilen des Signals, m' und m'' , zwischen 80 und 100K statt.

5.4.3 Diskussion

Während jeder ME Messung floßen relativ hohe Wechselströme, zwischen $100 \mu\text{A}$ und $500 \mu\text{A}$ durch die Proben. Nach dem Biot-Savartschen Gesetz induzieren diese magnetische Streufelder, die vom SQUID in Form eines magnetischen Wechselmoments ebenfalls detektiert werden können. Nach der Definition eines magnetischen Moments ist dieses $m = iS$, wobei i der Strom ist, der in eine Schleife um die Fläche S fließt. Zwar sollte ein Leiter, der

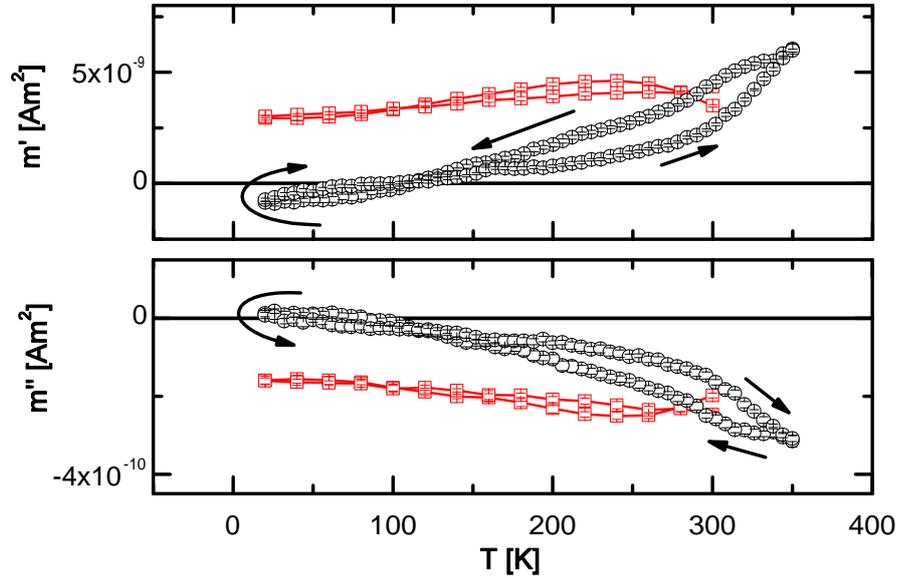


Abbildung 5.44: Elektrisch induziertes magnetisches Wechselmoment $m = m' \cos \omega t + m'' \sin \omega t$ gegen Temperatur T , gemessen an einer $\text{CrO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -Probe mit einem Cr_2O_3 -Anteil von 20 % (Kreise) bzw. an einer Graphit-Probe (Quadrate) unter einer Bedingung $i_{\max} = 125 \mu\text{A}$ bzw. $i_{\max} = 175 \mu\text{A}$ für gesamtes Temperaturintervall.

parallel zur Symmetrieachse z des SQUIDs verläuft, kein detektierbares Moment, d.h. keins mit einer z -Komponente, erzeugen. Jedoch ist ein komplizierterer Stromverlauf für ein granulares System entlang der Korngrenzen zu erwarten, so dass eine nichtverschwindende Komponente möglich sein könnte. Nimmt man im Falle der Graphitprobe die Elektrodenfläche als S an, $S \approx 6 \text{ mm}^2$, und rechnet das durch den Probenstrom $i_{\max} = 175 \mu\text{A}$ induzierte magnetische Moment m_{Strom} aus, dann ergibt es sich $m_{\text{Strom}} \approx 1 \times 10^{-9} \text{ Am}^2$, was von der Größenordnung zu den entsprechenden Messwerten passt (Abb. 5.44). Ähnliche Abschätzungen lassen sich für die beiden CrO_2 -Proben machen. Dabei bekommt man vergleichbare mit den Messergebnissen Werte, wenn die Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Fläche S mitberücksichtigt wird.

Wie allerdings schon erwähnt wurde, können die Ergebnisse der ME Messungen durch die Effekte von magnetischen Streufeldern allein nicht erklärt werden. Es muss also einen weiteren Mechanismus geben, der mit der physi-

5. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

kalischen Natur von den $\text{CrO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -Proben verbunden ist.

Das Signal, das vom ME Cr_2O_3 in den $\text{CrO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -Proben herkommen könnte, ist nicht groß genug, um die gemessenen Signale zu erklären, wie darunter gezeigt wird. Unter der Annahme, dass die Probe aus in Serie geschalteten Tunnelübergängen besteht, erhält man abschätzungsweise für eine 1mm dicke Probe mit durchschnittlich $1\ \mu\text{m}$ großen Körnern 25 bzw. 1 kV/m für das elektrische Feld, das an jeder der ca. 1 nm dicken Tunnelschichten im Falle der Probe 1 bzw. Probe 2 angelegt wurde. An einer Probe mit einem Probenvolumen von ca. $6\ \text{mm}^3$ würde ein solches Feld unter Annahme von 100% Cr_2O_3 -Gehalt sowie eines Maximums der ME Suszeptibilität im Cr_2O_3 $\alpha_{\text{max}} \approx 4\ \text{ps/m}$ ein magnetisches Moment von 2×10^{-11} bzw. $5 \times 10^{-10}\ \text{Am}^2$ für die Probe 2 bzw. 1 produzieren. Die um den Faktor des wahren Cr_2O_3 -Gehalts, 1 – 40 %, korrigierten Zahlen liegen mindestens um eine Größenordnung unterhalb tatsächlichen ME Messwerte. D.h. der relativ schwacher ME Effekt in Cr_2O_3 kann in diesem Fall keine große Rolle spielen. Vielmehr sollte man den Einfluss von FM CrO_2 auf die dünnen Cr_2O_3 -Schichten analysieren.

In einer Arbeit von R. Cheng *et al.* [Che02b] wird von Messungen mittels spinaufgelöster inverser Photoemission berichtet, die auf eine durch AF Kopplung zu FM CrO_2 induzierte Polarization im Leitungsband vom Cr_2O_3 hinweisen. Das Cr_2O_3 , das als eine Oberflächenschicht an CrO_2 grenzt, müsste demnach eine unkompensierte magnetische Anordnung an der Grenzfläche haben. Der Effekt wurde in der Umgebung von 300 K beobachtet, bei 190 K ist dieser dagegen unterdrückt. In einer weiteren Publikation von Y. Song *et al.* [Son08] zum Thema Tunnelmagnetowiderstand in Nanostäben aus CrO_2 , die nach der Methode von A. Bajpai *et al.* [Baj05] hergestellt wurden, werden diese Ergebnisse zur Erklärung vom spinabhängigen Transport an $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CrO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Systemen verwendet. Unter anderem könnte der Einfluss von CrO_2 für die langreichweitige AF Ordnung in Cr_2O_3 bei den Temperaturen oberhalb der Néel-Temperatur, $T_N = 308\ \text{K}$, verantwortlich sein.

Weitere, für diese Diskussion wichtige Ergebnisse wurden an CrO_2 -Kristallen, die mit einer 1-2 nm dicken natürlichen Cr_2O_3 -Schicht bedeckt waren, von Sokolov *et al.* [Sok03] berichtet. Man fand in den Abhängigkeiten des differentiellen Widerstands dU/dI von der angelegten elektrischen Spannung U oder vom Strom I ein hysteretisches Verhalten, und zwar bei Temperaturen zwischen 100 und 250K, gelegentlich auch bei 300K. Der Effekt existierte nur in Proben, die im magnetischen Null-Feld durch die Curie-Temperatur von CrO_2 abgekühlt wurden. Nach dem Anlegen von magnetischen Feldern größer als 100 mT verschwanden die Hysteresen ebenfalls, weswegen die Autoren die Ursachen in der magnetischen Konfiguration von Tunnelübergängen vermuteten. Man konnte außerdem bei 245K durch Schicken eines 100 ns langen Spannungspulses mit der Amplitude von 1 V zwischen Zuständen mit niedri-

gem und hohem Widerstand im magnetischen Null-Feld schalten. Letzendlich wurden diese Effekte ausschließlich in Proben mit dünnen Cr_2O_3 -Barrieren mit relativ starkem Tunnelregime gefunden. Ähnliche Indizen, wie z.B. Temperaturhysterese beim elektrischen Widerstand in der Umgebung von 250K sowie ungewöhnlich starkes elektrisch induziertes Moment, das sich bei tiefen Temperaturen das Vorzeichen ändert, können vor allem in den Messergebnissen an der Probe 2 gefunden werden, wo man im Vergleich zur Probe 1 dünnere Cr_2O_3 -Schichten erwartet. Als Erklärung für das hysteretische Verhalten sowie für den Einfluss des Magnetfelds darauf haben die Autoren von [Sok03] strominduzierte Magnetisierungsschaltung [Mye99] vorgeschlagen. Man vermutete das Schalten von magnetischen Defekten in Tunnelbarrieren aus Cr_2O_3 . Dabei sollte die gegenseitige Magnetisierungsausrichtung in den benachbarten CrO_2 -Körnern antiparallel zueinander sein, damit beim Umkehren des Stroms die entsprechende Schaltung in der Barriere geschieht. Hiermit wurde das Maximieren des Effekts nach der Kühlung in magnetischem Null-Feld erklärt, denn danach ist die Wahrscheinlichkeit einer antiparallelen Ausrichtung am höchsten.

In der späteren Arbeit [Bin05a] haben dann die Autoren explizit die Modifikation der lokalen magnetischen Konfiguration in Barrieren durch angelegte Spannung im Temperaturbereich, der für die ME Eigenschaften in Cr_2O_3 besonderes relevant ist, als die weitere Hypothese für die Ergebnisse in [Sok03] genannt. Dies könnte wiederum der gleiche Effekt sein, der auch zum neuartigen Temperaturverhalten des elektrisch induzierten magnetischen Moments in Abb. 5.44 führt. In diesem Fall sollte man von der Vorstellung schaltbarer magnetischer Defekte in der Barriere auf die ganze Barriere aus Cr_2O_3 übergehen, die unter dem Einfluss eines spinpolarisierten Stroms in eine magnetische Konfiguration mit entsprechend ausgerichtetem Netto-Moment wechselt.

