

Mössbauerspektroskopische  
Untersuchung von Struktur und  
Magnetismus der  
austauschgekoppelten Schichtsysteme  
Fe/FeSn<sub>2</sub> und Fe/FeSi/Si und des  
ionenimplantierten verdünnten  
magnetischen Halbleiters SiC(Fe)

Vom Fachbereich Physik der  
Universität Duisburg-Essen (Standort Duisburg)  
zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
genehmigte Dissertation

von

**Frank Stromberg**

aus

Krefeld

Referent: Prof. Dr. Werner Keune  
Koreferent: Prof. Dr. Heiko Wende  
Tag der mündlichen Prüfung: 7. Juli 2009

## Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die strukturellen und magnetischen Eigenschaften der austauschgekoppelten Schichtsysteme Fe/FeSn<sub>2</sub> und Fe/FeSi/Si und des mit Fe-Ionen implantierten verdünnten magnetischen Halbleiters (DMS) SiC(Fe) untersucht. Als zentrale Messmethode wurde die isotopenspezifische <sup>57</sup>Fe-Konversionselektronen-Mössbauer-spektroskopie (CEMS), meistens in Kombination mit der <sup>57</sup>Fe-Sondenschichttechnik, im Temperaturbereich von 4.2-300 K eingesetzt. CEMS ist eine der wenigen Methoden, mit der die Spinstruktur in dünnen antiferromagnetischen (AF)-Schichten bestimmt werden kann. Weitere Messmethoden waren Röntgenbeugung (XRD), Elektronenbeugung (LEED, RHEED), SQUID-Magnetometrie und FMR (Ferromagnetische Resonanz). Im ersten Teil dieser Arbeit wurden die Eigenschaften von dünnen AF FeSn<sub>2</sub>(001)-Filmen und des Exchange-Bias-Systems Fe/FeSn<sub>2</sub>(001) auf InSb(001) untersucht. Unter Verwendung von <sup>57</sup>FeSn<sub>2</sub>-Sondenschichten und CEMS konnten sowohl die Fe-Spinstruktur als auch der Temperaturverlauf des magnetischen Hyperfeinfelds ( $B_{hf}$ ) in FeSn<sub>2</sub> beobachtet werden. Das Aufbringen des Fe-Films auf den FeSn<sub>2</sub>-Film erzeugt in letzterem eine hohe senkrechte Spinkomponente an der Fe/FeSn<sub>2</sub>-Grenzfläche. Weiter von ihr entfernt drehen sich die Fe-Spins des AF wieder in die Probenebene hinein. Die beobachtete Spinrotation im AF erfolgt vermutlich durch den magnetoelastischen Effekt aufgrund der Gitterfehl-anpassung zwischen Fe- und FeSn<sub>2</sub>-Filmen. <sup>57</sup>Fe-CEMS lieferte weiterhin einen Hinweis auf eine Korrelation zwischen dem Betrag des Exchange-Bias-Feldes  $|H_e|$  und dem Anteil magnetischer Defekte im FeSn<sub>2</sub>. Proben mit einer höheren Defektdichte zeigen eine Zunahme von  $|H_e|$ . Die Resultate unterstützen somit das „Domain-State-Modell“ von Nowak et al. Temperaturabhängige CEMS-Messungen lieferten Informationen zur Spindynamik im AF. Die gefundenen Übergangstemperaturen  $T_B^*$  wurden als superparamagnetische Blocking-Temperaturen interpretiert, die höher liegen als die magnetometrisch gemessene Blocking-Temperatur  $T_B$  des Exchange-Bias-Effekts. Der zweite Teil dieser Arbeit behandelt die indirekte Austauschkopplung in Fe/FeSi/Si/FeSi/Fe-Vielfachschichten und FeSi-Diffusionsbarrieren. Das Ziel hierbei war es, möglichst Fe-freie Si-Zwischenschichten zu erhalten. Die CEMS-Resultate zeigen, dass die Interdiffusion des Eisens ab einer Dicke von  $t_{FeSi} = 10 - 12 \text{ \AA}$  der „unteren“ FeSi-Schichten erfolgreich unterbunden werden konnte. Für dickere FeSi-Schichten ( $t_{FeSi} \approx 20 \text{ \AA}$ ) wurde die Ausbildung der metastabilen defektbehafteten c-FeSi Phase beobachtet. Erstmals wurde eine oszillatorische *antiferromagnetische* Austauschkopplung zwischen den Fe-Schichten als Funktion der FeSi-Dicke mit einer Periode von  $\approx 6 \text{ \AA}$  gefunden, in qualitativer Übereinstimmung mit der Theorie von Herper et al.. Im dritten Teil dieser Arbeit wurde versucht, mittels Ionenimplantation von <sup>57</sup>Fe in SiC(0001)-Wafer einen verdünnten magnetischen Halbleiter herzustellen. Für Dosen  $\geq 2 \times 10^{16} \text{ Ionen cm}^{-2}$  nach thermischer Behandlung der Proben fand man mit Hilfe von CEMS, XRD und TEM (Transmissions-Elektronenmikroskopie) superparamagnetische Fe<sub>3</sub>Si-Nanocluster, die epitaktisch in die SiC-Matrix eingebettet waren. Neben Fe<sub>3</sub>Si wurden keine zusätzlichen Phasen beobachtet. Für kleinste Dosen von  $1 \times 10^{16} \text{ Ionen cm}^{-2}$  gaben die CEM-Spektren bei 4.2 K Hinweise auf Ferromagnetismus und die Abwesenheit von Nanopartikeln, also die erfolgreiche Erzeugung eines DMS. Die obere Grenze, unter der es keine Ausscheidung sekundärer Phasen gibt, wurde somit auf 1-3 at.% Fe eingegrenzt.

## Abstract

In line with this work the structural and magnetic properties of the exchange coupled layered systems Fe/FeSn<sub>2</sub> and Fe/FeSi/Si and of the Fe ion implanted diluted magnetic semiconductor (DMS) SiC(Fe) were investigated. The main measuring method was the isotope selective <sup>57</sup>Fe conversion electron Mössbauer spectroscopy (CEMS), mostly in connection with the <sup>57</sup>Fe tracer layer technique, in a temperature range from 4.2 K to 340 K. CEMS is one of the few methods which can determine the spin structure in thin antiferromagnetic (AF) films. Further measurement techniques were X-ray diffraction (XRD), electron diffraction (LEED, RHEED), SQUID magnetometry and FMR (Ferromagnetic Resonance). In the first part of this work the properties of thin AF FeSn<sub>2</sub>(001) films and of the exchange-bias system Fe/FeSn<sub>2</sub>(001) on InSb(001) were investigated. With the application of <sup>57</sup>Fe-tracer layers and CEMS both the Fe-spin structure and the temperature dependence of the magnetic hyperfine field ( $B_{hf}$ ) of FeSn<sub>2</sub> could be examined. The evaporation of Fe films on the FeSn<sub>2</sub> films produced in the latter ones a high perpendicular spin component at the Fe/FeSn<sub>2</sub> interface. In some distance from the interface the Fe spins rotate back into the sample plane. The observed spin rotation is caused presumably by the magnetoelastic effect, due to the lattice mismatch of Fe and FeSn<sub>2</sub>. Furthermore <sup>57</sup>Fe-CEMS provided a correlation between the absolute value of the exchange field  $|H_e|$  and the amount of magnetic defects within the FeSn<sub>2</sub>. Samples with a higher defect density exhibit a higher  $|H_e|$ . These results support the „Domain-State model“ of Nowak et al.. Temperature dependent CEMS-measurements yielded informations about the spin dynamics within the AF. The transition temperatures  $T_B^*$ , which were interpreted as superparamagnetic blocking temperatures, obtain higher values compared to the temperatures  $T_B$  of the exchange-bias effect, obtained with magnetometry measurements. The second part of this work deals with the indirect exchange coupling within Fe/FeSi/Si/FeSi/Fe multilayers and FeSi diffusion barriers. The goal was to achieve Fe free Si interlayers. The CEMS results show that starting from a thickness of  $t_{FeSi} = 10 - 12 \text{ \AA}$  of the „lower“ FeSi layers the interdiffusion of Fe is inhibited. For thicker FeSi layers ( $t_{FeSi} \approx 20 \text{ \AA}$ ) the formation of the metastable defective c-FeSi phase was detected. For the first time an *oscillating antiferromagnetic* exchange coupling between the Fe layers with a period of  $\approx 6 \text{ \AA}$  as a function of the FeSi thickness, which is in qualitative accordance with theory (Herper et al.). In the third part of this work we attempted to produce a diluted magnetic semiconductor by ion implantation of <sup>57</sup>Fe into SiC(0001) wafer. For doses  $\geq 2 \times 10^{16} \text{ ions cm}^{-2}$  and after thermal annealing superparamagnetic Fe<sub>3</sub>Si nanoclusters were found with CEMS, XRD and TEM (Transmission Electron Microscopy), which were epitaxially embedded in the SiC matrix. Besides Fe<sub>3</sub>Si no other phases were observed. For the lowest doses of  $1 \times 10^{16} \text{ ions cm}^{-2}$  the CEM spectra at 4.2 K gave evidence of ferromagnetism and the absence of nanoparticles, which hints to the successful production of a DMS. The upper limit under which there are no segregations of secondary phases was therefore limited to 1-3 at.% Fe.

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1. Einleitung</b> . . . . .	1
<b>2. Experimentelle Methoden</b> . . . . .	5
2.1 Grundlagen der Mössbauerspektroskopie . . . . .	5
2.1.1 Isomerieverschiebung . . . . .	8
2.1.2 Quadrupolaufspaltung . . . . .	10
2.1.3 Magnetische Hyperfeinwechselwirkung . . . . .	11
2.1.4 Konversionselektronen-Mössbauerspektroskopie (CEMS) . . . . .	13
2.2 RHEED . . . . .	16
2.3 Röntgenbeugung . . . . .	16
2.4 SQUID . . . . .	17
2.5 FMR . . . . .	18
<b>Teil I Exchange Bias</b> . . . . .	19
<b>3. Einleitung</b> . . . . .	21
<b>4. Theoretische Modellvorstellungen</b> . . . . .	29
4.1 Das Meiklejohn-Bean-Modell . . . . .	29
4.2 Malozemoffs Random-Field-Modell . . . . .	33
4.3 Domain-State-Modell . . . . .	35
4.4 Das Modell von Kiwi . . . . .	39
<b>5. Der Antiferromagnet FeSn<sub>2</sub></b> . . . . .	41
5.1 Volumeneigenschaften des Antiferromagneten FeSn <sub>2</sub> . . . . .	41
5.2 Eigenschaften dünner FeSn <sub>2</sub> -Filme auf InSb(001) . . . . .	42
5.2.1 Struktur der FeSn <sub>2</sub> -Filme ohne Wärmebehandlung . . . . .	44
5.2.2 Einfluss von Wärmebehandlungen auf die Struktur der FeSn <sub>2</sub> -Filme . . . . .	50

<b>6. Das System Fe/FeSn<sub>2</sub>/InSb(001)</b>	55
6.1 senkechte Spinkomponenten im AF	55
6.1.1 Vorbemerkungen	55
6.1.2 Experimentelle Details	56
6.1.3 Zusammenhang zwischen <sup>57</sup> Fe-Mössbauer-Linienintensität und Fe-Spinstruktur	59
6.1.4 Ergebnisse und Diskussion	62
6.2 Magnetische Defekte im FeSn <sub>2</sub>	78
6.2.1 Experimentelle Details	78
6.3 Relaxation magnetischer Defekte und Exchange Bias im System Fe/FeSn <sub>2</sub>	92
6.4 Simulationen superparamagnetischer Relaxation	103
6.5 Zusammenfassung	111
<b>Teil II Austauschkopplung in Vielfachschichten</b>	115
<b>7. Das System Fe/FeSi/Si</b>	117
7.1 Theoretische Grundlagen der Austauschkopplung über Zwischenschichten	117
7.2 Bisheriger Kenntnisstand über Fe/Si-Vielfachschichten	121
7.3 Probenherstellung und strukturelle Charakterisierung	124
7.4 Ergebnisse und Diskussion	131
7.4.1 Untersuchung der FeSi-Diffusionsbarrieren mittels <sup>57</sup> Fe-CEMS	131
7.4.2 Zwischenschicht-Austauschkopplung	137
7.5 Zusammenfassung	142
<b>Teil III Ionenimplantation in Halbleiter</b>	145
<b>8. <sup>57</sup>Fe-Implantation in 6H-Siliziumkarbid</b>	147
8.1 Ionenimplantation	147
8.1.1 Reichweite der Ionen im Target	148
8.1.2 TRIM	150
8.2 DMS (Diluted Magnetic Semiconductors)	152
8.3 Probenpräparation	154
8.4 XRD- und TEM-Ergebnisse	155
8.5 Sputter-Auger-Tiefenprofile	159
8.6 Magnetometrie	161
8.7 <sup>57</sup> Fe-CEMS	163

---

8.7.1	Implantationsdosis $\geq 2 \times 10^{16}$ Ionen $\text{cm}^{-2}$ . . . . .	163
8.7.2	Implantationsdosis $1 \times 10^{16}$ Ionen $\text{cm}^{-2}$ . . . . .	168
8.7.3	Nachweis von $\text{Fe}_3\text{Si}$ -Ausscheidungen mittels CEMS . . . . .	171
8.8	Zusammenfassung . . . . .	176





# 1. Einleitung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die strukturellen und magnetischen Eigenschaften der austauschgekoppelten Schichtsysteme Fe/FeSn<sub>2</sub> und Fe/FeSi/Si sowie des mit Fe-Ionen implantierten Halbleiters SiC(Fe) untersucht. Aus diesem Grund besteht die Arbeit aus drei Teilen.

Im ersten Teil wird das Exchange-Bias-System Fe/FeSn<sub>2</sub> mittels <sup>57</sup>Fe-CEMS (Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy) und SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) untersucht. Diesen Untersuchungen ging eine ausführliche strukturelle Charakterisierung der antiferromagnetischen FeSn<sub>2</sub>-Schichten mittels XRD (X-Ray Diffraction), RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) und LEED (Low Energy Electron Diffraction) voraus. Die Herstellung der dünnen Schichten mittels MBE (Molecular Beam Epitaxy) erlaubte eine genaue Kontrolle ihrer Wachstumsbedingungen.

Der Exchange-Bias-Effekt tritt durch die magnetische Austausch-Kopplung an der F/AF-Grenzfläche auf, wenn ein Antiferromagnet (AF) und ein Ferromagnet (F) in Kontakt gebracht werden. Der Effekt äussert sich in einer Verschiebung der Hysteresekurve des F/AF-Systems entlang der Feldachse (in positiver oder negativer Richtung). Insbesondere ist das Verständnis der Physik an der F/AF-Grenzfläche von Bedeutung, wobei dem Verhalten des AF eine besondere Beachtung geschenkt werden muss. Dabei tritt eine prinzipielle Schwierigkeit auf. Es gibt nur wenige experimentelle Methoden, die den Grenzflächenmagnetismus des AF an der F/AF-Grenzfläche direkt untersuchen können. Dies gilt sogar für das Volumen der AF-Schichten. Obwohl Exchange-Bias-Systeme eine breite Anwendung in der Industrie finden (Festplattentechnologie, magnetische Sensoren, MRAM) ist es für eine funktionelle Weiterentwicklung dieser Bauteile erforderlich, die zugrundeliegenden physikalischen Prinzipien zu verstehen.