5.5 ME Materialien für RAM-Anwendungen

Magneto-resistive Random Access Memory (MRAM)-Speicher gehören zur neuen Generation spintronischer Bauelemente [Bla00, Wol01]. Besonders wichtig ist dabei die Art und Weise, wie man die magnetische Konfiguration in den entsprechenden Spinventilen steuert. Verschiedene Methoden wurden vorgeschlagen - von der Schaltung mit einem Magnetfeld, das von speziell angeordneten Stromleitungen erzeugt wird [Pri98], bis zum strominduzierten Domänenschalten [Mye99]. Alle diese Methoden erfordern hohe Stromdichten innerhalb von mikroelektronischen Bauelementen. Die Wärmeausbeute würde im Endeffekt die Packungsdichte und die weitere Miniaturisierung be-

5. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

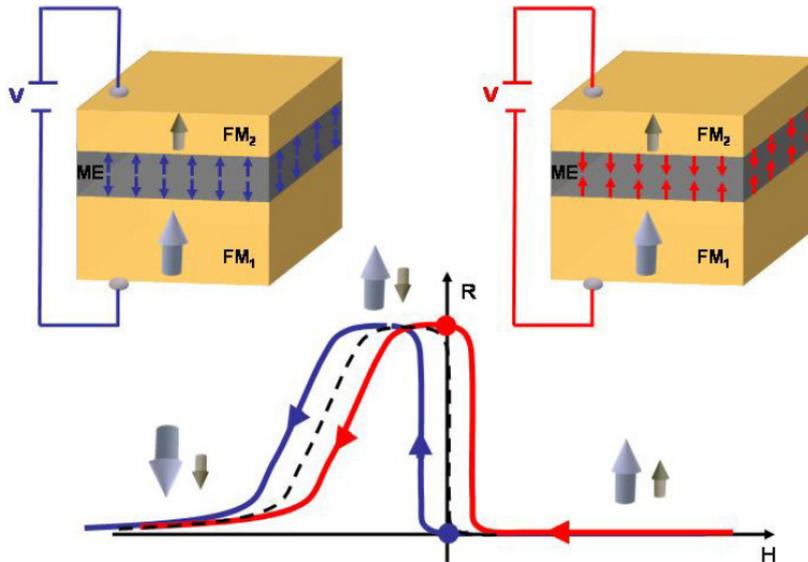


Abbildung 5.45: Schematische Darstellung der Magnetowiderstandskurve eines TMR-Elements gemäß einer Idee von Binek *et al.* [Bin05a]. Das Element enthält eine ME Schicht als Tunnelbarriere. Es werden halbe Hysteresenkurven nach Sättigung in positiven Feldern gezeigt. Die Pfeile bezeichnen die Magnetisierungsausrichtungen. Die untere Schicht, FM1, ist magnetisch härter als die obere, FM2. Die gestrichelte Kurve zeigt das TMR-Verhalten. Die Umkehrung der Spannungspolarität ändert die Ausrichtung der Netto-Magnetisierung in der ME Schicht, so dass die Widerstandskurve um das EB-Feld verschoben wird. Unterschiedliche Farben zeigen die Verschiebung von Kurven in Richtung von positiven oder negativen Feldern je nachdem, welches Vorzeichen die angelegte Spannung hat. Im magnetischen Null-Feld ändert sich der Widerstand, sobald sich das Vorzeichen der Spannung ändert (Punkte) [Bin05a].

grenzen [Maf06]. Es ist also eine wichtige Aufgabe, Bauelemente zu entwerfen, die mit möglichst geringen Strömen gesteuert werden können. In diesem Zusammenhang können ME Isolatoren nützlich sein.

Eine der ersten Ideen zur Realisierung eines elektrisch steuerbaren TMR-Elements, bei dem sich zwischen 2 FM Schichten eine ME und AF Tunnelbarriere befindet, wurde in den Arbeiten [Bin05a, Bin05b] beschrieben (Abb. 5.45). Die Realisierung ist allerdings durch einen internen Widerspruch erschwert. Auf der einen Seite handelt es sich beim Isolator um eine Tunnelbarriere, die daher erfahrungsgemäß nicht dicker als 2-3 nm sein darf. Auf der anderen Seite besitzen die meisten AF Schichten mit dieser Dicke keine aus-

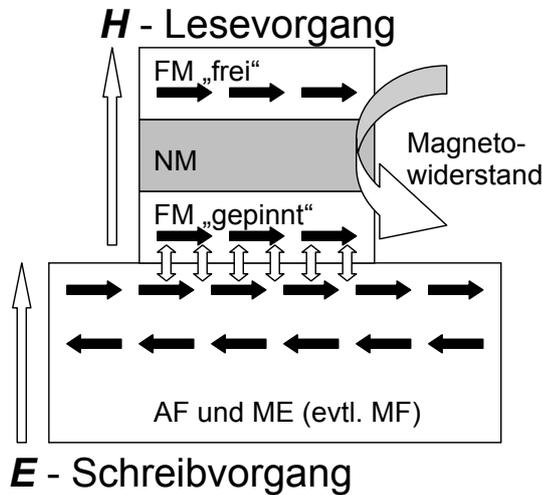


Abbildung 5.46: Prinzipielles Schema einer MERAM-Zelle. Die Spinventilstruktur dient zum Auslesen von Daten, während die Information im Antiferromagneten gespeichert wird [Bor08a].

reichend große Anisotropie, um einen EB-Effekt in den FM Nachbarschichten zu erzeugen. Außerdem bedeutet die Schwäche des ME Effekts in Cr_2O_3 , dass elektrische Felder nah an die Grenze des elektrischen Durchschlags ($\approx 10^9$ V/m, [Bin05a]) nötig sind, um die Steuerung zu realisieren.

Unter den bekannten RAM-Konzepten benötigen die auf ferroelektrischer (FE) Basis (FRAM) die geringsten Schreibströme, weil ausschließlich mit elektrischen Feldern geschrieben wird. FRAMs leiden jedoch immer noch unter Alterung und Veränderung der Zellenparameter nach vielfachen Lesevorgängen [Kim06], die wiederum bei MRAM-Prototypen nicht vorkommen.

Die Vorteile beider Konzepte sind im Entwurf einer ME RAM-Zelle (= MERAM, [Hoc06, Che06]) vereint (Abb. 5.46). Das MERAM-Element besteht aus einer Kombination zwischen einem ME kontrollierten EB-System und einer Spinventilstruktur. In diesem Fall wird der Antiferromagnet als ein Medium zur Datenspeicherung genutzt, während die GMR- bzw. TMR-Struktur als ein Sensor zum Auslesen der Daten dient.

Die Leseprozedur besteht im Messen des Magnetowiderstands (GMR bzw. TMR [Bai88, Jul75]) zwischen zwei FM Filmen, "FM I" und "FM II", die durch eine nichtmagnetische ("NM") metallische bzw. isolierende Schicht voneinander getrennt sind (Abb. 5.47). Die Messung erfolgt zwischen "R/W" und "FM I". Die Information wird in einem elektrisch isolierenden ME Material ("ME-AF") gespeichert, das gleichzeitig AF und damit auch austausch-

5. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

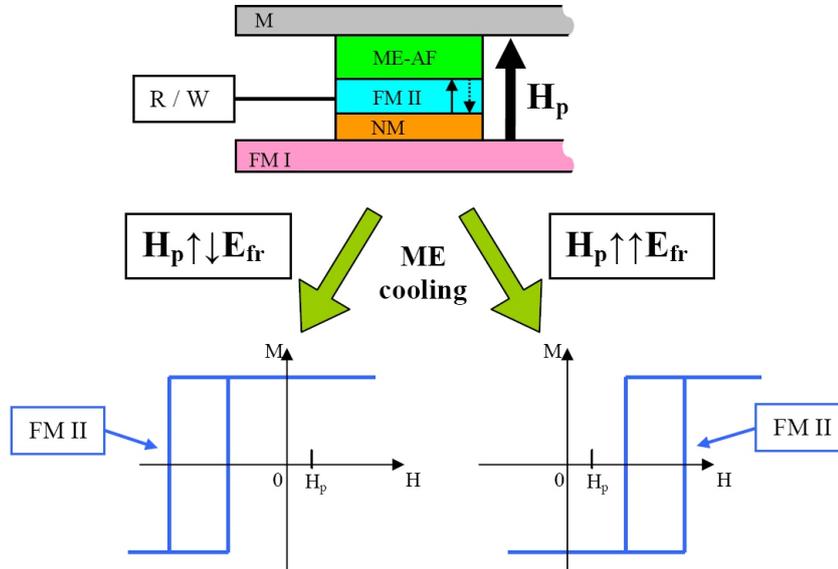


Abbildung 5.47: Schematische Darstellung einer MERAM-Zelle. Diese wird ME (a) unter einer negativen [(b) positiven] Spannung abgekühlt, um die logische “0“ [“1“] einzustellen, was niedrigerem [höherem] Widerstand zwischen FMI und FMII entspricht [Che06].

gekoppelt mit einer der FM Schichten (“FM II“) ist. Die Schicht FM II wird dann als “gepinnt“ bezeichnet, während die andere, FM I, “frei“ ist.

Wie in der Abb. 5.47 gezeigt wird, produziert die hartmagnetische untere Schicht FM I, die senkrecht magnetisiert ist, ein permanentes und konstantes Magnetfeld $H_p = H_{fr}$. Diese Schicht kann aus einer dicken Lage von NdFeB oder FePt mit einem endlichen Streufeld bestehen [Xin04]. Auf der Oberfläche von FM I werden eine NM Schicht z.B. aus Cu bzw. MgO für GMR bzw. TMR, eine weichmagnetische Schicht FMII mit senkrechter Anisotropie aus z.B. Pt/Co/Pt, die ME-AF Schicht z.B. aus (111)-orientiertem Cr_2O_3 und eine leitende Deckschicht (M) z.B. aus Cu oder Indium Zinnoxid (ITO) abwechselnd gewachsen. Während des Schreibvorgangs wird die ME-AF-Schicht zuerst lokal auf Temperaturen oberhalb von T_N z.B. mit einem fokussierten Laserpuls durch die transparente ITO-Elektrode erhitzt. Dann wird ein negatives oder positives Potential an R/W angelegt, während M auf Erdpotential gelegt wird.

Die Kopplung zwischen der AF Domänenstruktur und dem elektrischen Feld wird über ME Eigenschaften garantiert. Für die Realisierung des Konzepts muss die entsprechende FM-Hystereseschleife komplett entlang der Fel-

dachse verschoben sein. In diesem Fall wird die Information („0“ oder „1“) nach dem Kühlen in gleichzeitig angelegtem magnetischem (H_p) und elektrischem (E_{fr}) Feld durch die Spinstruktur der ME-AF Schicht gespeichert. Da FM II mit ME-AF austauschgekoppelt ist, wird das magnetische Moment von FM II durch die Spinstruktur von ME-AF, wie in Abb. 5.47 gezeigt, gesteuert. Die gegenseitige Magnetisierungsorientierung in den beiden FM Schichten wird somit elektrisch in den einen oder den anderen logischen Zustand mit einem niedrigeren bzw. höheren Widerstand eingeschrieben (siehe Abb. 5.47a und 5.47b). Abschließende Messung des Widerstands („low“ oder „high“) über FMI und FMII dient zum Auslesen von Daten. Da die magnetisch gepinnte Schicht dann durch elektrisches Feld geschaltet wird, kann diese als elektrische „frei“ bezeichnet werden. Die andere Schicht muss vom elektrischen Feld unbeeinflusst, also „stabil“ bleiben [Bor08a].

Technologisch interessanter ist isothermes Schalten der ME Schicht. Damit ist das ME Schalten ohne Heizen, d.h. bei Temperaturen unterhalb von T_N , durch den Einsatz von relativ hohen Feldprodukten $|H_{fr}E_{fr}| \geq 50$ kV/(m·Oe) [Mar66] gemeint. Obwohl die Schaltraten in der Arbeit [Mar66] vergleichsweise niedrig sind (10^3 s⁻¹), würden diesen nach Herunterskalieren auf eine ME Schichtdicke von ca. 100 nm Werte von ca. 10 MHz erreichen können [Che06].

Die wichtigsten Vorteile einer MERAM-Zelle im Vergleich zu konventionellen spintronischen Konzepten sollen die nichtflüchtige Art der Speicherung sowie der niedrige Energieverbrauch sein. Sogar wenn der durch Wärme gesteuerte ME-Schreibvorgang statt des isothermischen Schaltens angewandt werden sollte, würde die Wärmedissipation im Bereich von 1 μ W/bit liegen [Che06, Hoc07]. Eine MERAM-Zelle würde also etwa um zwei Größenordnungen kleinere Ströme gebrauchen als konventionelle Lösungen für die MRAM-Technik. Im Vergleich zur Idee eines TMR-Elements mit ME Tunnelschicht [Bin05a] stellt das MERAM-Konzept keine gegensätzliche Anforderungen. Als Nachteil ist allerdings die kompliziertere Schichtstruktur aus 5 statt nur 3 Lagen zu bewerten.

Ein beachtenswerter Aspekt der MERAM Idee besteht darin, dass das ME Material auch multiferroisch (MF) sein darf, was jedoch nicht unbedingt erforderlich ist. Es ist noch zu bemerken, dass das hier beschriebene EB-System in Analogie zu MF Kompositen als „MF zusammengesetzt“ bezeichnet werden kann [Bor06]. Das Vorhandensein zweier ferroischer, austauschgekoppelter Phasen zusammen mit dem Kontrollparameter „elektrisches Feld“ ist der Grund dafür.

Eine MERAM-Zelle kann somit als eine MRAM-Zelle bezeichnet werden, bei der die verankerte Schicht (FM II) ein Bestandteil eines multiferroisch komponierten EB Systems ist. Allgemein befasst sich das MERAM-

5. Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

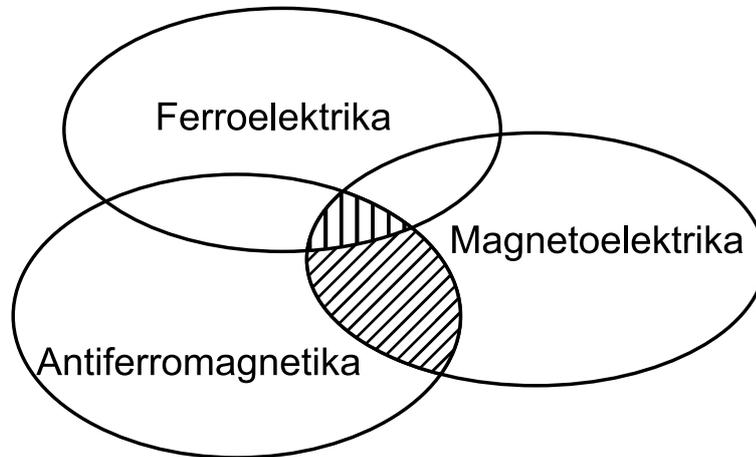


Abbildung 5.48: Materialien, die in den schraffierten Schnittmengen liegen, lassen sich für MERAM-Anwendungen einsetzen (schräg schraffiert =ME und AF, vertikal schraffiert=FE, ME und AF).

Konzept sowohl mit rein ME als auch mit ME und MF Materialien (Abb. 5.48). Prinzipiell ist das gemeinsame Auftreten von AF und ME Eigenschaften ("Antiferromagnetoelektrika") allein ausreichend, um das Material für MERAM-Anwendungen einzusetzen. Eine zusätzliche FE Anordnung muss allerdings davon nicht ausgeschlossen werden. Eine Kopplung zwischen den FE und AF Domänen wie z.B. in YMnO_3 [Fie02] könnte somit neue interessante Kontrollmöglichkeiten mit sich bringen. Damit entsteht eine zusätzliche Nutzung multiferroischer Materialien in diesem Konzept.

Ausblick

Die dargestellten Forschungsergebnisse beschreiben vor allem den Einsatz von ME Materialien in EB-Systemen. Dabei wurden mehrere Ziele verfolgt, und zwar das tiefere Verständnis des Schalteffekts in ME EB-Systemen, die Herunterskalierung der ME Komponenten und das Suchen nach neuen ME Materialien sowie Anwendungskonzepten für den Bereich der Datenspeicherung.

Zum einen wurden Untersuchungen an EB-Systemen auf Basis von Cr_2O_3 -Einkristallsubstraten im Hinblick auf ein tieferes Verständnis des ME Schalteffektes präsentiert. Um weitere Einsicht in die mikroskopische Natur des Effekts zu gewinnen, scheint eine Fortsetzung der spektroskopischen Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung sinnvoll. Dabei sollten jedoch die Akzente auf die XMCD-Technik verlegt werden. Dadurch könnte man die bisher aufgetretenen Probleme bei der Signalauflösung des XMCD-Kontrasts an den Cr $L_{3,2}$ -Absorptionskanten aufgrund des integralen Charakters der XMCD-Technik in Griff bekommen. Gegenstand der Forschung müsste insbesondere die Orientierung der unkompenzierten magnetischen Momente an der FM-AF-Grenzfläche in Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld sowie von den elektrischen und magnetischen Einfrüerfeldern sein. Weitere wertvolle Ergebnisse auf diesem Forschungsgebiet, die wahrscheinlich auch für andere EB-Systeme relevant sein würden, könnten Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit des EB-Felds im Sinne kritischer Phänomene liefern.

Ein weiterer Schwerpunkt meiner Ergebnisse ist die Herunterskalierung der ME Komponenten der entsprechenden EB-Systeme. Es konnte gezeigt werden, dass die EB-Effekte bei den durch thermisches Cr-Verdampfen präparierten Cr_2O_3 -Dünnschichten qualitativ und quantitativ vergleichbar mit denjenigen sind, die bei dicken Cr_2O_3 -Einkristallen gemessen wurden. Andererseits wird eine elektrische Steuerung des EB-Effekts in Dünnschichtsystemen wegen der Erniedrigung der Blocking-Temperatur sowie wegen der erhöhten

6. Ausblick

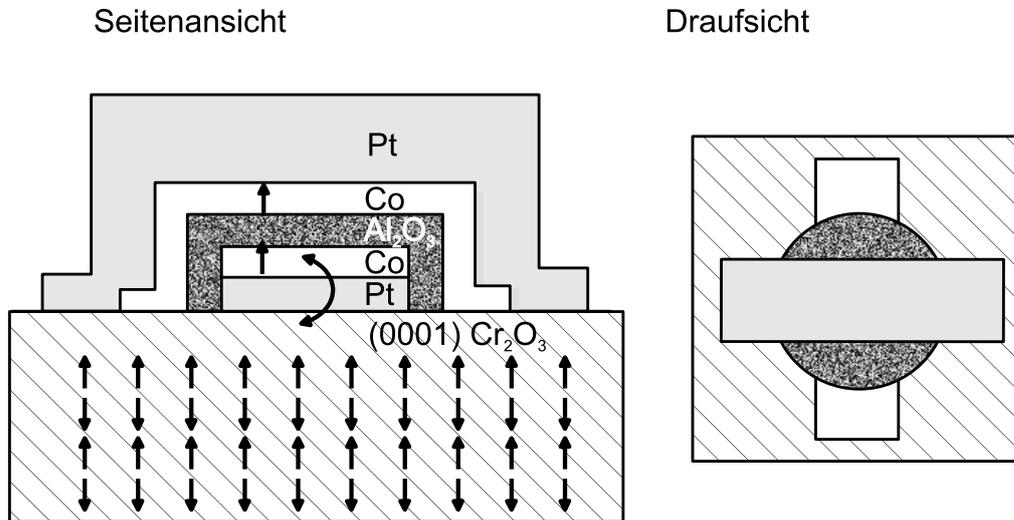


Abbildung 6.1: Idee eines ME kontrollierbaren TMR-Elements auf Basis eines dicken Cr₂O₃-Einkristalls.

elektrischen Leitfähigkeit stark eingeschränkt. Die durch reaktive Elektronenstrahlverdampfung von Cr₂O₃ präparierten Schichten zeigen zwar elektrische Widerstandswerte, die durchaus für ME Steuerung eines EB Systems ausreichend sind, leider jedoch einen viel schwächeren EB-Effekt. In diesem Zusammenhang scheint es lohnenswert, den EB-Effekt in diesen Systemen weiter zu optimieren. Man könnte versuchen, durch eine Anpassung von Dampfdraten und durch eine Präparation von glatteren unteren Pt-Elektrodenschichten darauf dünne Cr₂O₃-Schichten mit höheren lateralen Korngrößen zu wachsen.

Als nächstes Ziel ist ein Nachweis der prinzipiellen Funktion eines Prototyps der MERAM-Zelle zu erwähnen. Da das komplette ME Schalten des EB-Effekts bis jetzt nur auf Basis eines dicken Cr₂O₃-Einkristalls realisiert wurde, sollte es einfacher sein, eine derartige Struktur zu einem MERAM-Element zu ergänzen. Unter Berücksichtigung der Ähnlichkeit zwischen Al₂O₃ und Cr₂O₃ im Bezug auf ihre Kristallstruktur und dielektrischen Eigenschaften scheint folgende Konfiguration realisierbar zu sein: Cr₂O₃ (0001)/Pt 0,5 nm/Co 0,35 nm/Al₂O₃ 1,0 (?) nm/Co 0,35 nm/Pt 3,0 nm (siehe Abb. 6.1). Die unterste Co-Schicht sollte demnach wegen der Kopplung zum Cr₂O₃-Substrat elektrisch schaltbar sein (siehe Paragraph 5.2.3). Die Struktur Co/Al₂O₃/Co ermöglicht dann das Auslesen der Information über die gegenseitige Orientierung der Co-Schichten mit Hilfe von Messungen des TMR-Effekts. Die senkrechte magnetische Anisotropie sollte nach Berichten anderer Autoren

[Mon02] auch in Anwesenheit der Al_2O_3 -Tunnelschicht unter passenden Parametern erhalten bleiben. Noch ist offen, ob ein funktionierendes TMR-Element in dieser Konfiguration auf einem (0001) Cr_2O_3 -Substrat präpariert werden kann. Falls dies gelingt, sollte das magnetische Moment der untersten Co-Schicht auf ähnliche Art und Weise wie in Paragraph 5.2.3 beschrieben durch indirekte ME Kontrolle verändert und der TMR entlang der beiden Co-Schichten geschaltet werden.