<sup>57</sup>Fe-CEMS ist eine der wenigen geeigneten Methoden, um die Grenzflächenspins und die Untergittermagnetisierung des AF mittels des nuklearen Zeeman-Effektes zu untersuchen. Der Antiferromagnet FeSn<sub>2</sub> bietet sich für Mössbaueruntersuchungen an, weil er Eisen als natürlichen Bestandteil enthält. Informationen über die Spinkonfigurationen und die lokalen magnetischen Wechselwirkungen im AF können mit Hilfe von <sup>57</sup>FeSn<sub>2</sub>-Sondenschichten im un-

terschiedlichen Abstand zur F/AF-Grenzfläche gewonnen werden. Durch das Studium der temperaturabhängigen CEM-Spektren können zusätzlich thermisch aktivierte magnetische Relaxationseffekte im AF untersucht und interessante Aussagen über die Wirkung von magnetischen Defekten im AF auf den Exchange-Bias-Effekt getroffen werden.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der indirekten Austauschkopplung in Fe/FeSi/Si-Multilagen. Das prominenteste Beispiel für die antiferromagnetische Austauschkopplung von zwei ferromagnetischen Schichten über eine nichtmagnetische, metallische Zwischenschicht hinweg, ist das System Fe/Cr/Fe(001), an dem auch der GMR (Giant Magnetoresistance)-Effekt entdeckt wurde. Das System Fe/Si ist insofern interessant, als hier sehr grosse Werte der Austauschkopplung beobachtet wurden, was ungewöhnlich für nichtmetallische Zwischenschichten ist. Es ist immer noch nicht klar, was die Ursache für die starke Austauschkopplung in diesem System ist. Da die Grenzflächen entscheidend für die Austauschkopplung sind, wurden  $^{57}\text{Fe}$ -Sondenschichten benutzt, um den Einfluss von FeSi-Diffusionsbarrieren zu untersuchen. Es konnte in der Tat festgestellt werden, dass Austauschkopplung durch den Einbau von FeSi-Grenzflächenschichten auf unvorhergesehene Weise beeinflusst wird. Die Austauschkopplung wurde mittels SQUID-Magnetometrie und FMR (Ferromagnetic Resonance) untersucht. Unseres Wissens nach wurden hier erstmals rein antiferromagnetische Oszillationen in der Austauschkopplung gefunden.

Der dritte Teil dieser Arbeit behandelt die Ionenimplantation von  $^{57}\text{Fe}$  in 6H-SiC(0001). Ziel war es, die metallurgische Phasenbildung und das eventuelle Auftreten eines verdünnten magnetischen Halbleiters (DMS, Diluted Magnetic Semiconductor) zu untersuchen. Die Verwendung des Isotops  $^{57}\text{Fe}$  erlaubte hier auch die Anwendung der  $^{57}\text{Fe}$ -CEMS-Methode. Weiterhin wurden SQUID-Magnetometrie und XRD eingesetzt. DMS-Systeme sind interessant, weil sie hochgradig spinpolarisierte Elektronen aufweisen können. Die hohe Spinpolarisation wird durch die Austauschwechselwirkung zwischen den Elektronen des sp-Bands des Halbleiters und den d-Elektronen der lokalisierten Momente (die implantierten Übergangsmetall-Ionen) erzeugt, die zu einer grossen Zeeman-Aufspaltung der elektronischen Niveaus führt. DMS mit einer Curie-Temperatur  $T_c$  oberhalb RT sind vielversprechende Kandidaten für eine effiziente Spininjektion in Halbleiter. Insbesondere wird durch sie das Problem der Leitfähigkeitsdifferenz zwischen Metallkontakt und Halbleiter umgangen, welche die Spinpolarisation im Halbleiter zerstört. Andererseits ist nicht vollständig geklärt, welche Effekte (negative oder positive) ferromagnetische Ausscheidungen (Sekundärphasen), im Gegensatz zum „verdünnt-

ten“ Zustand der Metallionen, auf die magnetischen Eigenschaften des dotierten Halbleiters haben. Dieser Frage sollte hier nachgegangen werden.



## 2. EXPERIMENTELLE METHODEN

### 2.1 Grundlagen der Mössbauerspektroskopie

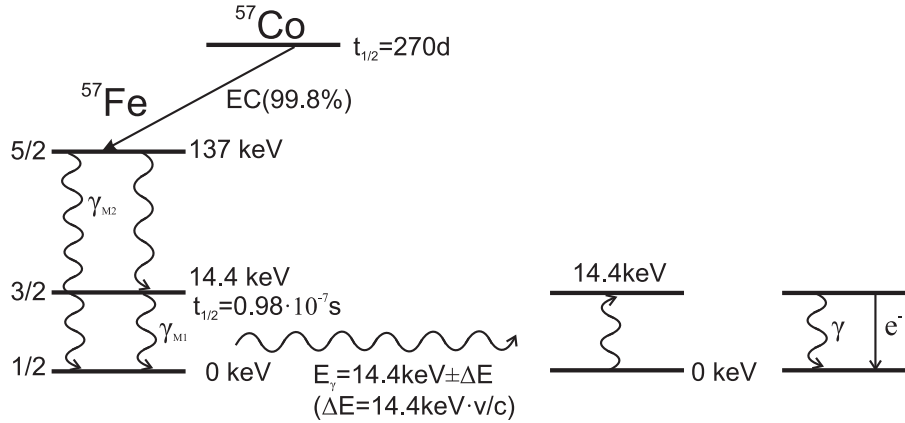
1957 entdeckte R. L. Mössbauer am Isotop  $^{191}\text{Ir}$  die rückstossfreie Kernresonanz-Absorption [1, 2] und wurde hierfür und für seine Forschungen auf dem Gebiet der Resonanz-Absorption von Gammastrahlung 1961 mit dem Nobelpreis der Physik geehrt. Der Effekt der rückstossfreien Kernresonanz-Absorption wird demzufolge auch „Mössbauereffekt“ genannt. Die Hauptinformationen, die mit dieser Methode über die Hyperfeinwechselwirkungen gewonnen werden können, stehen in Beziehung zur elektronischen Struktur des Mössbaueratoms. So können wertvolle Aussagen über den Magnetismus, elektronische Relaxation, die chemischen Bindungseigenschaften und die Symmetrie der atomaren Umgebung getroffen werden. Die Isotope, bei denen der Mössbauereffekt bisher beobachtet wurde, sind in Abb. 2.1 angeführt. Die wichtigsten von ihnen (rot hinterlegt) sind hierbei  $^{57}\text{Fe}$  und  $^{119}\text{Sn}$ . In mehr als 70% der derzeitigen Veröffentlichungen wurde mit dem  $^{57}\text{Fe}$ -Isotop gearbeitet. Die grün hinterlegten Elemente werden weit weniger häufig eingesetzt. Von diesen sind  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{155}\text{Gd}$ ,  $^{161}\text{Dy}$  und insbesondere  $^{67}\text{Zn}$  und  $^{181}\text{Ta}$  interessant, weil mit ihnen hochauflösende Spektroskopie betrieben werden kann. Bei den blau hinterlegten Elementen wurde der Mössbauereffekt zwar beobachtet, sie werden aber kaum für praktische Zwecke eingesetzt. Im Folgenden sollen die Grundlagen der Mössbauerspektroskopie anhand des  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauerisotops erläutert werden. Um eine resonante Absorption im Absorber zu erzielen benötigt man eine Quelle, die in den angeregten Zustand des  $^{57}\text{Fe}$ -Kerns zerfällt. Man benutzt hierfür  $^{57}\text{Co}$ , das eine Halbwertszeit von 270 Tagen besitzt und nach K-Einfang in den 137 keV-Zustand von  $^{57}\text{Fe}$  übergeht (Abb. 2.2). Dieser kann direkt in den Grundzustand übergehen, oder zunächst in den angeregten 14.4 keV-Zustand. Letzterer besitzt eine Halbwertszeit von  $t_{1/2} = 0.98 \cdot 10^{-7} \text{ s}$  und geht nach Aussenden der 14.4 keV-Mössbauer-Gammastrahlung in den Grundzustand über. Die Strahlung hat M1-Charakter (Übergang von einem Kernniveau mit Drehimpuls  $I=3/2$  nach  $I=1/2$ ). Setzt man diese Energie in die Formel für die Rückstossenergie  $E_r$  ein, die das Atom erleidet, so erhält man einen Wert von

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18								
hydrogen 1 H 1.0079																	helium 2 He 4.0026								
lithium 3 Li 6.941	beryllium 4 Be 9.0122											boron 5 B 10.811	carbon 6 C 12.011	nitrogen 7 N 14.007	oxygen 8 O 15.999	fluorine 9 F 18.998	neon 10 Ne 20.180								
sodium 11 Na 22.990	magnesium 12 Mg 24.305											aluminum 13 Al 26.982	silicon 14 Si 28.086	phosphorus 15 P 30.974	sulfur 16 S 32.065	chlorine 17 Cl 35.453	argon 18 Ar 39.948								
potassium 19 K 39.098	calcium 20 Ca 40.078	scandium 21 Sc 44.956	titanium 22 Ti 47.867	vanadium 23 V 50.942	chromium 24 Cr 51.996	manganese 25 Mn 54.938	iron 26 Fe 55.845	cobalt 27 Co 58.933	nickel 28 Ni 58.693	copper 29 Cu 63.546	zinc 30 Zn 65.38	gallium 31 Ga 69.723	germanium 32 Ge 72.61	arsenic 33 As 74.922	selenium 34 Se 78.96	bromine 35 Br 79.904	krypton 36 Kr 83.80								
rubidium 37 Rb 85.468	strontium 38 Sr 87.62	yttrium 39 Y 88.906	zirconium 40 Zr 91.224	niobium 41 Nb 92.906	molybdenum 42 Mo 95.96	technetium 43 Tc 98	ruthenium 44 Ru 101.07	rhodium 45 Rh 102.91	palladium 46 Pd 106.42	silver 47 Ag 107.87	cadmium 48 Cd 112.41	indium 49 In 114.82	tin 50 Sn 118.71	antimony 51 Sb 121.76	tellurium 52 Te 127.60	iodine 53 I 126.90	xenon 54 Xe 131.29								
cesium 55 Cs 132.91	barium 56 Ba 137.33		lanthanum 57 La 138.91	cerium 58 Ce 140.12	praseodymium 59 Pr 140.91	neodymium 60 Nd 144.24	promethium 61 Pm (145)	samarium 62 Sm 150.36	europium 63 Eu 151.96	gadolinium 64 Gd 157.25	terbium 65 Tb 158.93	dysprosium 66 Dy 162.50	holmium 67 Ho 164.93	erbium 68 Er 167.26	thulium 69 Tm 168.93	ytterbium 70 Yb 173.05	radon 86 Rn (222)								
francium 87 Fr (223)	radium 88 Ra (226)	**	actinium 89 Ac (227)	thorium 90 Th 232.04	protactinium 91 Pa 231.04	uranium 92 U 238.03	neptunium 93 Np (237)	plutonium 94 Pu (244)	americium 95 Am (243)	curium 96 Cm (247)	berkelium 97 Bk (247)	californium 98 Cf (251)	einsteinium 99 Es (252)	fermium 100 Fm (257)	mendelevium 101 Md (258)	nobelium 102 No (259)	unbinilium 110 Ubu (284)	unbihunium 111 Ubu (285)	unbigunium 112 Ubu (284)	unbiquadium 113 Ubu (288)	unbiseptium 114 Ubu (289)	unbihexium 115 Ubu (288)	unbihassium 116 Ubu (293)	unbium 117 Ubu (293)	unbinilium 118 Ubu (294)

**Abb. 2.1:** Periodensystem der Elemente. Die Farben markieren Elemente, an denen der Mössbauereffekt beobachtet wurde. Rot: Häufigste Verwendung in Forschungsarbeiten, grün: weniger häufig, blau: geringe praktische Relevanz.

$$E_r \approx E_0^2/2mc^2 = 2 \text{ meV (mit } E_0 = 14.4 \text{ keV).}$$

Die natürliche Linienbreite der 14.4 keV-Gammastrahlung beträgt allerdings nur  $\Gamma = \hbar/\tau_n = 4.7 \cdot 10^{-9} \text{ eV}$ , wobei  $\tau_n = t_{1/2}/\ln 2 = 1.41 \cdot 10^{-7} \text{ s}$  die mittlere Lebensdauer des Kernzustands ist. Da die Linienbreite viel kleiner ist als die Rückstossenergie des  $\gamma$ -Quants kann keine Resonanzabsorption stattfinden. Man erkennt allerdings, dass wegen  $\Gamma/14.4 \text{ keV} \approx 10^{-13}$  die Hyperfeinwechselwirkungen zwischen Kern und Elektronen ( $\sim 10^{-7} \text{ eV}$ ) hervorragend aufgelöst werden können. Liegen die  $^{57}\text{Fe}$ -Atome in einem Festkörper vor, besteht eine Wahrscheinlichkeit dafür, dass der Rückstossimpuls bei der Emission oder Absorption keine Phononen erzeugt. Dies führt zu einer unverschobenen Emissionslinie, die mit der (auch unverschobenen) Absorptionslinie überlappt und zur Resonanzabsorption führt. Der Anteil der unverschobenen Emissions- oder Absorptionsprozesse wird durch den Lamb-Mössbauerfaktor  $f$  quantifiziert, der Werte von 0 (keine Resonanzabsorption beobachtbar) bis nahezu 1 (geringe Phononenerzeugung bzw. Vernichtung) annehmen kann ( $0 \leq f < 1$ ). Die Linienform von Quelle und Absorber wird



**Abb. 2.2:** Zerfallsschema von  $^{57}\text{Co}$  und Illustration (rechts) der An- und Abregung eines Absorbers durch die 14.4 keV-Mössbauerstrahlung.

durch eine Lorentzkurve beschrieben:

$$I(E) \sim \frac{\Gamma^2/4}{(E - E_0)^2 + \Gamma^2/4} \quad (2.1)$$

Bei einem Transmissions-Spektrum ist die resultierende messbare Linienbreite  $\Gamma$  gleich der Summe der Linienbreiten von Quelle und Absorber,  $\Gamma_s + \Gamma_a$ . Wie in Abb. 2.2 angedeutet, nutzt man bei der Aufnahme eines Mössbauerspektrums den Dopplereffekt aus, um mittels der Quellengeschwindigkeit  $v$  eine Verschiebung der Resonanzposition der Quelle zu erzielen ( $\gamma$ -Energie  $E_\gamma = E_0 \pm v/c$ ). Dies ist nötig, weil die Kernenergieniveaus im Absorber durch die Hyperfeinwechselwirkungen aufgespalten sein können und mehrere Absorptionslinien entstehen können, was später noch erläutert wird. Die Geschwindigkeiten  $v$  der Quelle bewegen sich betragsmässig im Bereich von einigen mm/s. Der Lamb-Mössbauerfaktor  $f$  lässt sich klassisch herleiten und stimmt auch mit dem quantenmechanischen Ergebnis überein [3]. Man nimmt dabei an, dass der radioaktive Kern elektromagnetische Wellen der Frequenz  $\omega_0$  abstrahlt. Das Vektorpotential im Abstand  $x_0$  vom Kern ist dann gegeben als

$$\mathbf{A}(t) = \mathbf{A}(0) \cdot \exp(-t/2\tau) \exp[i(\omega_0 t - kx_0)] \quad (2.2)$$