Zu guter Letzt sind neue ME Materialien als AF Komponenten in EB-Systemen zu erproben. Unter anderem könnte das in dieser Arbeit beschriebene ME Multiglas SMnT als ein neuer Partner eines austauschgekoppelten Ferromagneten seine elektrische Steuerung bewirken.

6. Ausblick

Literatur

- [Ade07] M. Aderholz, AutoCAD-Zeichnungen, Universität Duisburg-Essen, 2007.
- [Alb76] H. L. Alberts und J. C. A. Boeyens, *J. Magn. Magn. Mater.* **2**, 327 (1976).
- [Ale66] S. Alexander und S. Shtrikman, *Solid State Commun.* **4**, 115 (1966).
- [Ali03] M. Ali, C. H. Marrows, M. Al-Jawad, B. J. Hickey, A. Misra, U. Nowak und K. D. Usadel, *Phys. Rev. B* **68**, 214420 (2003).
- [All73] J. W. Allen, *Phys. Rev. B* **7**, 4915 (1973).
- [Amb96] T. Ambrose und C. L. Chien, *J. Appl. Phys.* **79**, 5920 (1996).
- [Are06] E. Arenholz, K.I Liu, Z. Li und I. K. Schuller, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 072503 (2006).
- [Ast60] D.N. Astrov, *JETP* **11**, 708 (1960).
- [Ast61] D. N. Astrov, *Sov. Phys. JETP* **13**, 729 (1961).
- [Ast67] D. N. Astrov und B.I. Al'shin, *Sov. Phys. JETP* **24**, 18 (1967).
- [Bai88] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich und J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988).
- [Baj05] A. Bajpai und A. K. Nigam, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 222502 (2005).
- [Baj07a] A. Bajpai und A. K. Nigam, *Phys. Rev. B* **75**, 064403 (2007).
- [Baj07b] A. Bajpai und A. K. Nigam, *J. Appl. Phys.* **101**, 103911 (2007).

Literatur

- [Baj08] A. Bajpai, R. Klingeler, N. Wizen, A. K. Nigam, S.-W. Cheong und B. Büchner, *Unusual field dependence of remanent magnetization in granular CrO₂: possible role of piezomagnetism*, unveröffentlicht (2008).
- [Baj09a] A. Bajpai, private Mitteilung, Leibniz-Institute for Solid State and Materials Research, IFW Dresden, AG Büchner, 2009.
- [Baj09b] A. Bajpai, P. Borisov, S. Gorantla, R. Klingeler, J. Thomas, T. Gemming, W. Kleemann und B. Büchner, *Interface effects in granular CrO₂*, eingereicht (2009).
- [Bal05] V. Baltz, J. Sort, B. Rodmacq, B. Dieny und S. Landis, Phys. Rev. B **72**, 104419 (2005).
- [Ban00] V. Bange, *Einrichtung des Versuches SQUID*, wissenschaftliche Arbeit für die Zulassung zur Prüfung für das Lehramt an Gymnasien, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau, 2000.
- [Bau58] E. Bauer, Z. Krist. **110**, 372 (1958).
- [Bau86] E. Bauer und J. H. van der Merwe, Phys. Rev. B **33**, 3657 (1986).
- [Bea06] H. Bea, M. Bibes, M. Sirena, G. Herranz, K. Bouzehouane, E. Jacquet, S. Fusil, P. Paruch, M. Dawber, J.-P. Contour und A. Barthélémy, Appl. Phys. Lett. **88**, 062502 (2006).
- [Bea08] H. Bea, M. Bibes, F. Ott, B. Dupe, X.-H. Zhu, S. Petit, S. Fusil, C. Deranlot, K. Bouzehouane und A. Barthelemy, Phys. Rev. Lett. **100**, 017204 (2008).
- [Bec07] P.S. Bechthold, *X-Ray Absorption Spectroscopy*, Ferienkurs des Instituts für Festkörperforschung, Bd. 38, Forschungszentrum Jülich GmbH, 2007.
- [Bed84] J. G. Bednorz und K. A. Müller, Phys. Rev. Lett. **52**, 2289 (1984).
- [Bel93] D.V. Belov, G.P. Vorob'ev, A.M. Kadomtseva, Yu. F. Popov, und A.K. Zvezdin, JETP Lett. **58**, 579 (1993).
- [Ber04] F. Bert, V. Dupuis, E. Vincent, J. Hammann und J.-P. Bouchaud, Phys. Rev. Lett. **92**, 167203 (2004).
- [Bin74] K. Binder und P. C. Hohenberg, Phys. Rev. B **9**, 2194 (1974).

- [Bin84] K. Binder und D. P. Landau, Phys. Rev. Lett. **52**, 318 (1984).
- [Bin86] G. Binnig, C. F. Quate und Ch. Gerber, Phys. Rev. Lett. **56**, 930 (1986).
- [Bin87] K. Binder, Ferroelectrics **73**, 43 (1987).
- [Bin01a] Ch. Binek, A. Hochstrat und W. Kleemann, J. Magn. Magn. Mater. **234**, 353 (2001).
- [Bin01b] Ch. Binek, B. Kagerer, S. Kainz und W. Kleemann, J. Magn. Magn. Mater. **226-230**, 1814 (2001).
- [Bin04] C. Binek, Phys. Rev. B **70**, 014421 (2004).
- [Bin05a] C. Binek und B. Doudin, J. Phys.: Condens. Matter **17**, L39 (2005).
- [Bin05b] Ch. Binek, A. Hochstrat, X. Chen, P. Borisov, W. Kleemann und B. Doudin, J. Appl. Phys. **97**, 10C514 (2005).
- [Bla00] W.C. Black, Jr. und B. Das, J. Appl. Phys. **87**, 6674–6679 (2000).
- [Bor04] P. Borisov, *Elektrische Kontrolle des Exchange Bias in magnetoelektrisch-ferromagnetischen Heteroschichten*, Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen, 2004.
- [Bor05] P. Borisov, A. Hochstrat, Ch. Binek, X. Chen und W. Kleemann, Phys. Rev. Lett. **94**, 117203 (2005).
- [Bor06] P. Borisov, A. Hochstrat, X. Chen und W. Kleemann, Phase Trans. **79**, 1123 (2006).
- [Bor07a] P. Borisov, T. Eimüller, A. Fraile-Rodríguez, A. Hochstrat, X. Chen und W. Kleemann, J. Magn. Magn. Mater. **310**, 2313 (2007).
- [Bor07b] P. Borisov, A. Hochstrat, V.V. Shvartsman und W. Kleemann, Rev. Sci. Instr. **78**, 106105 (2007).
- [Bor08a] P. Borisov, A. Hochstrat, V.V. Shvartsman, W. Kleemann, T. Eimüller und A. Fraile-Rodríguez, Ferroelectrics **370**, 147 (2008).
- [Bor08b] P. Borisov, A. Hochstrat, V.V. Shvartsman, W. Kleemann und P.M. Hauck, Integr. Ferroelectrics **99**, 69 (2008).

Literatur

- [Bou01] J.-P. Bouchaud, V. Dupuis, J. Hammann und E. Vincent, Phys. Rev. B **65**, 024439 (2001).
- [Bra93] S. T. Bramwell und P. C. W. Holdsworth, J. Appl. Phys. **73**, 6096 (1993).
- [Bro69] C. A. Brown, *Magneto-electric domains in single crystal chromium oxide*, Doktorarbeit, Imperial College, London UK, 1969.
- [Bro98] P. J. Brown, J. B. Forsyth und F. Tasset, J. Phys.: Condens. Matter **10**, 663 (1998).
- [Bro02] P. J. Brown, J. B. Forsyth, E. Lelievre-Berna und F. Tasset, J. Phys.: Cond. Matt. **14**, 1957 (2002).
- [Bru08] S. Bruck, G. Schütz, E. Goering, X. Ji und K. M. Krishnan, Phys. Rev. Lett. **101**, 126402 (2008).
- [Bul02] H. A. Bullen und S. J. Garrett, Chem. Mater. **14**, 243 (2002).
- [Car92] M. J. Carey und A. E. Berkowitz, Appl. Phys. Lett. **60**, 3060 (1992).
- [Cas94] J. P. Castera, *Magneto-optical Devices*, Encyclopedia of Applied Physics (G.L. Trigg, ed.), Bd. 9, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1994.
- [Cha77] B.L. Chamberland, Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. **7**, 1 (1977).
- [Cha00a] S. A. Chambers, Surf. Sci. Rep. **39**, 105 (2000).
- [Cha00b] S. A. Chambers, Y. Liang und Y. Gao, Phys. Rev. B **61**, 13223 (2000).
- [Che97] J. G. Chen, Surf. Sci. Rep. **30**, 1 (1997).
- [Che02a] R. Cheng, C. N. Borca, N. Pilet, B. Xu, L. Yuan, B. Doudin, S. H. Liou und P. A. Dowben, Appl. Phys. Lett. **81**, 2109 (2002).
- [Che02b] R. Cheng, T. Komesu, H.-K. Jeong, L. Yuan, S.-H. Liou, B. Doudin, P.A. Dowben und Ya.B. Losovyj, Phys. Lett. A **302**, 21 (2002).
- [Che06] X. Chen, A. Hochstrat, P. Borisov und W. Kleemann, Appl. Phys. Lett. **89**, 202508 (2006).

- [Cho97] G. Choe und S. Gupta, Appl. Phys. Lett. **70**, 1766 (1997).
- [Chr94] D. B. Chrisey und G.K. Hubler (eds.), *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994.
- [Coe98] J. M. D. Coey, A. E. Berkowitz, Ll. Balcells, F. F. Putris und A. Barry, Phys. Rev. Lett. **80**, 3815 (1998).
- [Coe02] J. M. D. Coey und M. Venkatesan, J. Appl. Phys. **91**, 8345 (2002).
- [Cor65] L. M. Corliss, J. M. Hastings, R. Nathans und G. Shirane, J. Appl. Phys. **36**, 1099 (1965).
- [Cox92] P.A. Cox, *Transition Metal Oxides*, Clarendon Press, Oxford, 1992.
- [Cza06] M. Czapkiewicz, S. van Dijken, T. Stobiecki, R. Rak, M. Zoladz und P. Mietniewski, phys. stat. sol. (c) **3**, 48 (2006).
- [Cza07] M. Czapkiewicz, T. Stobiecki, R. Rak, M. Zoladz und S. van Dijken, J. Magn. Magn. Mat. **316**, 151 (2007).
- [Cza08] M. Czapkiewicz, T. Stobiecki und S. van Dijken, Phys. Rev. B **77**, 024416 (2008).
- [Dat61] M. Date, J. Kanamori und M. Tachiki, J. Phys. Soc. Japan **16**, 2589 (1961).
- [Day57] E. S. Dayhoff, Phys. Rev. **107**, 84 (1957).
- [dG89] F. M. F. de Groot, M. Grioni, J. C. Fuggle, J. Ghijsen, G. A. Sawatzky und H. Petersen, Phys. Rev. B **40**, 5715 (1989).
- [dG90] F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, B. T. Thole und G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **41**, 928 (1990).
- [dG94] F. M. F. de Groot, Z. W. Hu, M. F. Lopez, G. Kaindl, F. Guillot und M. Tronc, J. Chem. Phys. **101**, 6570 (1994).
- [Dho05] J. Dho, M.G. Blamire und E.O. Chi, Phys. Rev. B **72**, 224421 (2005).
- [Dho06] J. Dho, X. Qi, H. Kim, J.L. MacManus-Driscoll und M.G. Blamire, Adv. Mater. **18**, 445 (2006).

Literatur

- [Dho07] J. Dho, I. Rhee, H.-C. Ri und M.G. Blamire, *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, 1892 (2007).
- [Dil91] J.F. Dillon, Jr., *Kerr Effect, magneto-optical*, Encyclopedia of Physics (R.G. Lerner und G.L. Trigg, eds.), Bd. 1, VCH Publishers, New York, 1991, p. 596.
- [dL01] O. L. de Lange und R. E. Raab, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **3**, L23 (2001).
- [Dmi00a] V. Dmitriev, *Prog. Electromag. Res.* **28**, 43 (2000).
- [Dmi00b] V. Dmitriev, *On the constitutive tensors for bianisotropic media*, International Conference on Electromagnetics of Complex Media (Lisbon, Portugal), Instituto superior tecnico, 2000.
- [Don06] S. Dong, J. Zhai, J. Li und D. Viehland, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 252904 (2006).
- [Dou99] P. Doussineau, T. de Lacerda-Arôso und A. Levelut, *Europhys. Lett.* **46**, 401 (1999).
- [Dup01] V. Dupuis, E. Vincent, J.-P. Bouchaud, J. Hammann, A. Ito und H. Aruga Katori, *Phys. Rev. B* **64**, 174204 (2001).
- [Dzy57] I.E. Dzyaloshinskii, *Sov. Phys. JETP* **5**, 1259 (1957).
- [Dzy59] I.E. Dzyaloshinskii, *Sov. Phys. JETP* **10**, 628 (1959).
- [Ebe99] H. Ebert und Ya. Perlov, *Magneto-optische Effekte (Theorie)*, Ferienkurs des Instituts für Festkörperforschung, Bd. 30, Forschungszentrum Jülich GmbH, 1999.
- [Eer06] W. Eerenstein, N.D. Mathur und J.F. Scott, *Nature* **442**, 759 (2006).
- [Eer07] W. Eerenstein, M. Wiora, J.L. Prieto, J.F. Scott und N.D. Mathur, *Nature Mater.* **6**, 348 (2007).
- [Ehr01] P. Ehrhart, *Deposition methods*, Ferienkurs des Instituts für Festkörperforschung, Bd. 32, Forschungszentrum Jülich GmbH, 2001.
- [Eim04] T. Eimüller, T. Kato, T. Mizuno, S. Tsunashima, C. Quitmann, T. Ramsvik, S. Iwata und G. Schütz, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 2310 (2004).

- [Eis98] S. Eisebitt, *Spektromikroskopie*, Ferienkurs des Instituts für Festkörperforschung, Bd. 29, Forschungszentrum Jülich GmbH, 1998.
- [Eis99] S. Eisebitt, *Zirkulardichroismus in der Rumpfaborption*, Ferienkurs des Instituts für Festkörperforschung, Bd. 30, Forschungszentrum Jülich GmbH, 1999.
- [Fen06a] C. J. Fennie und K. M. Rabe, Phys. Rev. Lett. **96**, 205505 (2006).
- [Fen06b] C. J. Fennie und K. M. Rabe, Phys. Rev. Lett. **97**, 267602 (2006).
- [Fie95] M. Fiebig, D. Fröhlich, G. Sluyterman v. L. und R. V. Pisarev, Appl. Phys. Lett. **66**, 2906 (1995).
- [Fie96a] M. Fiebig, *Nichtlineare Spektroskopie und Topographie an antiferromagnetischen Domänen*, Doktorarbeit, Universität Dortmund, 1996.
- [Fie96b] M. Fiebig, D. Fröhlich und H. J. Thiele, Phys. Rev. B **54**, R12681 (1996).
- [Fie02] M. Fiebig, Th. Lottermoser, D. Fröhlich, A. V. Goltsev und R. V. Pisarev, Nature **419**, 818 (2002).
- [Fie05] M. Fiebig, J. Phys. D: Appl. Phys. **38**, R123 (2005).
- [Fis71] D.W. Fischer, J. Phys. Chem. Solids **32**, 2455 (1971).
- [Fis79] S. Fishman und A. Aharony, J. Phys. C **12**, L729 (1979).
- [Fit07] M. R. Fitzsimmons, B. J. Kirby, S. Roy, Z.-P. Li, I. V. Roshchin, S. K. Sinha und I. K. Schuller, Phys. Rev. B **75**, 214412 (2007).
- [Fol61] V. J. Folen, G.T. Rado und E.W. Stalder, Phys. Rev. Lett. **6**, 607 (1961).
- [Fon62] S. Foner und S.-L. Hou, J. Applied Physics **33**, 1289 (1962).
- [Fon63a] S. Foner, Phys. Rev. **130**, 183 (1963).
- [Fon63b] S. Foner und M. Hanabusa, J. Appl. Phys. **34**, 1246 (1963).
- [Fry00] R. A. Fry, L. H. Bennett, E. Della Torre und R. F. C. Farrow, J. Appl. Phys. **87**, 5765 (2000).

Literatur

- [Ful08] B. Fultz und J.M. Howe, *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*, Springer, Berlin Heidelberg, 2008.
- [Gaj07] M. Gajek, M. Bibes, S. Fusil, K. Bouzehouane, J. Fontcuberta, A. Barthélémy und A. Fert, *Nature Mater.* **6**, 296 (2007).
- [Gao97a] Y. Gao und S. A. Chambers, *J. Cryst. Growth* **174**, 446 (1997).
- [Gao97b] Y. Gao, Y. J. Kim, S. Thevuthasan, S. A. Chambers und P. Lubitz, *J. Appl. Phys.* **81**, 3253 (1997).
- [Gar02] F. Garcia, J. Moritz, F. Ernult, S. Auffret, B. Rodmacq, B. Dieny, J. Carnarero, Y. Pennec, S. Pizzini und J. Vogel, *IEEE Trans. Mag.* **38**, 2730 (2002).
- [Ger97] *Chromium (III) oxide*, Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry (W. Gerhartz, ed.), 5th ed., Wiley-VCH, Weinheim, 1997.
- [Gme60] *Chrom(III)oxid*, Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie (Gmelin-Institut für anorganische Chemie und Grenzgebiete, ed.), Bd. 52, Verlag Chemie, Weinheim, 1960.
- [Gün32] A. Güntherschulze und F. Keller, *Z. f. Phys. A* **71**, 78 (1932).
- [Gon08] J. Goniakowski, F. Finocchi und C. Noguera, *Rep. Prog. Phys.* **71**, 016501 (2008).
- [Goo71] J. B. Goodenough, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **1**, 101 (1971).
- [Gor73] G. Gorodetsky, R. M. Hornreich und S. Shtrikman, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 938 (1973).
- [Gre92] S. J. Greaves, A. K. Petford-Long, Y. H. Kim, R. J. Pollard, P. J. Grundy und J. P. Jakubovics, *J. Magn. Mater.* **113**, 63 (1992).
- [Gru83] L. A. Grunes, *Phys. Rev. B* **27**, 2111 (1983).
- [Gru08] M. Gruyters und D. Schmitz, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 077205 (2008).
- [Gui77] J. C. Le Guillou und J. Zinn-Justin, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 95 (1977).
- [Gup99] A. Gupta und J. Z. Sun, *J. Magn. and Magn. Mater.* **200**, 24 (1999).

- [Han98] E. Hanamura, Y. Tanabe, T. Iizuka-Sakano und M. Muto, *J. Luminiscence* **76-77**, 28 (1998).
- [Höc90] U. T. Höchli, K. Knorr und A. Loidl, *Adv. Phys.* **39**, 405 (1990).
- [Heh08] F. W. Hehl, Y. N. Obukhov, J.-P. Rivera und H. Schmid, *Phys. Rev. A* **77**, 022106 (2008).
- [Hel02] O. Hellwig, S. Maat, J. B. Kortright und Eric E. Fullerton, *Phys. Rev. B* **65**, 144418 (2002).
- [Hen98] M. Henkel, S. Andrieu, P. Bauer und M. Piecuch, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4783 (1998).
- [Hil00] N. A. Hill, *J. Phys. Chem. B* **104**, 6694 (2000).
- [Hoc02] A. Hochstrat, Ch. Binek und W. Kleemann, *Phys. Rev. B* **66**, 092409 (2002).
- [Hoc04a] A. Hochstrat, C. Binek, X. Chen und W. Kleemann, *J. Magn. Magn. Mater.* **272-276**, 325 (2004).
- [Hoc04b] A. Hochstrat und X. Chen, private Mitteilung, Universität Duisburg-Essen, 2004.
- [Hoc06] A. Hochstrat, X. Chen, P. Borisov und W. Kleemann, *Magnetoresistive element in particular memory element or logic element and method for writing information to such an element*, Internat. Pat. Appl. No.: PCT/EP2006/002892 (Pub. No.: WO/2006/103065 A1; Pub. Date 05.10.2006); US Pat. Appl. No.: 11/909854 (Pub. No.: 2009/0067224 A1; Pub. Date 12.03.2009), 2006.
- [Hoc07] A. Hochstrat, *Extrinsische Kontrolle des Exchange Bias in Metall-Isolator Heteroschichtstrukturen*, Doktorarbeit, Universität Duisburg-Essen, 2007.
- [Hor67] R. Hornreich und S. Shtrikman, *Phys. Rev.* **161**, 506 (1967).
- [Hor07] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero und A. M. Baro, *Rev. Sci. Instr.* **78**, 013705 (2007).
- [Hou65] S. L. Hou und N. Bloembergen, *Phys. Rev.* **138**, A1218 (1965).
- [Hua78] F. S. Huang, L. H. Bieman, A. M. de Graaf und H. R. Rechenberg, *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **11**, L271 (1978).