Eine Wechselwirkung mit dem Kern kann nur dann stattfinden, wenn die Amplitude des Vektorpotentials noch gross genug ist. Für Zeiten, die viel grösser als die mittlere Lebensdauer des Kerns  $\tau$  sind, kann man eine Wechselwirkung vernachlässigen. Führt der Kern Schwingungen um seine

Gleichgewichtsposition mit der Frequenz  $\Omega$  aus, ist die Phasenverschiebung der Welle  $\Phi = \omega_0 t + 2\pi \cdot x(t)/\lambda$ , wobei  $x(t) = x_0 \sin(\Omega t)$ . Somit wird aus Gl. 2.2

$$\mathbf{A}(t) = \mathbf{A}(0) \cdot \exp(-i\omega_0 t - t/2\tau) \exp(ikx_0 \sin(\Omega t)) \quad (2.3)$$

Eine Entwicklung des Phasenfaktors nach Besselfunktionen und eine Integraltransformation führt auf die (normierte) Strahlungsintensität. Wegen der Exponentialfunktionen erhält man durch die Integraltransformation eine Summe von Lorentzfunktionen:

$$I(\omega) = I_0 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} [J_n(kx_0)]^2 \frac{(\Gamma_n/2)^2}{(\omega - \omega_0 - n\Omega)^2 + (\Gamma_n/2)^2} \quad (2.4)$$

Man erhält somit eine zentrale Linie bei der Frequenz  $\omega_0$  und Satelliten bei Frequenzen  $\omega_0 \pm n\Omega$ , wobei das Quadrat der jeweiligen Besselfunktion  $[J_n(kx_0)]^2$  die Intensität der jeweiligen Linie angibt. Der Lamb-Mössbauerfaktor ist also gerade durch den Koeffizienten  $[J_0(kx_0)]^2$  gegeben, wobei  $J_0(kx_0)$  durch folgenden Ausdruck dargestellt wird:

$$J_0(kx_0) = \sum_{m=0}^{m=\infty} \frac{(-1)^m}{m! \cdot m!} \cdot \left(\frac{kx_0}{2}\right)^{2m} \quad (2.5)$$

Für kleine Energien, d.h.  $kx_0 \ll 1$  „sieht“ man nur die unverschobene Linie und kann die Besselfunktion durch die ersten zwei Summenterme ausdrücken. Benutzt man dann noch die Reihendarstellung des Logarithmus, kann man noch folgende Vereinfachungen vornehmen:

$$\ln f \approx 2 \ln \left(1 - \frac{k^2 x_0^2}{4}\right) \approx -\frac{k_0^2 x_0^2}{2} \Rightarrow f = e^{-k^2 \langle x^2 \rangle} \quad (2.6)$$

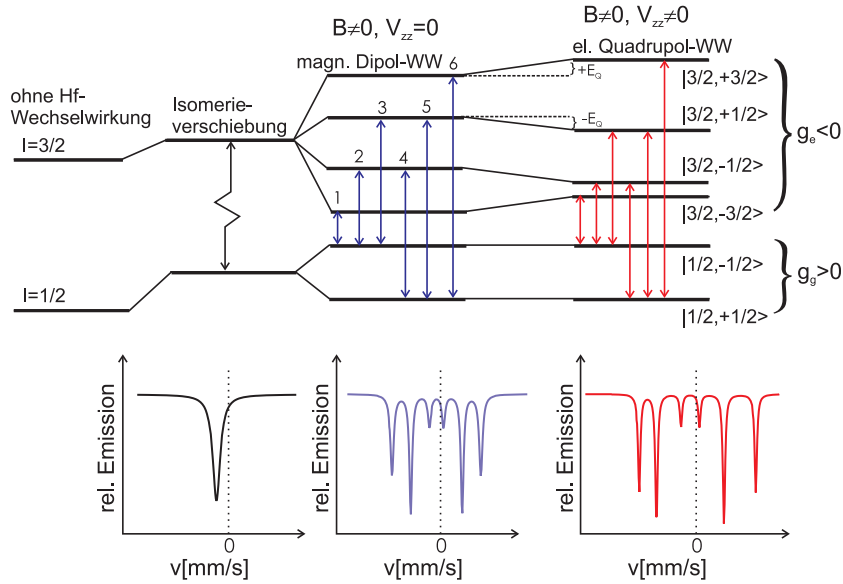
$\langle x^2 \rangle = x_0^2/2$  ist die mittlere quadratische Auslenkung des Mössbauerkerns. Bei  $T=0$  erhält man somit klassisch den Wert von  $f = 1$ . Quantenmechanisch ist dieser Wert aber immer kleiner als eins, da auch Nullpunktsschwingungen angeregt werden können, und somit  $\langle x^2 \rangle$  immer ungleich Null ist. Die Linien für höhere Schwingungsmoden verschwinden allerdings bei  $T=0$ , da dann vom  $\gamma$ -Quant keine Phononen aufgenommen werden können.

Im Folgenden werden die verschiedenen Hyperfeinwechselwirkungen diskutiert, die in einem Mössbauerspektrum beobachtet werden können.

### 2.1.1 Isomerieverschiebung

Die Isomerieverschiebung  $\delta$  gehört zu den elektrischen Hyperfeinwechselwirkungen des Kerns mit seinen Elektronen. Entwickelt man das elektrische





**Abb. 2.3:** Mögliche Hyperfeinwechselwirkungen und erlaubte Übergänge für  $^{57}\text{Fe}$  im Mössbauer-Absorber.

Potential in eine Taylorreihe, kann man folgenden Energieterm der Isomerieverschiebung zuordnen [3] (er ist der erste Summand des dritten Terms der Multipolentwicklung):

$$\delta_E = \frac{1}{6} \left[ \sum_{i=1}^3 V_{ii} \right]^2 \rho_n(\mathbf{r}') dV \quad (2.7)$$

$V_{ii}$  sind die Diagonalelemente des elektrischen Feldgradient-Tensors  $V_{ij} = \partial^2 V / \partial x_i' \partial x_j'$ ,  $\rho_n(\mathbf{r}')$  ist die Kernladungsdichte am Ort  $\mathbf{r}'$ . Die Integration in Gl. 2.7 erstreckt sich über das Kernvolumen. Wählt man ein geeignetes Koordinatensystem, kann man die Poisson-Gleichung  $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = -1/\epsilon_0 \cdot \rho_e(0)$  ausnutzen, wobei  $\rho_e(0) = -e|\psi(0)|^2$  die s-Elektronendichte am Kernort ist (Koordinatenursprung). Einsetzen in Gl. 2.7 ergibt:

$$\delta_E = \frac{Ze^2}{6\epsilon_0} |\psi(0)|^2 \langle r^2 \rangle, \quad (2.8)$$

wobei  $Z$  die Ordnungszahl und  $\langle r^2 \rangle$  der mittlere quadratische Kernradius ist.

Berücksichtigt man noch, dass der mittlere quadratische Kernradius des  $^{57}\text{Fe}$  im angeregten kleiner ist als im Grundzustand und dass die Elektronendichten in Quelle und Absorber im allgemeinen verschieden sind, erhält man

schliesslich folgenden Ausdruck für  $\delta$ :

$$\delta = \frac{Ze}{6\epsilon_0} Ze \Delta\rho(0) \Delta \langle r^2 \rangle \quad (2.9)$$

$\Delta\rho(0)$  ist die Differenz der Ladungsdichte am Kernort von Quelle und Absorber,  $\Delta \langle r^2 \rangle$  ist die Differenz des mittleren Quadrats des Kernradius von angeregtem zum Grundzustand des  $^{57}\text{Fe}$ -Kerns (für  $^{57}\text{Fe}$ :  $\Delta \langle r^2 \rangle < 0$ ). Da der letzte Term eine Konstante ist, hängt die Isomerieverschiebung somit linear von der Ladungsdichte am Kernort im Absorber ab. Es wird so möglich, Aussagen über die chemische Umgebung des  $^{57}\text{Fe}$ -Kerns und die Wertigkeit des  $^{57}\text{Fe}$  zu machen. Sie äussert sich in einer Schwerpunktsverschiebung des Spektrums in positive oder negative Richtung der Geschwindigkeitsachse (Abb. 2.3 links), je nach Vorzeichen von  $\Delta\rho_0$ .

### 2.1.2 Quadrupolaufspaltung

Die Wechselwirkungsenergie des Kernquadrupolmoments mit dem elektrischen Feld der Elektronen ist im Term

$$E_Q = \frac{1}{6} \sum_{i,j=1}^3 V_{ij} Q_{ij} \quad \text{mit} \quad Q_{ij} = \int (3x'_i x'_j - \delta_{ij} r'^2) \rho_n(\mathbf{r}') d\tau' \quad (2.10)$$

enthalten, wobei  $Q_{ij}$  der Kernquadrupolmoment-Tensor und  $V_{ij}$  der elektrische Feldgradient(EFG)-Tensor ist. Die Eigenwerte des entsprechenden Hamiltonoperators sind [3]:

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3m^2 - I(I+1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2} \quad (2.11)$$

Hierbei wurde ein axialsymmetrischer Kern vorausgesetzt. Somit kann man das Kernquadrupolmoment lediglich durch die skalare Grösse  $Q$  ausdrücken. Für  $Q > 0$  liegt ein zigarrenförmiger Kern vor (das ist z.B. der Fall für  $^{57}\text{Fe}$ ), für  $Q < 0$  hat der Kern eine oblate Form.  $\eta$  ist der Asymmetrie-Parameter des Feldgradienten und ist definiert als  $\eta = |V_{xx} - V_{yy}|/V_{zz}$ , mit  $0 \leq \eta \leq 1$ . Er kann Werte zwischen Null und Eins annehmen. Da die magnetische Quantenzahl  $m$  nur quadratisch vorkommt, sind  $\pm$ -Zustände entartet. Der  $I = 3/2$ -Zustand von  $^{57}\text{Fe}$  spaltet somit in zwei Energiezustände auf, wohingegen der  $I = 1/2$ -Zustand nicht aufspaltet, da hier  $Q = 0$  ist. Im Mössbauerspektrum sieht man somit bei einer rein elektrischen Quadrupolwechselwirkung ein Dublett. Die Linien besitzen einen Abstand von:

$$\Delta E_Q = \frac{e|Q||V_{zz}|}{2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2} \quad (2.12)$$

Elektronen können nur einen Feldgradienten am Kernort erzeugen, wenn ihre Verteilung von der Kugelsymmetrie abweicht. Es gibt zwei Ursachen für einen elektrischen Feldgradienten. Die Erste sind die nicht kubisch angeordneten Ladungen der benachbarten Ionen oder Bindungspartner, was zum Gitterbeitrag führt. Die Zweite sind Elektronen in teilweise gefüllten Valenzorbitalen (bei  $^{57}\text{Fe}$  die 3d-Schale). Dieser Beitrag wird Valenzelektronenbeitrag genannt. Dreht man eine einkristalline Probe relativ zum einfallenden  $\gamma$ -Strahl, ändern sich die relativen Intensitäten der beiden Resonanzlinien. Nimmt man an, dass  $\eta = 0$  (axialsymmetrischer EFG) ist, wird der Intensitätsverlauf in Abhängigkeit vom polaren Winkel  $\theta$  zwischen  $\gamma$ -Strahl und  $V_{zz}$ -Richtung durch folgende Formel angegeben:

$$\frac{I_{3/2}}{I_{1/2}} = \frac{1 + \cos^2 \theta}{\frac{5}{3} - \cos^2 \theta} \quad (2.13)$$

Kennt man  $Q$ , so kann man mit einer winkelabhängigen Messung das Vorzeichen von  $V_{zz}$  bestimmen. Für  $Q > 0$  befindet sich z. B. die Linie des  $\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$  Übergangs bei höheren Geschwindigkeiten (Energien), also rechts vom  $\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$  Übergang. Für den  $I = 3/2$ -Zustand des  $^{57}\text{Fe}$ -Kerns beträgt  $Q = +0.16$  barn [4].

### 2.1.3 Magnetische Hyperfeinwechselwirkung

Die Wechselwirkung des magnetischen Kerndipolmoments  $\boldsymbol{\mu}$  mit dem Magnetfeld der Elektronen  $B$  führt zu einer Aufspaltung der Energieniveaus des Kerns. Die jeweilige Energie eines Unterniveaus ist dann gegeben durch

$$E_M = \langle I, m | -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} | I, m \rangle = -gmB\mu_N \quad (2.14)$$

wobei  $g$  der nukleare g-Faktor ist,  $\mu_N$  das Kernmagneton und  $m$  die magnetische Quantenzahl. Der angeregte  $I=3/2$ -Zustand des  $^{57}\text{Fe}$ -Kerns spaltet somit in vier Energieniveaus auf, der  $I=1/2$  Zustand in zwei (Abb. 2.3, Mitte). Da der 14.4-keV-Übergang vom magnetischen M1-Typ ist, erhält man mit der Auswahlregel  $\Delta m = \pm 1, 0$  sechs erlaubte Übergänge. Die relativen Abstände der Linien zueinander besitzen die Verhältnisse 1:1: $x$ :1:1, wobei  $x = (g_g - |g_e|)/|g_e|$  ist, mit  $g_g = +0.090604$  und  $g_e = -0.015531$  [5]. Die Absorptionswahrscheinlichkeit und somit die Linienintensitäten sind durch das Produkt der 3j-Symbole mit einer Winkelfunktion (Ausstrahlcharakteristik) gegeben [5]:

Linien #	Übergang	$\Delta m$	$C^2$	$W(\theta)$
1(6)	$\pm 1/2 \rightarrow \pm 3/2$	$\pm 1$	1/4	$\frac{3}{4}(1 + \cos^2 \theta)$
2(5)	$\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$	0	1/6	$\sin^2 \theta$
3(4)	$\pm 1/2 \rightarrow \mp 1/2$	$\mp 1$	1/12	$\frac{1}{4}(1 + \cos^2 \theta)$

**Tab. 2.1:** Intensitätsverteilungen  $W(\theta)$  der erlaubten Übergänge in  $^{57}\text{Fe}$ .  $C = \langle 1/2, M_g | \mathcal{M}(M1) | 3/2, M_a \rangle$  sind die 3j-Symbole.

$$W(\theta) = |\langle 1/2, M_g | \mathcal{M}(M1) | 3/2, M_a \rangle|^2 \cdot F_{lm}(\theta) \quad (2.15)$$

Hierbei sind  $lm$  der Drehimpuls und die magnetische Quantenzahl des einfallenden Photons und  $1/2M_g$  bzw.  $3/2M_e$  die entsprechenden Quantenzahlen des Mössbauerkerns im Grund- und angeregten Zustand. Die Winkelverteilung der Linienintensitäten für die sechs Übergänge in  $^{57}\text{Fe}$  ist in Tabelle 2.1 angegeben.