Literatur

- [Hub63] J. Hubbard, Proc. R. Soc. London Ser. A **276**, 238 (1963).
- [Hub64a] J. Hubbard, Proc. R. Soc. London Ser. A **277**, 237 (1964).
- [Hub64b] J. Hubbard, Proc. R. Soc. London Ser. A **281**, 401 (1964).
- [Hur04] N. Hur, S.Park, P.A.Sharma, J.S.Ahn und S-W.Cheong, Nature **429**, 392 (2004).
- [Imr75] Y. Imry und S.K. Ma, Phys. Rev. Lett. **35**, 1399 (1975).
- [Ish79] S. Ishibashi, T. Namikawa und M. Satou, Mater. Res. Bull. **14**, 51 (1979).
- [Jen99] D. R. Jennison, C. Verdozzi, P. A. Schultz und M. P. Sears, Phys. Rev. B **59**, R15605 (1999).
- [Ji07] X. Ji, A. B. Pakhomov und K. M. Krishnan, J. Appl. Phys. **101**, 09E507 (2007).
- [Jön04] P. E. Jönsson, Adv. Chem. Phys. **128**, 191 (2004).
- [Jul75] M. Jullière, Phys. Lett. **54A**, 225 (1975).
- [Kag00] B. Kagerer, Ch. Binek und W. Kleemann, J. Magn. Magn. Mater. **217**, 139 (2000).
- [Kas98] M. Kaselow, *Aufbau einer UHV-Präparationskammer für metallische Vielfachschichten und deren strukturelle und magnetische Charakterisierung*, Diplomarbeit, Gerhard-Mercator-Universität Duisburg, 1998.
- [Kat01] T. Katsufuji und H. Takagi, Phys. Rev. B **64**, 054415 (2001).
- [Kha01] A.A. Khalfina und M. A. Shamsutdinov, Phys. Met. Metall. **92**, 28 (2001).
- [Kim93a] W.S. Kim, *Spektroskopische und Mikroskopische Untersuchungen an dünnen Schichten von MnBi(Al, Si) mit Hilfe des magneto-optischen Kerr-Effektes*, Diplomarbeit, Gerhard-Mercator-Universität Duisburg, 1993.
- [Kim93b] W.S. Kim, M. Aderholz und W. Kleemann, Meas. Sci. Technol. **4**, 1275 (1993).
- [Kim06] K. Kim und J. Lee, J. Appl. Phys. **100**, 051604 (2006).

- [Kit66] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 3rd ed., Wiley, New York, 1966.
- [Kit94] E. Kita, *Ferroelectrics* **162**, 397 (1994).
- [Kiw99a] M. Kiwi, J. Mejía-López, R. D. Portugal und R. Ramírez, *Europhys. Lett.* **48**, 573 (1999).
- [Kiw99b] M. Kiwi, J. Mejía-López, R. D. Portugal und R. Ramírez, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3995 (1999).
- [Kle08] W. Kleemann, V. V. Shvartsman, S. Bedanta, P. Borisov, A. Tkach und P. M. Vilarinho, *J. Phys.: Cond. Matter* **20**, 434216 (2008).
- [Käm87] K. P. Kämper, W. Schmitt, G. Güntherodt, R. J. Gambino und R. Ruf, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2788 (1987).
- [Kne05] J. W. Knepper und F. Y. Yang, *Phys. Rev. B* **71**, 224403 (2005).
- [Kri86] B. B. Krichevtsov, V. V. Pavlov und R. V. Pisarev, *JETP Lett.* **44**, 607 (1986).
- [Kri88] B. B. Krichevtsov, V. V. Pavlov und R. V. Pisarev, *JETP Lett.* **67**, 378 (1988).
- [Kri90] O. L. Krivanek und J. H. Paterson, *Ultramicroscopy* **32**, 313 (1990).
- [Kri93] B. B. Krichevtsov, V. V. Pavlov, R. V. Pisarev und V. N. Gridnev, *J. Phys.: Cond. Matt.* **5**, 8233 (1993).
- [Kri96] B. B. Krichevtsov, V. V. Pavlov, R. V. Pisarev und V. N. Gridnev, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4628 (1996).
- [Kuc02] W. Kuch, *Abbildende magnetische Mikrospektroskopie*, Habilitationsschrift, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2002.
- [Kuc04] W. Kuch, *Physica Scripta* **T109**, 89 (2004).
- [Lag07] V. V. Laguta, I. V. Kondakova, I. P. Bykov, M. D. Glinchuk, A. Tkach, P. M. Vilarinho und L. Jastrabik, *Phys. Rev. B* **76**, 054104 (2007).
- [Lan37] L.D. Landau, *Phys. Zs. Soviet Union* **11**, 545 (1937).

Literatur

- [Lan80] L.D. Landau und E. M. Lifschitz, *Lehrbuch der theoretischen Physik: Elektrodynamik der Kontinua*, Bd. VIII, Akademie-Verlag, Berlin, 1980.
- [Lan82] L.D. Landau und E. M. Lifschitz, *Teoretitscheskaja fizika: Elektrodinamika sploschnyh sred* [in Russisch], Bd. VIII, Nauka, Moskau, 1982.
- [Lan90] D. P. Landau und K. Binder, Phys. Rev. B **41**, 4633 (1990).
- [Lau06] V. Laukhin, V. Skumryev, X. Marti, D. Hrabovsky, F. Sanchez, M.V. Garcia-Cuenca, C. Ferrater, M. Varela, U. Lüders, J.F. Bobo und J. Fontcuberta, Phys. Rev. Lett. **97**, 227201 (2006).
- [Lau07] V. Laukhin, X. Marti, V. Skumryev, D. Hrabovsky, F. Sanchez, M.V. Garcia-Cuenca, C. Ferrater, M. Varela, U. Lüders, J.F. Bobo und J. Fontcuberta, Phil. Mag. Lett. **87**, 183 (2007).
- [Lea82] R. D. Leapman, L. A. Grunes und P. L. Fejes, Phys. Rev. B **26**, 614 (1982).
- [Led93] D. Lederman, C.A. Ramos, V. Jaccarino und J.L. Cardy, Phys. Rev. B **48**, 8365 (1993).
- [Led97] D. Lederman, J. Nogués und Ivan K. Schuller, Phys. Rev. B **56**, 2332 (1997).
- [Lee91] G. Lee und S.-J. Oh, Phys. Rev. B **43**, 14674 (1991).
- [Lei00] C. Leighton, J. Nogués, B. J. Jönsson-Åkerman und I. K. Schuller, Phys. Rev. Lett. **84**, 3466 (2000).
- [Lei02] C. Leighton, M. R. Fitzsimmons, A. Hoffmann, J. Dura, C. F. Majkrzak, M. S. Lund und Ivan K. Schuller, Phys. Rev. B **65**, 064403 (2002).
- [Leo07] T. Leo, Ch. Kaiser, H. Yang, S. S. P. Parkin, M. Sperlich, G. Güntherodt und D. J. Smith, Appl. Phys. Lett. **91**, 252506 (2007).
- [Lev06] I. Levin, J. Li, J. Slutsker und A. L. Roytburd, Adv. Mater. **18**, 2044 (2006).
- [Lew66] G.K. Lewis und H.G. Drickamer, J. Chem. Phys. **45**, 224 (1966).

- [Lew97] S. P. Lewis, P. B. Allen und T. Sasaki, Phys. Rev. B **55**, 10253 (1997).
- [Li56] Y.-Y. Li, Phys. Rev. **101**, 1450 (1956).
- [Lim09] S.-H. Lim, M. Murakami, S.E. Lofland, A.J. Zambano, L.G. Salamanca-Riba und I. Takeuchi, J. Magn. Magn. Mater. **321**, 1955 (2009).
- [Lin91] C.-J. Lin, G.L. Gorman, C.H. Lee, R.F.C. Farrow, E.E. Marinero, H.V. Do, H. Notarys und C.J. Chien, J. Magn. Magn. Mater. **93**, 194 (1991).
- [Lis05] A. Lisfi, C.M. Williams, A. Johnson, L. T. Nguyen, J. C. Lodder, H. Corcoran, P. Chang und W. Morgan, J. Phys.- Cond. Matter **17**, 1399 (2005).
- [Lot04] T. Lottermoser, T.Lonkai, U.Amann, D. Hohlwein, J. Ihringer und M. Fiebig, Nature **430**, 541 (2004).
- [Maa01] S. Maat, K. Takano, S. S. P. Parkin und E. E. Fullerton, Phys. Rev. Lett. **87**, 087202 (2001).
- [Maf06] T.M. Maffitt, J.K. DeBrosse, J.A. Gabric, E.T. Gow, M.C. Lamorey, J.S. Parenteau, D.R. Willmott, M.A. Wood und W.J. Gallagher, IBM J. Res. & Dev **50**, 25 (2006).
- [Mal87] A. P. Malozemoff, Phys. Rev. B **35**, 3679 (1987).
- [Mal88] A. P. Malozemoff, J. Appl. Phys. **63**, 3874 (1988).
- [Mal07] G. Malinowski, S. van Dijken, M. Czapkiewicz und T. Stobiecki, Appl. Phys. Lett. **90**, 082501 (2007).
- [Man25] L. Mandelstam und I. Tamm, Math. Ann. **95**, 154 (1925).
- [Mar66] T. Martin und J. Anderson, IEEE Trans. Magn. **2**, 446 (1966).
- [Mar94] M. Marinelli, F. Mercuri, U. Zammit, R. Pizzoferrato, F. Scudieri und D. Dadarlat, Phys. Rev. B **49**, 4356 (1994).
- [Mar06a] X. Marti, F. Sanchez, J. Fontcuberta, M.V. Garcia-Cuenca, C. Ferrater und M. Varela, J. Appl. Phys. **99**, 08P302 (2006).

Literatur

- [Mar06b] X. Marti, F. Sanchez, D. Hrabovsky, L. Fabrega, A. Ruyter, J. Fontcuberta, V. Laukhin, V. Skumryev, M.V. Garcia-Cuenca, C. Ferrater, M. Varela, A. Villa, U. Lüders und J.F. Bobo, Appl. Phys. Lett. **89**, 032510 (2006).
- [Mar07] L.W. Martin, Y.-H. Chu, Q. Zhan, R. Ramesh, S.-J. Han, S.X. Wang, M. Warusawithana und D.G. Schlom, Appl. Phys. Lett. **91**, 172513 (2007).
- [Mau87] D. Mauri, H. C. Siegmann, P. S. Bagus und E. Kay, J. Appl. Phys. **62**, 3047 (1987).
- [McE94] M. McElfresh, *Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements. Featuring Quantum Design's Magnetic Property Measurement System*, Quantum Design Inc., San Diego, USA, 1994.
- [Mei56] W. H. Meiklejohn und C. P. Bean, Phys. Rev. Lett. **102**, 1413 (1956).
- [Mei57] W. H. Meiklejohn und C. P. Bean, Phys. Rev. **105**, 904 (1957).
- [Mei62] W. H. Meiklejohn, J. Appl. Phys. **33**, 1328 (1962).
- [Mey89] E. Meyer, H. Heinzelmann, P. Grütter, T. Jung, H.-R. Hidber, H. Rudin und H.-J. Güntherodt, Thin Solid Films **181**, 527 (1989).
- [Mey96] E. Meyer und H. Heinzelmann, *Scanning Force Microscopy, Scanning Tunneling Microscopy II*, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin, 1996.
- [Mil00] P. Miltényi, M. Gierlings, J. Keller, B. Beschoten, G. Güntherodt, U. Nowak und K. D. Usadel, Phys. Rev. Lett. **84**, 4224 (2000).
- [Mül79] K. A. Müller und H. Burkard, Phys. Rev. B **19**, 3593 (1979).
- [ML02] J. Mejía-López, R. Ramírez und M. Kiwi, J. Magn. Magn. Mater. **241**, 364 (2002).
- [ML03] J. Mejía-López, D. Altbir und I. K. Schuller, Appl. Phys. Lett. **83**, 332 (2003).
- [Mon02] S. Monso, B. Rodmacq, S. Auffret, G. Casali, F. Fettar, B. Gilles, B. Dieny und P. Boyer, Appl. Phys. Lett. **80**, 4157 (2002).
- [Mor05] J. Moritz, S. van Dijken und J.M.D. Coey, Eur. Phys. J. B **45**, 191 (2005).