Das effektive magnetische Feld  $B_{eff}$  am Kernort kann in eine Summe von zwei Anteilen zerlegt werden, einen lokalen Anteil  $B_{loc}$ , der durch das Gitter des Festkörpers hervorgerufen wird und einen Hyperfeinfeldanteil  $B_{hf}$ , verursacht durch die Elektronen des Mössbaueratoms selbst. Der erste Anteil lässt sich weiter unterteilen in

$$\mathbf{B}_{loc} = \mathbf{B}_{ext} - \frac{N}{\mu_0} \mathbf{M} \quad (2.16)$$

$\mathbf{B}_{ext}$  ist das externe Feld und  $(N/\mu_0)\mathbf{M}$  das Demagnetisierungsfeld. Der Hyperfeinfeldanteil  $B_{hf}$  lässt sich ebenfalls in drei Teile zerlegen:

$$\mathbf{B}_{hf} = \mathbf{B}_S + \mathbf{B}_L + \mathbf{B}_D \quad (2.17)$$

$\mathbf{B}_S$  wird als Fermi-Kontaktfeld bezeichnet und entsteht folgendermassen: In einem magnetischen 3d-Metall verringert die Austauschwechselwirkung die Abstossung der d-Elektronen mit gleicher Spinrichtung (z.B.  $s_z = +1/2$ ). Diese wiederum beeinflussen die s-Elektronen, die mit dem Kern wechselwirken können. Diejenigen s-Elektronen mit  $s_z = -1/2$  werden stärker von den d-Elektronen abgestossen und näher an den Kern geführt. Das erzeugt ein Ungleichgewicht an Spin-up und Spin-down Elektronen am Kernort und führt somit zum Fermi-Kontaktfeld, das dann antiparallel zur makroskopischen Magnetisierung (Richtung der magnetischen 3d-Momente) ausgerichtet ist.  $\mathbf{B}_L$  ist der Beitrag vom Orbitalmoment der Elektronen zum effektiven Hyperfeinfeld (orbitaler Beitrag). Er hat seine Ursache im Bahndrehimpuls,

der ungepaarten Elektronen. Wird der Bahndrehimpuls durch das Kristallfeld gelöscht, kann es sein, dass  $\mathbf{B}_L \approx 0$  wird. Man kann  $\mathbf{B}_L$  durch folgende Gleichung ausdrücken (das externe Feld sei in z-Richtung angelegt) [6]:

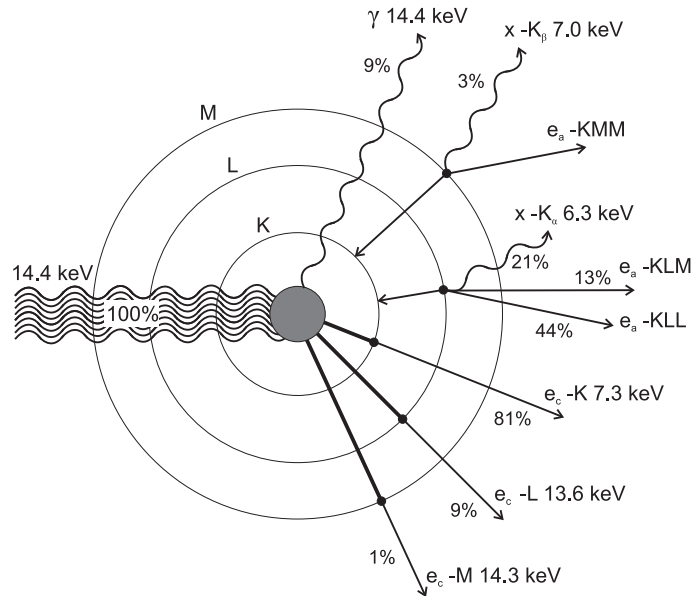
$$\mathbf{B}_L^z = -2\mu_B \langle r^{-3} \rangle L_z \quad (2.18)$$

Man sieht, dass  $\mathbf{B}_L$  immer antiparallel zu  $\mathbf{B}_S$  steht.  $\mathbf{B}_D$  Wird durch das Spinmoment der Valenzelektronen gebildet, das ein Dipolfeld am Kernort erzeugt (Spin-Dipol-Beitrag). Für eine kubische Symmetrie ist  $\mathbf{B}_D = 0$  und auch sonst eher klein.  $\mathbf{B}_D$  ist auch antiparallel zu  $\mathbf{B}_S$ . Um zu bestimmen, ob das Gesamthyperfeinfeld positiv oder negativ ist, kann man ein starkes Feld and die Probe anlegen (4-5 T oder mehr) und das Mössbauerspektrum mit dem ohne Feld vergleichen. Nimmt  $B_{eff}$  zu, ist  $B_{hf}$  positiv, im anderen Fall negativ.

### 2.1.4 Konversionselektronen-Mössbauerspektroskopie (CEMS)

Will man mit Hilfe des Mössbauereffekts dünne Filme oder Multilagungen untersuchen, ist man auf die CEMS-Methode angewiesen, da die  $\gamma$ -Strahlung durch das Substrat zu stark abgeschwächt wird, um in herkömmlicher Transmissionsgeometrie messen zu können. Weiterhin kann man hier ausnutzen, dass die Austrittstiefe der Konversionselektronen ca. 1500 Å beträgt. Die Methode eignet sich also sehr gut, um Oberflächen und dünne Schichten zu untersuchen. Voraussetzung ist ein hoher Konversionskoeffizient  $\alpha$  für den Mössbauer-Kernübergang. Für  $^{57}\text{Fe}$  besitzt CEMS eine Nachweisempfindlichkeit von ca.  $10^{15}$  Atomen/cm<sup>2</sup>, d.h. die Empfindlichkeit liegt unter einer Monolage [7]. Wird diese Genauigkeit vom Experiment gefordert (z.B. wegen sehr dünnen  $^{57}\text{Fe}$ -Sondenschichten oder einfach wegen einem geringen Anteil von  $^{57}\text{Fe}$  in der Probe), muss allerdings eine starke  $^{57}\text{Co}$ -Quelle zur Verfügung stehen (Aktivität von 100 mCi oder mehr) und eine lange Messzeit berücksichtigt werden. Nach der resonanten Absorption der  $\gamma$ -Strahlung können die  $^{57}\text{Fe}$ -Kerne bei ihrer Abregung entweder mit einer Wahrscheinlichkeit von 9%  $\gamma$ -Quanten aussenden, oder mit einer Wahrscheinlichkeit von 91% Konversionselektronen aus der K-, L- oder M-Schale emittieren (Abb. 2.4).

Diese Elektronen werden bei CEMS-Untersuchungen detektiert. Die höchste Emissionswahrscheinlichkeit haben hierbei die K-Elektronen (81%), die eine kinetischen Energie von 7.3 keV besitzen. Die geringe Energie bedingt die niedrige maximale Austrittstiefe von ca. 1500 Å. Da nach der Emission, ein Loch in der K-, L- oder M-Schale entsteht, werden viele sekundäre Strahlungsprozesse, wie Röntgenstrahlung, und Augerelektronen erzeugt (Abb.

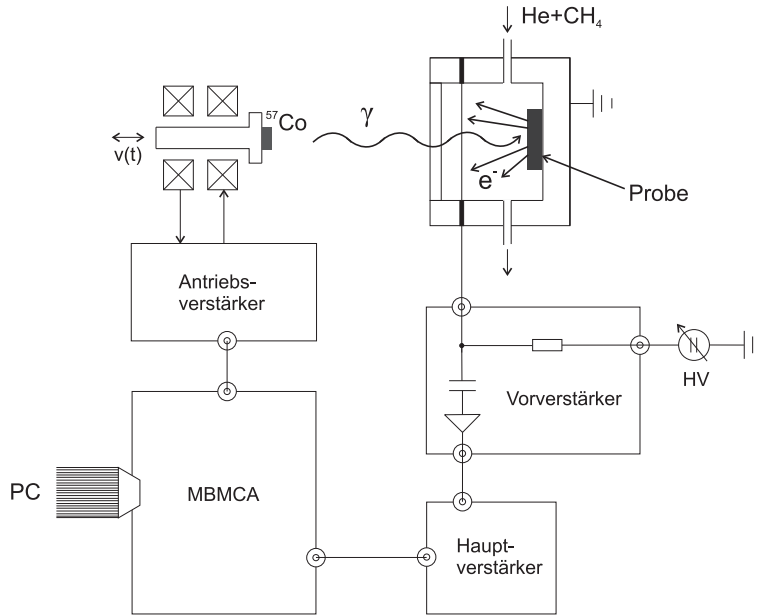


**Abb. 2.4:** Emissionsprozesse von  $^{57}\text{Fe}$  nach Anregung mit 14.4 keV  $\gamma$ -Strahlung (aus [8]).

2.4). Die von der Quelle eintretende  $\gamma$ -Strahlung kann auch direkt Photoelektronen erzeugen. Geschieht dies nicht resonant, nennt man sie GPE (Gamma Photo Electron). Im resonanten Fall heissen sie GCE (Gamma Conversion Electron) und können resonant selbstabsorbiert werden, tragen also somit zum Signal des aufgenommenen Spektrums bei.

In Abb. 2.5 ist der prinzipielle Aufbau eines CEMS-Experiments bei RT gezeigt. Die Probe befindet sich in einem Durchfluss-Proportionalzähler, der von einem Gasstrom hoher Reinheit mit der Mischung 96% He+4% CH<sub>4</sub> durchströmt wird. Die  $^{57}\text{Co}$ -Quelle befindet sich auf einem Antrieb (Lautsprecherprinzip), der sich bei einer dreiecksförmigen oder sinusförmigen Antriebsspannung mit einer Frequenz von 10 Hz auf die Probe zu bzw. von ihr weg bewegt. Die über den Doppler-Effekt ( $\Delta E = E_0 \cdot v/c$ ) derart modulierte  $\gamma$ -Strahlung regt die  $^{57}\text{Fe}$ -Kerne in der Probe an, die dann neben den anderen Strahlungsarten (siehe Abb. 2.4) auch resonante Konversionselektronen aussendet. Das Helium wird für die Gasverstärkung der Konversionselektronen eingesetzt.

Das Methan absorbiert Röntgenstrahlung, die von Helium-Ionen erzeugt wird, wenn sie mit Elektronen rekombinieren. Ansonsten würde die Röntgenstrahlung wiederum Elektronen aus der Gehäusewand auslösen, die das Hintergrundrauschen des Detektors vergrößern. In der Zählkammer befindet



**Abb. 2.5:** Schema eines CEMS-Aufbaus.

sich ein sehr dünner Draht, der an eine positive Hochspannung angeschlossen ist. Der Vorverstärker wandelt die Stromimpulse der Elektronen in Spannungsimpulse um und führt gleichzeitig eine Verstärkung des Signals durch. Er besteht aus einem Hochpass mit einem sehr grossen Widerstand und einer Verstärkerschaltung. Der Hauptverstärker führt eine Impulsformung durch und erzeugt gaussförmige Impulse, die eine Höhe von 1-10 V besitzen. Diese Impulshöhe entspricht der Ladungsmenge, die den Zähldraht erreicht hat. Der Vielkanalanalysator (MBMCA, Mössbauer Multichannel Analysator) diskriminiert das Rauschen und digitalisiert die Signale des Verstärkers. Er unterteilt den Geschwindigkeitsbereich des Antriebs in 256 Kanäle. Die Kanalöffnungszeit zum Zählen der Impulse beträgt ca. 0.2 ms. Eine interne Uhr mit einer Taktfrequenz von 5 kHz synchronisiert die Kanalnummer mit der Geschwindigkeit der Quelle. Ein Register, das diesen Takt zählt, bestimmt gleichzeitig die RAM-Adresse des „ungefalteten“ Spektrums und die RAM-Adresse der Antriebsgeschwindigkeit. Die Antriebsspannung wird von einem PC programmiert, der mit dem MBMCA über einen IEC-Bus verbunden ist. Der Geschwindigkeitswert wird von einem Digital-Analog-Wandler in ein analoges Spannungssignal umgewandelt, das über den Antriebsverstärker und den Mössbauerantrieb in eine proportionale Geschwindigkeit umgesetzt wird. Er besteht aus einer Pick-up-Spule und einer Antriebsspule. Die Spannung der Pick-up-Spule ist proportional zur Geschwindigkeit des Antriebs.

Sie wird benutzt, um in einem Regelkreis mit einem PID-Regler die Spannung der Antriebsspule zu steuern, um ein minimales Fehlersignal zu erzeugen. Nähere technische Einzelheiten über Mössbauerspektrometer findet man z. B. in [9].

## 2.2 RHEED

Mit RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) wurde *in situ* das Wachstum der Strukturen aus Kap. 5 und 7.2 studiert. Man kann mit dieser Methode Aussagen über die Periodizität der Oberflächenatome machen und die Art des Schichtwachstums bestimmen. Je nach Wechselwirkung mit dem Substrat werden drei Wachstumsmoden unterschieden [10]. (i) Beim Lagenwachstum (Frank-v.d. Merwe-Wachstum) ist die Wechselwirkung zwischen dem Substrat und den abgeschiedenen Atomen grösser als zwischen ihnen selbst. Die nächste atomare Lage wächst erst auf, nachdem die vorige komplett abgeschlossen ist. (ii) Beim Stranski Krastanov-Wachstum bilden sich zunächst eine oder mehrere geschlossene Lagen aus. Auf diesen wachsen dann dreidimensionale Inseln auf. (iii) Ist die Wechselwirkung zwischen den abgeschiedenen Atomen grösser als zum Substrat tritt von Anfang an Inselwachstum auf (Vollmer-Weber Wachstum). Liegt ein System mit Lagenwachstum vor, kann man anhand der Intensitätsoszillationen des RHEED-Strahls auf einem Leuchtschirm genau bestimmen, wieviele Monolagen der jeweiligen Schicht aufgedampft wurden. Aufgrund der hohen Energie der Elektronen von ca. 15 keV, besitzen sie nach de Broglie eine Wellenlänge von  $\sim 0.1\text{\AA}$ . Hiermit kann man die atomare Struktur der Oberfläche auflösen. Allerdings beträgt die elastische Eindringtiefe bei diesen Energien ca. 40  $\text{\AA}$ . Um nur die obersten atomaren Lagen abzubilden, lässt man den Elektronenstrahl deshalb unter Winkeln von  $0.5\text{-}3^\circ$  relativ zur Probenebene einfallen. Hierdurch erhält man eine Eindringtiefe von  $0.3\text{-}2\text{\AA}$ . Da man mit dieser Methode bei glatten Schichten effektiv in zwei Dimensionen arbeitet, sollte man idealerweise Punktreflexe auf Halbkreisen sehen. Aufgrund des grossen Radius der Ewaldkugel im reziproken Raum liegt jedoch für ideale, glatte Oberflächen ein Streifenmuster auf Halbkreisen vor.

## 2.3 Röntgenbeugung

Um die kristallographische Struktur unserer Proben zu bestimmen, wurde das Verfahren der Röntgenbeugung benutzt. Es wurde die  $K_\alpha$ -Linie des Kupfers (Anodenmaterial) verwendet, die eine Wellenlänge von  $\lambda = 1.54178\text{\AA}$  besitzt. Die Beschleunigungsspannung betrug 45 keV bei einem Strom von 35



mA. Im Gegensatz zu RHEED wird hier das gesamte Probenvolumen durchstrahlt, da Röntgenstrahlen eine wesentlich höhere Eindringtiefe als Elektronen besitzen. Da der Krümmungsradius der Ewaldkugel hier viel kleiner ist als bei Experimenten mit Elektronen ist, muss man den Einfallswinkel zur Probe variieren, um hinreichend viele Reflexe für eine Auswertung zu erhalten. Probe und Detektor werden derart gedreht, dass immer die Bedingung  $\Theta = 2\theta$  für Einfalls- und Ausfallswinkel eingehalten wird. Es werden üblicherweise Winkelbereiche von  $20^\circ$ - $130^\circ$  durchlaufen. Drei Blenden im Strahlengang mit den Abmessungen  $1^\circ$ ,  $0.2\text{ mm}$ ,  $1^\circ$  werden verwendet, um den Röntgenstrahl definiert zu begrenzen. Der Strahl wird auf die Blende, die sich auf dem Fokussierungskreis befindet, fokussiert. Hierdurch wird bestimmt, welche Strahlbreite den Detektor erreicht. Die Unterdrückung der  $K_\beta$ -Strahlung geschah durch einen Graphitmonochromator vor dem Detektor.

## 2.4 SQUID

Exchange-Bias-Feld  $H_e$ , Koerzitivität  $H_c$ , remanente und Sättigungsmagnetisierung  $M_r$  und  $M_s$  wurden durch SQUID (Superconducting Quantum Interference Device)-Magnetometrie bestimmt. Das funktionale Element dieses Magnetometers ist ein supraleitender Ring, der an einer Stelle ein dünnes Verbindungsstück aufweist („weak link“), welches nicht supraleitend ist. Man kann Änderungen des magnetische Flusses von einem elementaren Flussquant  $\Phi_0 = h/2e = 2 \cdot 10^{-7}\text{T/m}^2$  messen. Diese hohe Auflösung wird durch den supraleitenden Zustand der Materie im Ring erzielt. Die Phasen der Wellenfunktionen der Cooper-Paare vor bzw. hinter dem weak link sind unterschiedlich und aufgrund der schwachen Kopplung tritt der sogenannte Josephson-Gleichstrom auf. Ein externes magnetisches Feld modifiziert die Phasendifferenz der Wellenfunktionen und führt aufgrund der Induktivität des Rings zu einem geänderten magnetischem Fluss. Der entsprechend modifizierte Strom kann detektiert und in ein magnetisches Moment umgerechnet werden. Die Probe befindet sich in einer Anordnung von zwei im entgegengesetztem Sinne gewickelten Spulen, um den Einfluss externer Felder aufzuheben. Werden die Achsen der Spulen periodisch hin und her bewegt, entstehen lokale und zeitlich getrennte Impulse. Diese werden über Transformatorspulen zum SQUID geleitet. Erreicht der magnetische Fluss einen Wert, bei dem ein Flussquant in das SQUID eindringt, ändert sich auch der Fluss in einem Resonanzkreis (RF-Spule) und es entsteht ein Spannungsschoss. Durch eine Lock-in Technik wird lediglich die Fourierkomponente ausgewertet, die der Resonanzfrequenz der RF-Spule entspricht.

## 2.5 FMR

Die ferromagnetische Resonanz wurde in Kap. 7.2 eingesetzt, um das Vorzeichen und die Grösse der Austauschkopplung der hergestellten Fe/FeSi/Si-Multilagen zu bestimmen. Bei dieser Methode wird die Probe in einen Mikrowellenresonator eingebracht und die Absorption der Mikrowellen gemessen, wenn deren Frequenzen mit denen der langwelligen Spinwellen der Probe übereinstimmen. In der üblichen Geometrie ist die Probenmagnetisierung in der Ebene und der Wellenvektor der Mikrowelle steht senkrecht auf der Probenoberfläche. Da die Kavität eine feste Frequenz besitzt, variiert man üblicherweise nicht die Frequenz, sondern die Stärke eines externen statischen Magnetfelds. In unserem Fall wurde stets eine Frequenz von 9.8 GHz benutzt. Das externe Feld wurde von 0-0.2 T variiert. Misst man mit dieser Methode Trilagen oder Multilayer, die aus ferromagnetischen Schichten, welche jeweils durch nichtmagnetische Schichten voneinander getrennt sind, bestehen, so werden in der Regel zwei Eigenmoden angeregt. Schwingen die Spinwellen von zwei ferromagnetischen Lagen in Phase ( $0^\circ$ ), spricht man (in Analogie zu Phononen) vom akustischen Zweig, schwingen die Spinwellen ausser Phase ( $180^\circ$ ) spricht man vom optischen Zweig. Aufgrund der Dispersionsrelationen dieser Moden (Frequenz in Abhängigkeit vom externen Feld), kann man schliesslich Aussagen treffen, ob die magnetischen Lagen ferromagnetisch oder antiferromagnetisch gekoppelt sind [11].

**Teil I**

**EXCHANGE BIAS**



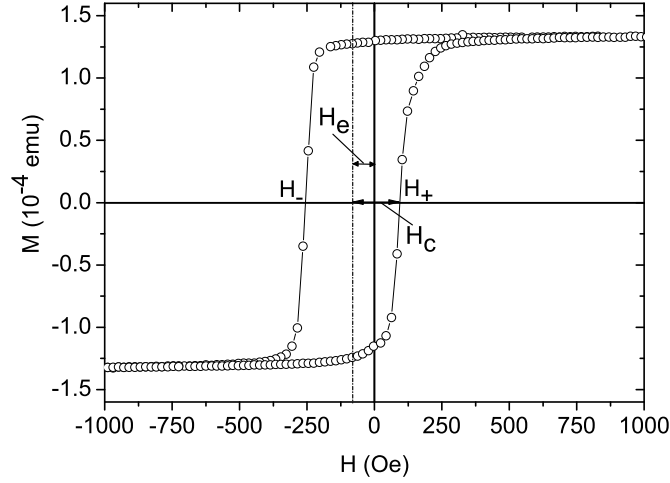
### 3. Einleitung

Die magnetische Austauschkopplung an der Grenzfläche zwischen einem Ferromagneten (F) und einem Antiferromagneten (AF) führt zum Auftreten des Exchange-Bias (EB)-Effekts. Dieser äußert sich in einer unidirektionalen magnetischen Anisotropie. D.h. nach Feldkühlung in einem externen Feld  $H_{fc}$  des F/AF Systems unterhalb die Néel Temperatur  $T_n$  des AF tritt eine positive oder negative Verschiebung der Hystereseschleife um den Betrag des Exchange-Bias-Feldes  $H_e$  auf. Eine positive Verschiebung tritt auf, wenn die Vorzugsrichtung der Magnetisierung des Ferromagneten entgegengesetzt zur Richtung des Einkühlfeldes ist, eine negative Verschiebung wie in Abb. 3.1 weist auf eine Vorzugsrichtung in Richtung des Einkühlfeldes  $H_{fc}$  hin.

Oft wird nicht nur eine Verschiebung der Hysterese, sondern auch eine Erhöhung des Koerzitivfeldes  $H_c$  beobachtet. Die Bestimmung von  $H_e$  bzw.  $H_c$  erfolgt nach den Definitionen  $H_e = H_+ + H_- / 2$  und  $H_c = H_+ - H_- / 2$ .  $H_-$  und  $H_+$  sind die Felder bei denen die Magnetisierung ihr Vorzeichen wechselt. Qualitativ kann dieses Verhalten erklärt werden, indem man annimmt, dass der Ferromagnet nur an ein Untergitter des Antiferromagneten ankoppelt, wobei letzterer wegen der verschwindenden Nettomagnetisierung von einem externen Magnetfeld unbeeinflusst bleibt. Der Effekt wurde zuerst von Meiklejohn und Bean im Jahre 1956 an oxidierten Co Partikeln entdeckt [12], nachdem sie in einem Feld unter die Néel Temperatur von CoO ( $T_n = 291$  K) abgekühlt wurden. Um die unidirektionale Anisotropie besser zu verstehen, wurden von den Autoren Drehmomentkurven in einem Drehmoment-Magnetometer aufgenommen. Hierbei wird die Probe mit einer Feder verbunden und in ein externes Magnetfeld eingebracht. Das ausgeübte Drehmoment auf die Probe wird als Funktion des Winkels  $\Theta$  zwischen der Hauptachse einer Kristallrichtung und des angelegten Feldes aufgenommen. Wenn das Feld stark genug ist und die Magnetisierung der Probe parallel zum angelegten Feld ist, kann man das Drehmoment schreiben als:

$$T = - \frac{\partial E(\theta)}{\partial \theta},$$

wobei  $E(\theta)$  die magnetokristalline Anisotropieenergie (MKA-Energie) ist. Im Falle von hexagonalem Cobalt folgt das Drehmoment der c-Achse einer



**Abb. 3.1:** Um  $-H_e$  verschobene magnetische Hysteresekurve einer  $\text{Fe(F)}/\text{FeSn}_2(\text{AF})$ -Bilage bei  $T=10$  K.

$\sin(2\theta)$ -Funktion (Abb. 3.2). Das Drehoment und die Energie lauten in diesem Fall:

$$T = -K_1 \sin(2\theta) \quad (3.1)$$

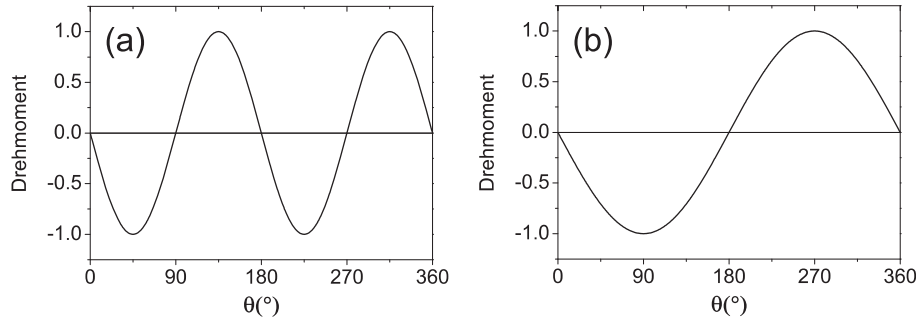
$$E = \int K_1 \sin(2\theta) d\theta = K_1 \sin^2(2\theta) + K_0, \quad (3.2)$$

wobei  $K_1$  die MKA-Konstante ist. Man sieht, dass sich die Partikel entlang der  $c$ -Achse bei  $\theta = 0$  und  $\theta = 180^\circ$  in einem Energieminimum befinden. Nach Feldkühlung auf 77 K ist das  $\text{CoO}$  in seinem AF-Zustand geordnet. Die zugehörige Drehmomentkurve ist in Abb. 3.2 (b) zu sehen. Das Drehmoment und die Energie müssen nun ausgedrückt werden als:

$$T = -K_u \sin\theta \quad (3.3)$$

$$E = \int K_u \sin\theta d\theta = -K_u \cos\theta + K_0 \quad (3.4)$$

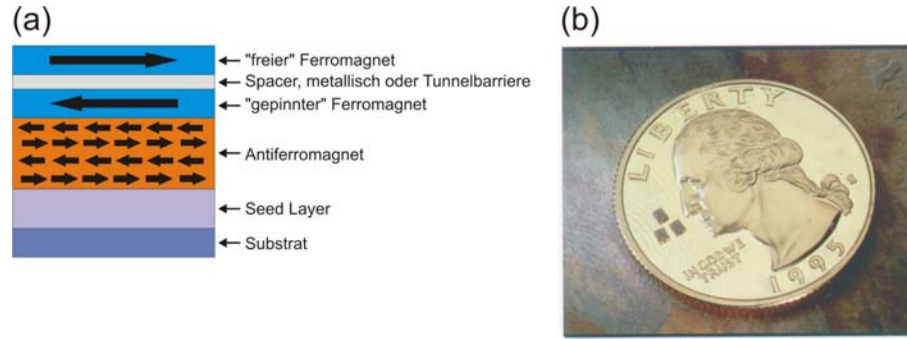
Die Partikel besitzen nun lediglich eine Gleichgewichtsposition bei  $\theta = 0$ . Diese Richtung ist parallel zur Feldkühlungsrichtung und wurde deshalb von Meiklejohn und Bean unidirektionale Anisotropie genannt.



**Abb. 3.2:** (a) Schema einer Drehmomentkurve als Funktion des Drehwinkels  $\theta$  von oxidierten Co-Partikeln bei 300 K. Man erhält eine herkömmliche uniaxiale Anisotropie. (b) Schema einer Drehmomentkurve von oxidierten Co-Partikeln bei 77 K nach Feldkühlung. Sie weist eine unidirektionale Anisotropie auf.

Gekoppelte AF/F Systeme sind unter anderem von Bedeutung in Spinventilen. Diese bestehen in ihrer einfachsten Form aus einem an einen AF gepinnten Ferromagneten, der durch eine dünne metallische oder isolierende Schicht von einer freien ferromagnetischen Schicht getrennt ist (Abb. 3.3). Eine metallische Zwischenschicht kann zu einem GMR (Giant Magnetoresistance)-Element führen, eine isolierende Zwischenschicht zu einem TMR (Tunneling Magnetoresistance) Element. Ein externes Magnetfeld kann nun lediglich die Magnetisierung der freien F-Lage umkehren, da der andere Ferromagnet durch das Exchange-Bias-Feld in eine Richtung „gepinnt“ wird. Der Strom bzw. Tunnelstrom durch die Barriere ist maximal (minimal), wenn beide F-Lagen parallel (antiparallel) ausgerichtet sind. Sind die leichten Richtungen der ferromagnetischen Schichten parallel, kann diese Struktur als Speicherelement eingesetzt werden, sind sie senkrecht zueinander als Magnetfeldsensor [13–15].