- [Mor06] J. Moritz, C.Ó. Coileáin, G. Feng, K. Nakajima, S. van Dijken und J.M.D. Coey, *J. Magn. Magn. Mater.* **296**, 118 (2006).
- [Mor09] R. Morales, Z.-P. Li, J. Olamit, K. Liu, J. M. Alameda und I. K. Schuller, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 097201 (2009).
- [Mot49] N. F. Mott, *Proc. Phys. Soc. London Sect. A* **62**, 416 (1949).
- [Mot74] N.F. Mott, *Metal-Insulator Transitions*, Taylor and Francis, London, 1974.
- [Mot79] N.F. Mott und E. A. Davis, *Electron Processes in non-crystalline solids*, 2nd ed., Oxford University Press, Oxford, 1979.
- [Mur05] M. Murakami, K.-S. Chang, M.A. Aronova, C.-L. Lin, M. H. Yu, J. H. Simpers, M. Wuttig, I. Takeuchi, C. Gao, B. Hu, S.E. Lofland, L. A. Knauss und L. A. Bendersky, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 112901 (2005).
- [Mye99] E. B. Myers, D. C. Ralph, J. A. Katine, R. N. Louie und R. A. Buhrman, *Science* **285**, 867 (1999).
- [Nan94] C.-W. Nan, *Phys. Rev. B* **56**, 6082 (1994).
- [Nan08] C.-W. Nan, M.I. Bichurin, S. Dong, D. Viehland und G. Srinivasan, *J. Appl. Phys.* **103**, 031101 (2008).
- [Ned85] P. Q. J. Nederpel und J. W. D. Martens, *Rev. Sci. Instr.* **56**, 687 (1985).
- [Nog96] J. Nogués, D. Lederman, T. J. Moran und Ivan K. Schuller, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4624 (1996).
- [Nog99a] J. Nogués, T. J. Moran, D. Lederman, Ivan K. Schuller und K. V. Rao, *Phys. Rev. B* **59**, 6984 (1999).
- [Nog99b] J. Nogués und I.K. Schuller, *J. Magn. Magn. Mater.* **192**, 203 (1999).
- [Now02] U. Nowak, K. D. Usadel, J. Keller, P. Miltényi, B. Beschoten und G. Güntherodt, *Phys. Rev. B* **66**, 014430 (2002).
- [O'D66] T. H. O'Dell, *Phil. Mag.* **13**, 921 (1966).
- [O'D70] T.H. O'Dell, *The electrodynamics of Magneto-Electric Media*, North-Holland, Amsterdam, 1970.

Literatur

- [Ohl03] H. Ohldag, A. Scholl, F. Nolting, E. Arenholz, S. Maat, A. T. Young, M. Carey und J. Stöhr, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 017203 (2003).
- [Ohl06] H. Ohldag, H. Shi, E. Arenholz, J. Stöhr und D. Lederman, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 027203 (2006).
- [Ohr99] M. Ohring, *Material science of thin films*, Academic Press, San Diego, 1999.
- [Our03] K. Oura, V.G. Lifshits, A.A. Saranin, A.V. Zotov und M. Katayama, *Surface Science: An Introduction*, Springer-Verlag GmbH, Heidelberg, 2003.
- [Pea88] D. H. Pearson, B. Fultz und C. C. Ahn, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1405 (1988).
- [Pis91] R. V. Pisarev, B. B. Krichevtsov und V. V. Pavlov, *Phase Trans.* **37**, 63 (1991).
- [Pop92] Yu. F. Popov, Z.A. Kazei und A.M. Kadomtseva, *JETP Lett.* **55**, 234 (1992).
- [Pos62] E.J. Post, *Formal structure of electromagnetics*, North-Holland, Amsterdam, 1962.
- [Pri98] G. A. Prinz, *Science* **282**, 1660 (1998).
- [Qua99] Quantum Design, San Diego, USA, *MPMS MultiVu Application User's Manual*, 1999.
- [Qua01] Quantum Design, San Diego, USA, *Verifying Absolute Sensitivity in the MPMS*, 2001.
- [Rad61] G. T. Rado, *Phys. Rev. Lett.* **6**, 609 (1961).
- [Rad62] G. T. Rado, *Phys. Rev.* **128**, 2546 (1962).
- [Rad03] F. Radu, M. Etzkorn, R. Siebrecht, T. Schmitte, K. Westerholt und H. Zabel, *Phys. Rev. B* **67**, 134409 (2003).
- [Ram07] R. Ramesh und N.A. Spaldin, *Nature Mater.* **6**, 21 (2007).
- [Ram08] R. Ramesh, persönliche Mitteilung, 2008.
- [Ren05] S. Q. Ren, L.Q. Wenig, S.-H. Song, F. Li, J.G. Wan und M. Zeng, *J. Mat. Sci.* **40**, 4375 (2005).

- [Riv94] J.-P. Rivera, *Ferroelectrics* **161**, 165 (1994).
- [Rom05a] F. Romanens, S. Pizzini, J. Sort, F. Garcia, J. Camarero, F. Yokaichiya, Y. Pennec, J. Vogel und B. Dieny, *Eur. Phys. J. B* **45**, 185 (2005).
- [Rom05b] F. Romanens, S. Pizzini, F. Yokaichiya, M. Bonfim, Y. Pennec, J. Camarero, J. Vogel, J. Sort, F. Garcia, B. Rodmacq und B. Dieny, *Phys. Rev. B* **72**, 134410 (2005).
- [Roy63] E. B. Royce und N. Bloembergen, *Phys. Rev.* **131**, 1912 (1963).
- [Sah07] S. Sahoo, S. Polisetty, C.-G. Duan, S. S. Jasval, E.Y. Tsymlal und C. Binek, *Phys. Rev. B* **76**, 092108 (2007).
- [Sch94] H. Schmid, *Ferroelectrics* **161**, 1 (1994).
- [Sch96] H. Schuler, G. Weissman, C. Renner, S. Six, S. Klimm, F. Simmet und S. Horn, *Mater. Res. Soc. Proc.* **401**, 61 (1996).
- [Sch97] H. Schuler, S. Klimm, G. Weissman, C. Renner und S. Horn, *Thin Sol. Films* **299**, 119 (1997).
- [Sch98] M. M. Schwickert, G. Y. Guo, M. A. Tomaz, W. L. O'Brien und G. R. Harp, *Phys. Rev. B* **58**, R4289 (1998).
- [Sch02] C.M. Schneider und G. Schönhense, *Rep. Prog. Phys.* **65**, R1785 (2002).
- [Sch05] G. Scholten, K. D. Usadel und U. Nowak, *Phys Rev B* **71**, 064413 (2005).
- [Sco07] J.F. Scott, *Nature Mater.* **6**, 256 (2007).
- [Sha77] Y. Shapira und C. C. Becerra, *Phys. Rev. B* **16**, 4920 (1977).
- [Sha06] R. Shan, T. R. Gao, S. M. Zhou, X. S. Wu, Yi-Kun Fang und Bao-Shan Han, *J. Appl. Phys.* **99**, 063907 (2006).
- [She04] J. Shen, Z. Gai und J. Kirschner, *Surf. Sci. Rep.* **52**, 163 (2004).
- [Shi93] S. Shiomi, T. Nishimura, T. Kobayashi und M. Masuda, *Jap. J. Appl. Phys.* **32**, L495 (1993).
- [Shi09] S. Shi, A. L. Wysocki und K. D. Belashchenko, *Phys. Rev. B* **79**, 104404 (2009).

Literatur

- [Sht63] S. Shtrikman und D. Treves, Phys. Rev. **130**, 986 (1963).
- [Shv08a] V. V. Shvartsman, S. Bedanta, P. Borisov, W. Kleemann, A. Tkach und P. M. Vilarinho, Phys. Rev. Lett. **101**, 165704 (2008).
- [Shv08b] V.V. Shvartsman, private Mitteilung, Universität Duisburg-Essen, 2008.
- [Sih08] A. Sihvola und I. V. Lindell, Ann. Phys. **17**, 787 (2008).
- [Siu02] I. L. Siu, W. F. Egelhoff, Jr., D. X. Yang und H. D. Chopra, J. Appl. Phys. **92**, 5409 (2002).
- [Slu06] J. Slutsker, I. Levin, J. Li, A. Artemev und A. L. Roytburd, Phys. Rev. B **73**, 184127 (2006).
- [Sok03] A. Sokolov, C.-S. Yang, E. Ovtchenkov, L. Yuan, S.-H. Liou und B. Doudin, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **746**, 139 (2003).
- [Son08] Y. Song, A.L. Schmitt und S. Jin, Nano Lett. **8**, 2356 (2008).
- [Sou98] R. J. Soulen, Jr., J. M. Byers, M. S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S. F. Cheng, P. R. Broussard, C. T. Tanaka, J. Nowak, J. S. Moodera, A. Barry und J. M. D. Coey, Science **282**, 85 (1998).
- [Spa84] T. G. Sparrow, B. G. Williams, C. N. R. Rao und J. M. Thomas, Chem. Phys. Lett. **108**, 547 (1984).
- [Spa05] N. A. Spaldin und M. Fiebig, Science **309**, 391 (2005).
- [Stö98] J. Stöhr und R. Nakajima, IBM J. Res. Develop. **42**, 73 (1998).
- [Stö03] J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*, Springer-Verlag GmbH, Heidelberg, 2003.
- [Sti97] A. Stierle und H. Zabel, Europhys. Lett. **37**, 365 (1997).
- [Sti99a] M. D. Stiles und R. D. McMichael, Phys. Rev. B **59**, 3722 (1999).
- [Sti99b] M. D. Stiles und R. D. McMichael, Phys. Rev. B **60**, 12950 (1999).
- [Sti01] M. D. Stiles und R. D. McMichael, Phys. Rev. B **63**, 064405 (2001).
- [Szo07] K. Szot, unveröffentlicht, FZ Jülich, 2007.