Die anfängliche Erklärung für das Auftreten von Exchange-Bias führt zunächst zu Problemen, wenn man F/AF Systeme untersucht, in denen der AF eine kompensierte Oberfläche aufweist. Auf einer kompensierten Oberfläche sind gleich viele antiparallele, magnetischen Momente vorhanden. Es ist demzufolge kein magnetisches Gesamtmoment für eine Kopplung an den Ferromagneten vorhanden. Dennoch tritt in diesen Systemen ein  $H_e$  auf. Das ist z.B. der Fall für CoO(100), NiO(100), FeF<sub>2</sub>(110) und FeMn(111) [17–20]. Weiterhin ist die durch das Meiklejohn-Bean Modell (Kap. 4.1) vorhergesagte Verschiebung der Hysteresen um  $H_e$  um einige Größenordnungen zu hoch. Durch die Annahme von AF-Domänen kann diese Diskrepanz erklärt werden. Domänen auf kompensierten AF-Oberflächen können für ein magnetisches

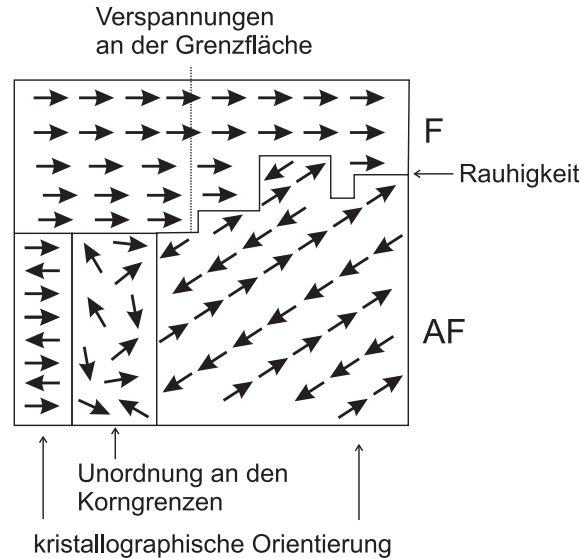


**Abb. 3.3:** (a) Eine GMR/TMR-Struktur in ihrer einfachsten Form. (b) Drei GMR-Schreib-Leseköpfe (auf einer 25 Cent Münze), die in Festplatten eingesetzt werden [16].

Gesamtmoment sorgen und weiterhin bei unkompenzierten AF-Oberflächen die Gesamtmagnetisierung verringern. Die verschiedenen Effekte, die zu unkompenzierten AF-Spins führen können, sind für einen polykristallinen AF in Abb. 3.4 dargestellt.

Die „eingefrorenen“ Spins an der AF-Oberfläche wurden unter anderem durch PNS (Polarized Neutron Scattering) [21–25], XMLD (X-ray Magnetic Linear Dichroism), XMCD (X-ray Magnetic Circular Dichroism) [26–30] und X-PEEM (X-ray Photoemission Electron Microscopy) [29, 31] untersucht. Neutronenstreuung im Weitwinkelbereich liefert Informationen über Domänengrößen und Ordnungstemperaturen des F und AF, während PNS die Magnetisierungsprofile von vergrabenen Grenzflächen liefern kann [32,33]. So konnte an den Systemen  $\text{Fe}/\text{MnF}_2$  und  $\text{Fe}/\text{FeF}_2$  gezeigt werden, dass die Ummagnetisierung der Fe-Filme bei abnehmenden Feldern hauptsächlich durch Rotation stattfindet, während bei zunehmenden Feldern Domänenwandverschiebungen vorliegen [34]. Es konnte auch gezeigt werden, dass die Richtung des Einkühlfeldes in Bezug zur leichten Richtung des AF eine grosse Rolle auf den Mechanismus der Ummagnetisierung des F hat. Mittels PNS wurde im System  $\text{Co}/\text{LaFeO}_3$  eine Nettomagnetisierung an der Grenzfläche des AF gefunden. Diese ist während einer Hysterese konstant und antiferromagnetisch an den Co-Film gekoppelt [22]. XMCD und XMLD nutzen die unterschiedliche Absorptionsstärke von polarisierter Röntgenstrahlung aus, die sich durch die relative Orientierung von Probenmagnetisierung und Polarisationsrichtung der Röntgenphotonen ergibt. Hierbei kann durch geeignete Wahl der Röntgenwellenlänge Elementspezifität erzielt werden [35]. Mit XMCD kann das Nettomoment des F bestimmt werden, mit XMLD die Magnetisierungsrichtung im AF. X-PEEM benutzt gerade den eben erläuterten

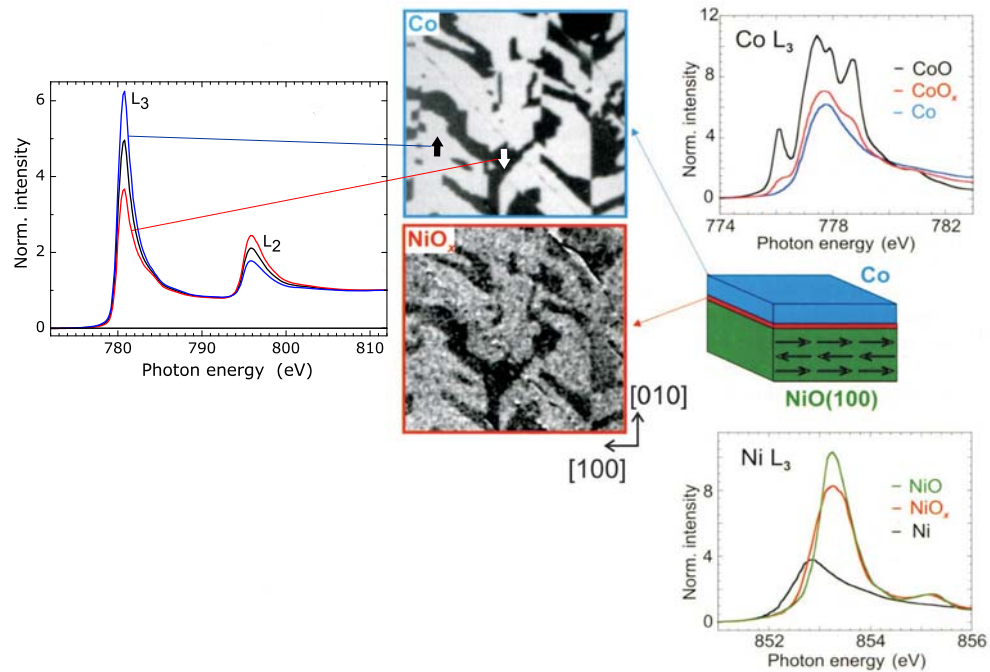




**Abb. 3.4:** Schematische Darstellung einer F/AF-Grenzfläche, die unkompenzierte AF-Spins aufgrund der eingezeichneten strukturellen Charakteristika aufweisen kann.

Dichroismus der Photoelektronen, die durch den polarisierten Röntgenstrahl erzeugt werden und somit auch polarisiert sind. Ein Ergebnis, welches mittels X-PEEM am System Co/NiO(100) gewonnen wurde, zeigt Abb. 3.5.

Die Abbildung der magnetischen Domänen im mittleren Teil von Abb. 3.5 kommt folgendermassen zustande: Die Probe wird mit einem monochromatischen Röntgenstrahl beleuchtet, der schwach fokussiert ist (1-50  $\mu\text{m}$ ). Die Defokussierung wird vorgenommen, um den maximalen Bildwinkel des Photoelektronenmikroskops auszunutzen. Die Elementspezifität wird erreicht, indem man die Energie des Röntgenstrahls auf die Absorptionskante des interessierenden Materials einstellt (in diesem Fall die  $L_3$ -Kanten von Co oder Ni). Die emittierten Sekundärelektronen besitzen kinetische Energien von 0-20 eV, wobei 0 eV gerade der Austrittsarbeit der jeweiligen Probe entspricht. Die Elektronen werden durch elektrostatische oder magnetische Linsen auf einen Phosphorschirm abgebildet. Die räumliche Auflösung ist begrenzt durch die Grösse der Apertur und der Betriebsspannung. Energiefilter werden eingesetzt, um die chromatische Abberation der Elektronen zu minimieren. Es können so Auflösungen von unter 20 nm erreicht werden. Benutzt man zirkular polarisiertes Röntgenlicht, liefern Probenregionen, in denen die Magnetisierung parallel zum Photonenspin ist, ein höheres Signal und man erhält so einen magnetischen Kontrast (Abb. 3.5 links). Die XAFS-



**Abb. 3.5:** Links: Röntgenabsorptionsspektren von Cobalt. Die Zugehörigkeit zu den Extremfällen Magnetisierung „parallel“ oder „antiparallel“ zum Photonenspin ist mit der blauen bzw. roten Linie markiert. Mitte oben(unten): X-PEEM Aufnahmen an den Absorptionskanten von Co(Ni). Rechts oben(unten): XAFS-Spektren an den  $L_3$ -Kanten von Co(Ni), rot: Probenspektren; schwarz, blau, grün: Referenzspektren an CoO, Co und NiO [36].

---

Spektren (Abb. 3.5 rechts oben und unten) zeigen eine leichte Oxidation des Cobalts an und eine entsprechende Reduktion des NiO, was mit  $\text{NiO}_x$  gekennzeichnet wird, mit  $x < 1$ . Das deutet auf eine Grenzflächendiffusion von Sauerstoff hin, die ca. ein Monolage dick ist [37]. Nickel im NiO zeigt demzufolge nur deshalb einen ferromagnetischen Kontrast, weil Ni eine unvollständige Sauerstoffkoordination besitzt, welche die AF-Ordnung aufhebt. Die Domänenstruktur an der Grenzfläche findet sich auch beim Kobalt wieder (Abb. 3.5, Mitte oben). Dieses Beispiel demonstriert sowohl das Vorhandensein von unkompensierten Oberflächenspins und Domänen im AF, als auch die Tatsache, dass sich die realen F/AF Grenzflächen erheblich von der Struktur des massiven Ausgangsmaterials unterscheiden. Die Schwierigkeit, ein bestimmtes Exchange-Bias-System zu charakterisieren, liegt vor allem in einer verlässlichen Bestimmung der Grenzflächenrauigkeit und der mikroskopischen Grenzflächen-Austauschenergie. Es ist nicht nur wichtig, die chemische Umgebung der magnetischen Grenzflächenatome zu kennen, sondern auch wie deren Momente an die F bzw. AF-Filme gekoppelt sind.



## 4. Theoretische Modellvorstellungen

### 4.1 Das Meiklejohn-Bean-Modell

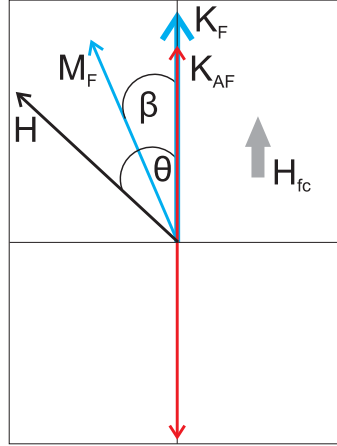
Die sich ergebende Formel für  $H_e$  nach diesem Modell liefert den Wert der Austauschkonstanten zwischen F und AF,  $J_{eb}$  (mit der Einheit  $J/m^2$ ), für einen Idealfall. Die F-Lage rotiert in diesem Modell als Ganzes und sowohl F als auch AF befinden sich in einem Eindomänenzustand. Weiterhin ist die F/AF-Grenzfläche ideal glatt und die AF-Oberfläche ist unkompenziert. Die Richtung dieser AF-Magnetisierung bleibt bei der Rotation der F-Magnetisierung immer gleich. Das Ergebnis dieser Rechnung kann als Referenz benutzt werden, mit dem man experimentelle Werte vergleichen kann. In Abb. 4.1 sind die relevanten Grössen angeführt, die in diesem Modell benutzt werden.  $H$  ist das angelegte magnetische Feld, das einen Winkel  $\theta$  relativ zum Einkühlfeld  $H_{fc}$  besitzt.  $K_F$  und  $K_{AF}$  sind die uniaxialen Anisotropiekonstanten bezogen auf die leichten Richtungen der F- bzw. AF-Schicht, die hier parallel zu  $H_{fc}$  ausgerichtet sind ( $\theta=0$ ).  $M_F$  ist die Magnetisierungsrichtung des F während der Magnetisierungsumkehr. Es wird angenommen, dass die AF-Spins ihre Richtung beibehalten, die sie während des Feldkühlens erhalten haben. In den folgenden Rechnungen wird ferner angenommen, dass das angelegte Feld parallel zum Einkühlfeld  $H_{fc}$  ist ( $\theta=0$ ). Nach [38] beträgt die Energie pro Einheitsfläche in diesem Modell (bei kohärenter Rotation der Magnetisierung):

$$E = -\mu_0 H M_F t_F \cos(\beta) + K_F t_F \sin^2(\beta) - J_{eb} \cos(\beta) \quad (4.1)$$

Benutzt man die Stabilitätsbedingung  $\partial E/\partial\beta=0$  erhält man zwei Typen von Lösungen. Die Lösung für  $\beta=0,\pi$  entspricht positiver bzw. negativer Sättigung. Andere Lösungen sind:

$$\begin{aligned} \beta &= \cos^{-1}[(J_{eb} - \mu_0 H M_F t_F)/(2K_F)] \quad \text{für } \mu_0 H M_F t_F - J_{eb} \leq 2K_F \\ \beta &= 0, \pi \quad \text{für } \mu_0 H M_F t_F - J_{eb} \geq 2K_F \end{aligned}$$

Für  $\beta=0, \pi$  erhält man mit Formel 4.1 die Koerzitivitätsfelder  $H_-$  und  $H_+$ :



**Abb. 4.1:** Winkel und Vektoren im einfachen Meiklejohn-Bean-Modell. Der AF darf nicht rotieren und zeigt starr in Richtung des Einkühlfeldes  $H_{fc}$ .  $K_{AF}$  und  $K_F$  sind die Anisotropiekonstanten bezogen auf die leichten Richtungen des AF bzw. F, die ebenfalls parallel zu  $H_{fc}$  sind.  $\beta$  ist der Winkel zwischen der F-Magnetisierung,  $M_F$ , und der Anisotropierichtung  $K_F$ .  $\theta$  ist der Winkel zwischen dem angelegten Feld  $H$  und der Feldkühlrichtung.

$$H_- = -\frac{2K_F t_F + J_{eb}}{\mu_0 M_F t_F} \quad (4.2)$$

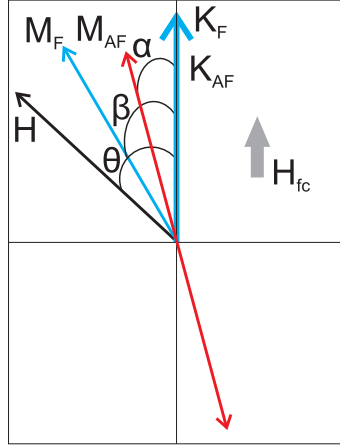
$$H_+ = \frac{2K_F t_F - J_{eb}}{\mu_0 M_F t_F} \quad (4.3)$$

Mit  $H_e = (H_+ + H_-)/2$  und  $H_c = (H_+ - H_-)/2$  erhält man schliesslich:

$$H_c = \frac{2K_F}{\mu_0 M_F} \quad (4.4)$$

$$H_e = -\frac{J_{eb}}{\mu_0 M_F t_F} \quad (4.5)$$

Um mit Formel 4.5 eine Abschätzung von  $H_e$  zu erhalten, benötigt man somit die Sättigungsmagnetisierung  $M_F$  und Dicke des Ferromagneten  $t_F$  sowie die Grösse der Austauschkopplung  $J_{eb}$  zwischen F und AF and der F/AF-Grenzfläche. Letztere wird meistens mit dem Wert der antiferromagnetischen Austauschkopplung berechnet, die man z.B. aus Neutronenstreuexperimenten erhalten kann, mit  $J_{eb} = N J_{AF}/A$ .  $N/A$  ist die Anzahl der Atome der



**Abb. 4.2:** Winkel und Vektoren im erweiterten Meiklejohn-Bean-Modell. Der AF darf hier rotieren und einen Winkel  $\alpha$  bezüglich des Einfrierfeldes  $H_{fc}$  annehmen.  $H_{fc}$ ,  $K_{AF}$  und  $K_F$  sind die Anisotropiekonstanten bezogen auf die leichten Richtungen des AF bzw. F, die parallel zu  $H_{fc}$  sind.  $\beta$  ist der Winkel zwischen der F-Magnetisierung,  $M_F$ , und der Anisotropierichtung  $K_F$ .  $\theta$  ist der Winkel zwischen dem angelegten Feld  $H$  und der Feldkühlrichtung.

unkompensierten AF-Oberfläche pro Einheitsfläche.

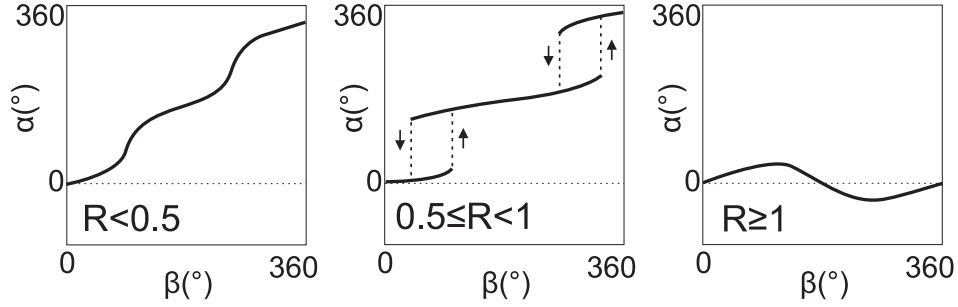
Lässt man zu, dass der AF beim Ummagnetisierungsprozess um einen Winkel  $\alpha$  kohärent rotieren darf (Abb. 4.2), erhält man die erweiterte Form von Gleichung 4.1:

$$E = -\mu_0 H M_F t_F \cos(\theta - \beta) + K_F t_F \sin^2(\beta) + K_{AF} t_{AF} \sin^2(\alpha) - J_{eb} \cos(\beta - \alpha) \quad (4.6)$$

Eine Minimierung der Energie führt zu folgendem Gleichungssystem [39]:

$$\begin{aligned} -\frac{H}{\frac{J_{eb}}{\mu_0 M_F t_F}} \sin(\theta - \beta) + \sin(\beta - \alpha) &= 0 \\ \frac{K_{AF} t_{AF}}{J_{eb}} \sin(2\alpha) - \sin(\beta - \alpha) &= 0 \end{aligned}$$

Eine numerische Lösung dieses Gleichungssystems führt auf  $\alpha$  und  $\beta$  in Abhängigkeit von  $H$ . Die folgende Diskussion bezieht sich auf die Ergebnisse von [39]. Zu beachten ist, dass im obigen Gleichungssystem und in der folgenden Diskussion zur Vereinfachung  $K_F$  auf Null gesetzt wurde. Man geht



**Abb. 4.3:** Schema der möglichen antiferromagnetischen Spinorientierungen  $\alpha$  als Funktion der Magnetisierungsrichtung  $\beta$  während einer Magnetisierungsumkehr aus Simulationen nach dem Meiklejohn-Bean-Modell. Nur die Situation mit  $R \geq 1$  führt zu  $H_e \neq 0$ . Die Abbildung wurde entnommen aus [39]

davon aus, dass der F magnetisch sehr weich ist. Die Koerzivität wird im folgenden lediglich vom AF verursacht. Die zwei relevanten Parameter, die benötigt werden, sind  $H_e^\infty := -\frac{J_{eb}}{\mu_0 M_{FtF}}$  und  $R := \frac{K_{AFtAF}}{J_{eb}}$ .  $H_e^\infty$  ist der Wert von  $H_e$ , wenn die Anisotropie des AF unendlich gross ist. Der Parameter  $R$  gibt die Stärke der Anisotropie des AF im Verhältnis zur Austauschenergie  $J_{eb}$  an der F/AF Grenzfläche an. Dieser bestimmt massgeblich das Verhalten des Exchange-Bias-Systems. Ist  $R \geq 1$ , rotiert der AF während des Ummagnetisierungsprozesses nur in einem kleinen Winkelbereich  $\alpha$  ohne die AF-Ordnung zu zerstören (Abb. 4.3, rechts). Für  $R \rightarrow \infty$  strebt  $\alpha$  gegen 0 und  $H_e$  wird maximal. Der Maximalwert von  $\alpha = 45^\circ$  und dementsprechend der Minimalwert von  $H_e$  wird für  $R = 1$  erreicht. Der Vorgang ist reversibel und es tritt keine erhöhte Koerzivität auf. Für  $0.5 \leq R < 1$  ist  $H_e = 0$  und die AF-Spins folgen der F-Magnetisierung irreversibel. Hierdurch tritt eine erhöhte Koerzivität auf. Die AF-Spins führen bei bestimmten Winkeln einen diskontinuierlichen Sprung durch (Abb. 4.3, Mitte). Der Winkelverlauf für  $\alpha$  ist für  $R < 0.5$  qualitativ der gleiche wie für  $0.5 \leq R < 1$ , bis auf die Tatsache, dass nun keine Hysteresen mehr auftreten (Abb. 4.3 links). Auch hier ist  $H_e = 0$  und  $H_c$  erhöht.

Eine Erweiterung des Meiklejohn-Bean-Modells wurde von Mauri et al. vorgenommen, um die Diskrepanz vom vorhergesagten und gemessenen  $H_e$  zu erklären [40]. Hier wird angenommen, dass der AF eine Domänenwand parallel zur Grenzfläche ausbildet. D. h. in Formel 4.6 muss noch ein Term eingefügt werden, der die Domänenwandenergie des AF berücksichtigt. Diese ist proportional zu  $\sqrt{A_{AF}K_{AF}}(1 - \cos(\alpha))$ , wobei  $A_{AF}$  die Austauschsteifigkeit des AF ist. Die Unterschiede zum Meiklejohn-Bean-Modell sind



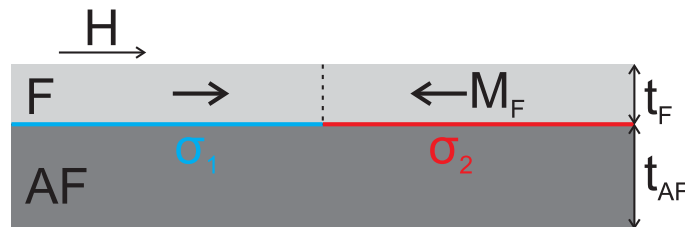
ein nicht verschwindendes  $H_e$  für  $R < 1$ . Stattdessen geht  $H_e$  hier kontinuierlich gegen Null. In diesem Bereich schwacher Anisotropie  $K_{AF}$  hängt  $H_e$  stark von der Temperaturabhängigkeit von  $K_{AF}$  ab. In [41] wurde mit Neutronenstreuxperimenten an Fe/MnF<sub>2</sub> gezeigt, dass bei Annäherung an den idealen Fall des obigen Modells mit einer glatten Grenzfläche eine starke Temperaturabhängigkeit des Ummagnetisierungsverhaltens und von  $H_e$  auftritt. Bei rauhen Grenzflächen sieht man keine Änderung von beiden Größen bis auf 10 K unterhalb der Néel-Temperatur des AF.

## 4.2 Malozemoffs Random-Field-Modell

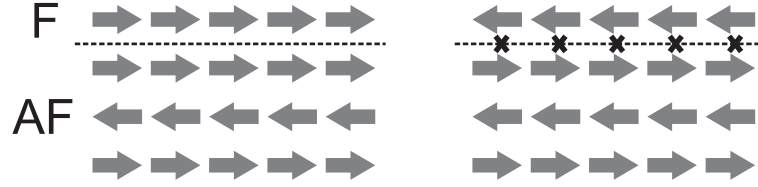
Malozemoff berücksichtigt in seinem Exchange-Bias-Modell sowohl Domänen im AF als auch die stochastische Natur der unkompenzierten Spins an der F/AF-Grenzfläche aufgrund von atomarer Rauigkeit [42]. Die Zufälligkeit in der Austauschwechselwirkung an der Grenzfläche wirkt wie ein Zufallsfeld (Random Field) auf den AF und führt zu seinem Domänenzustand. Zurückzuführen ist dies auf eine Theorie von Imry und Ma, die besagt, dass eine statistische Ungleichheit in der Anzahl von Defekten auf den zwei Untergittern des AF einen Domänenzustand erzeugt [43]. Die Gesamtenergie der Grenzfläche wird abgesenkt, indem sich die unkompenzierten Spins parallel zur Magnetisierung des F ausrichten. Weiterhin hat Malozemoff postuliert, dass diese Domänen beim Herunterkühlen unter die Néel-Temperatur „einfrieren“. Der Ausgangspunkt für die Berechnung von  $H_e$  ist gegeben durch Abb. 4.4.  $H_e$  ist in diesem Fall das Verhältnis der Energiedifferenz  $\Delta\sigma$  zwischen Grenzflächenenergie  $\sigma_1$  und  $\sigma_2$  und der magnetischen Energie des F:

$$H_e = \frac{\Delta\sigma}{2M_F t_F} \quad (4.7)$$

$M_F$  ist die Magnetisierung des F und  $t_F$  seine Dicke. Nimmt man eine



**Abb. 4.4:** F/AF Grenzfläche mit zwei Domänen im F.  $H$  ist das angelegte Feld,  $M_F$  die Magnetisierung des F,  $\sigma_1$  und  $\sigma_2$  die Grenzflächenenergien der Domänen.  $t_F$  und  $t_{AF}$  sind die Dicken des F bzw. AF.



**Abb. 4.5:** Mögliche Spinkonfigurationen an einer F/AF-Grenzfläche. Frustrierte Bindungen sind durch Kreuze markiert.

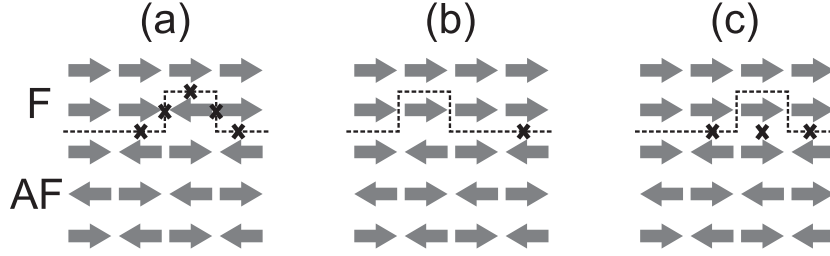
ferromagnetische Wechselwirkung  $J_i$  an der Grenzfläche an, kann man die Austauschwechselwirkung zwischen dem Paar von Spins  $k$  und  $l$  schreiben als  $E_{kl} = -J_i S_k S_l$ . Nimmt man ferner ein einfach kubisches Gitter mit der Gitterkonstanten  $a$  an, so ist die Energiedifferenz der Zustände in Abb. 4.5 gerade  $2J_i/a^2$ . Setzt man dies in Gleichung 4.7 ein, erhält man:

$$H_e = \frac{J_i}{a^2 M_F t_F} \quad (4.8)$$

Diese Formel liefert ein  $H_e$ , welches um zwei Größenordnungen zu gross ist. Um diese Diskrepanz zu beheben, muss ein neuer Mechanismus eingeführt werden, der die Rauigkeit der Grenzfläche enthält.

Betrachtet man den Fall einer einzigen monoatomaren Stufe auf einem einfach kubischen Gitter (Abb. 4.6 (a)), wird ein ferromagnetisch geordnetes nächstes Nachbarpaar der Grenzfläche durch fünf AF-geordnete Paare ersetzt. Das entspricht einer Gesamtabweichung von einer kompensierten antiferromagnetischen Ordnung von sechs. Eine Verschiebung der Stufe nach links entspricht einer Umkehr der F oder AF Domäne und führt entsprechend zu einer ferromagnetischen Abweichung von einer perfekten Kompensation um sechs (Abb. 4.6 (b)). Die Gesamtenergiedifferenz ist somit  $z_i J_i$  mit  $z_i = 12$ . Diese favorisiert letztendlich eine Domäne vor der anderen. Eine genauere Betrachtung zeigt jedoch, dass die Energiedifferenz erniedrigt werden kann, indem sich der Spin der Stufe umkehrt (Abb. 4.6 (c)). Die Grenzflächenenergie wird hiermit um  $5 \times 2J_i$  erniedrigt.

Das neu erzeugte frustrierte Paar erhöht die Energie wiederum um  $2J_{AF}$ , wobei  $J_{AF}$  die AF-Austauschkonstante ist. Die Energiedifferenz zwischen den zwei Domänen wird somit  $2J_i + 2J_{AF}$  oder  $4J$ , falls  $J_i \approx J_{AF} \approx J$ . Mit jeder Grenzflächenrauigkeit ist somit eine lokale Energiedifferenz zwischen zwei Domänen von der Grösse  $2zJ$  gegeben, wobei  $z$  in der Größenordnung von eins liegt.  $J$  wird im Folgenden als gleich angenommen für die Grenzfläche und auf beiden Seiten von ihr (man kann sie also auch mit  $J_{eb}$  gleichsetzen). Der wichtige Punkt ist nun, dass für eine statistisch rauhe Grenzfläche auch



**Abb. 4.6:** Mögliche Spinkonfigurationen an einer nicht planaren AF/F-Grenzfläche. Frustrierte Bindungen sind durch Kreuze markiert. Konfiguration (c) hat einer geringere Energie als (a). (b) ist äquivalent zur Umkehr der Gesamtmagnetisierung im F.