- [Tan09] Z. Tan, J. Slutsker und A. L. Roytburd, *J. Appl. Phys.* **105**, 061615 (2009).
- [Tka05a] A Tkach, P. M. Vilarinho und A.L. Kholkin, *Acta Mater.* **53**, 5061 (2005).
- [Tka05b] A Tkach, P.M. Vilarinho und A.L. Kholkin, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 172902 (2005).
- [Tka06] A. Tkach, P. M. Vilarinho und A.L. Kholkin, *Acta Mater.* **54**, 5385 (2006).
- [Tol94] P. Tolédano, *Ferroelectrics* **161**, 257 (1994).
- [Tsu77] K. Tsutsumi, O. Aita und K. Ichikawa, *Phys. Rev. B* **15**, 4638 (1977).
- [Tsu00] N. Tsuda, K. Nasu, A. Fujimori und K. Siratori, *Electronic Conduction in Oxides*, 2nd, rev. and enlarged ed., Springer, Berlin, 2000.
- [Tsy06] E. Y. Tsymbal und H. Kohlstedt, *Science* **313**, 181 (2006).
- [Tur06] T. Turi, *Ferromagnetische Nanopartikel in antiferromagnetischer Umgebung*, Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen, 2006.
- [vdZ00] P. J. van der Zaag, Y. Ijiri, J. A. Borchers, L. F. Feiner, R. M. Wolf, J. M. Gaines, R. W. Erwin und M. A. Verheijen, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 6102 (2000).
- [Ver47] E.J. Verwey, P.W. Haaymann und F.C. Romeijn, *J. Chem. Phys.* **15**, 181 (1947).
- [Wan03] J. Wang, J.B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S.B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D.G. Schlom, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin, K.M. Rabe, M. Wuttig und R. Ramesh, *Science* **299**, 1719 (2003).
- [Wan07] X. Wang und E. Pan, *Phys. Rev. B* **76**, 214107 (2007).
- [Wan09] K. F. Wang, J. M. Liu und Z. F. Ren, *Adv. Phys.* **58**, 321 (2009).
- [Wen04] H. Wende, *Rep. Progr. Phys.* **67**, 2105 (2004).
- [Wig32] E.P. Wigner, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl.*, 346 (1932).

Literatur

- [Wol01] S. A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daughton, S. von Molnár, M.L. Roukes, A.Y. Chtchelkanova und D.M. Treger, *Science* **294**, 1488 (2001).
- [Xin04] Y. T. Xing, A. Eljaouhari, I. Barb, R. Gerritsma, R. J. C. Spreeuw und J. B. Goedkoop, *Phys. Status Solidi C* **1**, 3702 (2004).
- [Yac77] R.D. Yacovitch und Y. Shapira, *Physica B+C* **86-88**, 1126 (1977).
- [Yan07] F. Yang, M.H. Tang, Z. Ye, Y.C. Zhou, X.J. Zheng, J.X. Tang, J.J. Zhang und J. He, *J. Appl. Phys.* **102**, 044504 (2007).
- [Zaa85] J. Zaanen, G. A. Sawatzky und J. W. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 418 (1985).
- [Zav05] F. Zavaliche, H. Zheng, L. Mohaddes-Ardabili, S. Y. Yang, Q. Zhan, P. Shafer, E. Reilly, P. Chopdekar, Y. Jia, P. Wright, D. G. Schlom, Y. Suzuki und R. Ramesh, *Nano Lett.* **5**, 1793 (2005).
- [Zav07] F. Zavaliche, T. Zhao, H. Zheng, F. Straub, M. P. Cruz, P.-L. Yang, D. Hao und R. Ramesh, *Nano Lett.* **7**, 1586 (2007).
- [Zep89] W. B. Zeper, F. J. A. M. Greidanus, P. F. Carcia und C. R. Fincher, *J. Appl. Phys.* **65**, 4971–4975 (1989).
- [Zha97] L. Zhang, M. Kuhn und U. Diebold, *Surf. Sci.* **375**, 1 (1997).
- [Zha07] T. Zhao, A. Scholl, F. Zavaliche, H. Zheng, M. Barry, A. Doran, K. Lee und M.P. Cruz, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 123104 (2007).
- [Zha08] J. X. Zhang, J.Y. Dai, C.K. Chow, C.L. Sun, V.C. Lo und H.L.W. Chan, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 022901 (2008).
- [Zhe04a] H. Zheng, J. Wang, S.E. Lofland, Z. Ma, L. Mohaddes-Ardabili, T. Zhao, L. Salamanca-Riba, S.R. Shinde, S.B. Ogale, F. Bai, D. Viehland, Y. Jia, D.G. Schlom, M. Wuttig, A. Roytburd und R. Ramesh, *Science* **303**, 661 (2004).
- [Zhe04b] H. Zheng, J. Wang, L. Mohaddes-Ardabili, M. Wuttig, L. Salamanca-Riba, D.G. Schlom und R. Ramesh, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 2035 (2004).
- [Zhe06] H. Zheng, F. Straub, Q. Zhan, P.-L. Yang, W.-K. Hsieh, F. Zavaliche, Y.-H. Chu, U. Dahmen und R. Ramesh, *Adv. Mater.* **18**, 2747 (2006).

Danksagung

Ausdrücklich möchte ich mich bei Herrn Prof. Wolfgang Kleemann für seine Betreuung, Förderung und Begleitung dieser Arbeit bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Andreas Hochstrat für die konstruktive Zusammenarbeit, für zahllose Diskussionen und Denkanstöße.

Sehr zu Dank bin ich Herrn Dipl.-Ing. Manfred Aderholz für die technische Unterstützung der Experimente und seine immer guten Ratschläge verpflichtet.

Besonders möchte ich mich auch bei Herrn Dr. Vladimir Shvartsman für die Durchführung der AFM Messungen, aber vor allem für die intensive Zusammenarbeit und für die wertvollen Diskussionen bedanken.

Meinen weiteren Dank möchte ich Herrn Dr. Xi Chen für seine Mithilfe und für die zahlreichen Diskussionen aussprechen.

Bedanken möchte ich mich außerdem bei Herrn Dr. Thomas Eimüller von der Fachhochschule Kempten und Frau Dr. Arantxa Fraile Rodríguez vom Paul-Scherrer-Institut, Villigen, für die Durchführung der X-PEEM-Messungen an der Surface/Interface Microscopy Beamline (SIM) der Swiss Light Source (SLS) in Villigen, Schweiz.

Herrn Dipl.-Ing. Ulrich von Hörsten danke ich für die Durchführung der XRD-Messungen.

Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn Prof. Krzysztof Szot vom Institut für Festkörperforschung des Forschungszentrums Jülich für die Durchführung der lc-AFM-Untersuchungen.

Ich bedanke mich auch bei Herrn Dr. Alexander Tkach von der Universität Aveiro, Portugal, und bei Frau Dr. Ashna Bajpai vom Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung, Dresden, die mir die SMnT-Keramik bzw. die CrO₂-Proben zur Verfügung stellten.

Für die kollegiale Zusammenarbeit und gute Gruppenatmosphäre bedanke ich mich auch bei allen anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Kleemann, Herrn Dr. Theo Kleinfeld, Herrn Helmut Junge, Herrn Dr. Subhankar Be-

danta, Herrn Felix Bensel, Frau Jutta Hoffmann, Frau Ulrike Labudda, Frau Beate Trispel, Herrn Thomas Lensing und bei den ehemaligen Diplomanden Tiberius Turi und Jan Rhensius.

Auch sei der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) gedankt, die mir im Rahmen des Graduiertenkollegs 277 „Struktur und Dynamik heterogener Systeme“ und des Sonderforschungsbereichs 491 „Magnetische Heteroschichten: Spinstruktur und Spintransport“ wertvolle finanzielle Unterstützung zuteil werden ließ.

Nicht zuletzt möchte ich meinen Eltern danken, die es mir überhaupt ermöglicht haben, diesen Weg zu gehen.

Ebenso großer Dank gilt meinen Freunden Hartwig und Anja, sowie Anna, die mich stets wunderbar unterstützt haben.

Veröffentlichungen

1. A. Hochstrat, X. Chen, P. Borisov, W. Kleemann
Magnetoresistive element in particular memory element or logic element and method for writing information to such an element
Internat. Pat. Appl. No.: PCT/EP2006/002892 (Pub. No.: WO/2006/103065 A1; Pub. Date 05.10.2006); US Pat. Appl. No.: 11/909854 (Pub. No.: 2009/0067224 A1; Pub. Date 12.03.2009)
2. X. Chen, A. Hochstrat, P. Borisov, W. Kleemann
Magnetoelectric exchange bias systems in spintronics
Appl. Phys. Lett. **89**, 202508 (2006)
3. P. Borisov, A. Hochstrat, X.Chen, W. Kleemann
Multiferroically composed exchange bias systems
Phase Trans. **79**, 1123 (2006)
4. P. Borisov, T. Eimüller, A. Fraile-Rodríguez, A. Hochstrat, X.Chen, W. Kleemann
Application of the magnetoelectric effect to exchange bias
J. Magn. Magn. Mater. **310**, 2313 (2007)
5. P. Borisov, A. Hochstrat, V.V. Shvartsman, W. Kleemann
Superconducting quantum interference device setup for magnetoelectric measurements
Rev. Sci. Instr. **78**, 106105 (2007)
6. P. Borisov, A. Hochstrat, V.V. Shvartsman, W. Kleemann, P.M. Hauck
Magnetoelectric Cr₂O₃ for spintronic applications
Integr. Ferroelectrics **99**, 69 (2008)
7. P. Borisov, A. Hochstrat, V.V. Shvartsman, W. Kleemann, T. Eimüller, A. Fraile-Rodríguez
Thin Cr₂O₃ films for magnetoelectric data storage deposited by reactive e-beam evaporation
Ferroelectrics **370**, 147 (2008)
8. V. V. Shvartsman, S. Bedanta, P. Borisov, W. Kleemann, A. Tkach, P. M. Vilarinho
(Sr,Mn)TiO₃ - a magnetoelectric multiglass
Phys. Rev. Lett. **101**, 165704 (2008)
9. W. Kleemann, V. V. Shvartsman, S. Bedanta, P. Borisov, A. Tkach, P. M. Vilarinho

- (Sr,Mn)TiO₃ - a magnetoelectrically coupled multiglass*
J. Phys.: Cond. Matter **20**, 434216 (2008)
10. W. Kleemann, P. Borisov, V. V. Shvartsman, S. Bedanta, A. Tkach, P. M. Vilarinho
Magnetoelectricity in multiferroically composed multilayers and multiglasses
J. Magn. Magn. Mater. **321**, 1785 (2009)