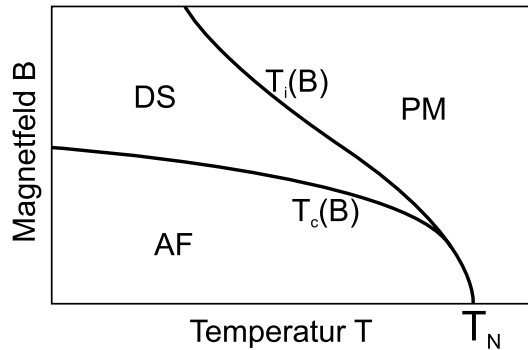
die lokale Grenzflächenenergie  $\sigma_l = \pm zJ/a^2$  statistisch verteilt ist und in einer Region von den Abmessungen  $L^2$  mit  $\sigma \approx \sigma_l/\sqrt{N}$  abnimmt, wobei  $N = L^2/a^2$ . Die Annahme eines Zufallsfeldes und eines Ferromagneten in einem eindomänigen Zustand macht es für den AF energetisch günstig, in Domänen zu zerfallen. Eine senkrechte Domänenwand führt hierbei zu einem Zustand kleinster Energie. Eine weitergehende Betrachtung führt zu einer idealen lateralen Grösse der Domänen von  $L \approx \pi\sqrt{A_{AF}/K_{AF}}$ , wobei  $K_{AF}$  die Anisotropiekonstante des AF ist und  $A_{AF} = J_{AF}/a$  die Austausch-Steifigkeit des AF. Die Höhe einer AF-Domäne ergibt sich entsprechend zu  $h = L/2$ . Formel 4.7 lautet mit diesen Betrachtungen nun:

$$H_e = \frac{2z\sqrt{A_{AF}K_{AF}}}{\pi^2 M_F t_F} \quad (4.9)$$

### 4.3 Domain-State-Modell

In diesem Modell nach Nowak und Usadel [44, 45] werden im AF magnetische Atome statistisch durch unmagnetische Atome oder Leerstellen ersetzt. Man spricht in diesem Zusammenhang von einer „Verdünnung“ des AF. Die Unordnung, die hierdurch erzeugt wird, beschränkt sich nicht, wie im Modell von Malozemoff (siehe Kap. 4.2), auf die F/AF Grenzfläche, sondern erfolgt im gesamten Volumen des AF. Das Phasendiagramm eines dreidimensionalen verdünnten Antiferromagneten in einem externen Feld (DAFF, Diluted Antiferromagnet in an External Field) ist in Abb. 4.7 dargestellt. Im Nullfeld führt ein Unterschreiten der Néel-Temperatur aus der ungeordneten paramagnetischen Phase PM zur antiferromagnetisch geordneten Phase AF. Dies geschieht nur dann, wenn die Verdünnung so gering ist, dass die Besetzung

der Gitterplätze oberhalb der Perkolationschwelle für eine langreichweitige AF-Ordnung liegt. Legt man bei tiefen Temperaturen kleine Felder an, bleibt diese Phase stabil.



**Abb. 4.7:** Schematisches Phasendiagramm eines dreidimensionalen verdünnten AF [44].

Erhöht man die Feldstärke, bildet sich ein metastabiler Domänenzustand DS (Domain State) aus. Alternativ erreicht man diesen durch höhere Verdünnung und Herunterkühlen in einem Magnetfeld. Unterschreitet man die kritische Temperatur  $T_i(B)$ , bildet der AF wiederum metastabile Domänen aus. Die Metastabilität wird durch zwei Effekte erzeugt, welche die Domänenwandbewegung im AF behindern. Dies sind zum einen pinning Effekte, die durch die Verdünnung selbst verursacht werden (random-bond pinning), zum anderen „pinning“-Effekte durch die rauhen Domänenwände, die eine Nettomagnetisierung erhalten und durch die Kopplung an das externe Feld deren Bewegung verhindern (random-field pinning). Diese Effekte werden hervorgerufen durch eine unterschiedlich grosse Anzahl von Defekten auf den zwei Untergitterplätzen des AF [43]. Der eingefrorene Domänenzustand führt zu einer remanenten Magnetisierung, die extrem langsam abfällt [46]. Diese irreversible Nettomagnetisierung kontrolliert letztendlich  $H_e$ . Die Hysteresekurven des FM und AF wurden durch Monte Carlo Simulationen erhalten, ebenso die Domänenstruktur im AF. Das Modell benutzt folgenden Hamiltonoperator:

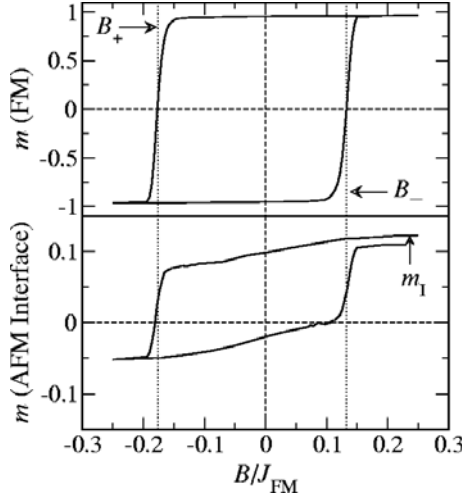
$$\begin{aligned}
H = & -J_F \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \sum_i (d_z S_{iz}^2 + d_x S_{ix}^2 + \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{B}) \\
& - J_{AF} \sum_{\langle i,j \rangle} \epsilon_i \epsilon_j \boldsymbol{\sigma}_i \cdot \boldsymbol{\sigma}_j - \sum_i \epsilon_i (k_z \sigma_{iz}^2 + \boldsymbol{\sigma}_i \cdot \mathbf{B}) \\
& - J_{int} \sum_{\langle i,j \rangle} \epsilon_j \mathbf{S}_i \cdot \boldsymbol{\sigma}_i
\end{aligned} \tag{4.10}$$

$\mathbf{S}_i$  und  $\boldsymbol{\sigma}_i$  sind klassische Heisenberg-Spins im F und AF auf den Plätzen  $i$ . Die erste Zeile beinhaltet die Energien des F, wobei der erste Term die Wechselwirkung der F-Spins untereinander mit der Austauschkonstanten  $J_F$  beschreibt. Der zweite Term enthält die Anisotropie-Energie mit den Anisotropiekonstanten  $d_z$  und  $d_x$  und die Wechselwirkung mit dem externen Feld. Wegen  $d_z > 0$  und  $d_x < 0$  liegt die leichte Richtung entlang der z-Achse. Die zweite Zeile von Formel (4.10) enthält die Energien des AF. Der erste Term stellt die Wechselwirkung der AF-Spins untereinander dar mit der Austauschkonstanten  $J_{AF}$ . Die Faktoren  $\epsilon_i$  können nur die Werte 1 oder 0 annehmen und simulieren die „Verdünnung“ des AF. Bei einem Wert von 0 wird ein Defekt oder eine Leerstelle auf Platz  $i$  eingefügt. Der zweite Term in Zeile zwei von Formel (4.10) enthält die Anisotropie-Energie des AF mit einer leichten Achse entlang z (Anisotropiekonstante  $k_z > 0$ ) und die Wechselwirkung mit dem externen Feld. Die dritte Zeile von Formel (4.10) beschreibt die Wechselwirkung an der F/AF-Grenzfläche. Nur die oberste Lage des AF wechselwirkt mit dem F. Zwei Hysteresekurven zeigt Abb. 4.8. Die obere ist diejenige im F, die untere ist diejenige der ersten Lage des AF and der F/AF-Grenzfläche. Letztere ist nach oben verschoben, d.h. es gibt eine irreversible Nettomagnetisierung in positiver Feldrichtung aufgrund der eingefrorenen Domänenstruktur. Entsprechend ist die F-Hysterese (Abb. 4.8) nach links verschoben, da nun ein höheres Feld nötig ist, um den F antiparallel zur Nettomagnetisierung des AF auszurichten.

Definiert man die vertikale Verschiebung der AF-Hysterese als  $M_{IDS} = M_{AF}(B_-) - M_{AF}(B_+)$  (IDS, irreversible domain state magnetization), kann man für  $H_e$  schreiben [44]:

$$l\mu H_e = J_{int} M_{IDS}, \tag{4.11}$$

wobei  $l$  die Anzahl der ferromagnetischen Lagen ist und  $\mu$  das atomare Moment der AF-Spins. Dieser direkte Zusammenhang von  $H_e$  und  $M_{IDS}$  wird durch Monte-Carlo-Simulationen bestätigt [44]. Die irreversible Magnetisierung der AF-Domänen, die sich durch die vertikale Verschiebung der Hysterese zeigt, setzt sich als Produkt von zwei Anteilen zusammen. Diese sind die



**Abb. 4.8:** Simulierte Hysteresekurven nach dem Domain-State-Modell. Oben: Hysteresese des F, unten: Hysteresese des AF and der F/AF-Grenzfläche [45].

Stärke der Grenzflächenmagnetisierung  $M_I$  des AF nach Feldkühlung und der Anteil  $\alpha$  von  $M_I$ , der über die komplette Hysteresese stabil bleibt. Trägt man dieses Produkt gegen die Dicke des AF auf, erhält man den gleichen Kurvenverlauf wie  $H_e(t_{AF})$ . Das bestätigt den oben angenommenen Zusammenhang zwischen  $H_e$  und  $M_{IDS}$ . Bei zunehmender AF-Dicke ergibt sich zunächst ein maximales  $H_e$ , welches dann wieder abnimmt und sättigt [45]. Die Koerzitivität  $H_c$  des F wird auch durch den AF beeinflusst. Für zunehmendes  $t_{AF}$  nimmt sie ab, wohingegen eine Erhöhung von  $K_{AF}$  auch zu einer Vergrößerung von  $H_c$  führt. Ersteres Verhalten wird durch die Veränderung in der Domänenstruktur des AF erklärt. Nimmt  $t_{AF}$  zu, werden die AF-Domänen grösser und die Domänenwände weicher. Das wiederum verringert  $M_I$  und somit die Koerzitivität des F. Ein erhöhtes  $K_{AF}$  bewirkt, dass man ein grösseres externes Feld braucht, um  $M_I$  zu drehen und somit auch  $M_F$ .  $H_c$  nimmt in diesem Fall zu.

Experimentell wurde das Domain-State-Modell bereits in einigen Arbeiten bestätigt [47–49]. In [48] wurden Co/CoO-Filme auf  $Al_2O_3(0001)$  untersucht. Auf 6 nm Co und 0.4 nm CoO wurde 20 nm „verdünntes“ CoO aufgebracht. Dies wurde zum einen durch Koverdampfen von Co und MgO erreicht, was  $Co_{1-x}Mg_xO$  erzeugt, zum anderen durch Verdampfen von Co mit einem  $O_2$ -Überdruck, was  $Co_{1-x}O$  bildet. Der interessante Aspekt an diesen Experimenten ist, dass nicht die F/AF-Grenzfläche verändert wird (insbesondere ihre Rauigkeit), sondern eine Erzeugung von magnetischen Defekten ledig-

lich im Volumen des AF stattfindet. Nach Einbringung der defektbehafteten AF-Schichten auf das CoO wird eine Erhöhung von  $H_e$  um einen Faktor von drei bis vier festgestellt. Somit kann  $H_e$  durch Kontrolle der Defekte im Volumen des AF kontrolliert werden. In diesen experimentellen Arbeiten wurden die Defekte im AF (CoO) allerdings nicht direkt nachgewiesen, sondern es wurde indirekt durch Messung der Gitterkonstanten der AF-Schicht auf Defekte geschlossen. Vorteilhafter wäre ein direkter Nachweis von Defekten im AF, z.B. durch eine lokale Messmethode wie die Mössbauer-Spektroskopie. Auf diesen Punkt wird in Kapitel 6.2 eingegangen.

## 4.4 Das Modell von Kiwi

Das Modell von Kiwi ist insofern interessant, als dass es eine partielle Domänenwand im Ferromagneten vorhersagt [50]. Diese Annahme wird nur von wenigen Modellen verwendet und ist bisher nicht systematisch untersucht worden. Weiterhin wird eine Abhängigkeit von  $H_e \sim t_F^{-1}$  ( $t_F$  ist die Dicke des Ferromagneten) vorhergesagt, die auch experimentell beobachtet wurde (z.B. in [51]). Es ist ein analytisches Modell, welches davon ausgeht, dass die Spinstruktur der ersten Monolage eines kompensierten AF an der F/AF-Grenzfläche in eine verkantete Struktur einfriert, sobald man auf die Néel-Temperatur des AF abgekühlt hat. Die Berechnungen in diesem Modell wurden mit den experimentell ermittelten mikroskopischen Parametern (Austausch- und Anisotropiekonstanten) von  $\text{FeF}_2$  und  $\text{FeMn}_2$  durchgeführt. Es wird bestätigt, dass nur der Magnetisierungswinkel der ersten Lage des AF an der F/AF-Grenzfläche in Bezug zur Richtung des Einkühlfeldes von  $90^\circ$  abweicht ( $98^\circ$  für  $\text{FeF}_2$  und  $93^\circ$  für  $\text{FeMn}_2$ ). Bereits bei der zweiten AF-Monolage ist der Winkel wieder nahezu  $90^\circ$ . Berechnungen für den Ferromagneten zeigen, dass beim Ummagnetisierungsvorgang die F-Lagen an der F/AF-Grenzfläche gegenüber einer „freien“ F-Lage (65 Monolagen von der Grenzfläche entfernt) verdreht sind. Es bildet sich somit eine magnetische Spirale aus. Der maximale Verdrehungswinkel ist allerdings kleiner als  $20^\circ$ . Somit kann nur wenig Energie in der partiellen Domänenwand gespeichert werden, was die realistischeren Vorhersagen dieses Modells in Bezug auf die Grösse von  $H_e$  erklärt. Eine direkte experimentelle Bestätigung dieser Domänenwand wurde erst kürzlich von Macedo et al. [52] an einer Fe/Mn<sub>2</sub> Struktur vorgenommen. Mittels NRS (Nuclear Resonant Scattering) wurde an einer  $^{57}\text{Fe}$ -Sondenschicht, die diagonal zwischen zwei keilförmigen  $^{56}\text{Fe}$ -Lagen eingefügt wurde, tiefenabhängig die  $^{57}\text{Fe}$ -Spinrotation während einer Magnetisierungsumkehr bei 10 K bestimmt (unterhalb der Néel-Temperatur des AF). Von  $0^\circ$  bis  $45^\circ$  (alle Winkelangaben beziehen sich auf die Fe-

Magnetisierung bezüglich des Einfrierfeldes) findet eine kontinuierliche Rotation der Fe-Momente statt, danach wird ein Sprung auf  $\pm 135^\circ$  beobachtet, d.h. von einer leichten Richtung eines  $\text{MnF}_2$ -Zwillings zur anderen. Die Magnetisierungsumkehr und Sättigung wird in einer weiteren Entfernung von der F/AF-Grenzfläche schneller erreicht, was auf eine Spinrotation analog zu einem Spiralmagneten hinweist.

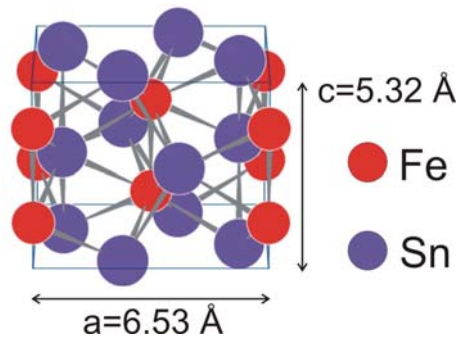


## 5. Der Antiferromagnet FeSn<sub>2</sub>

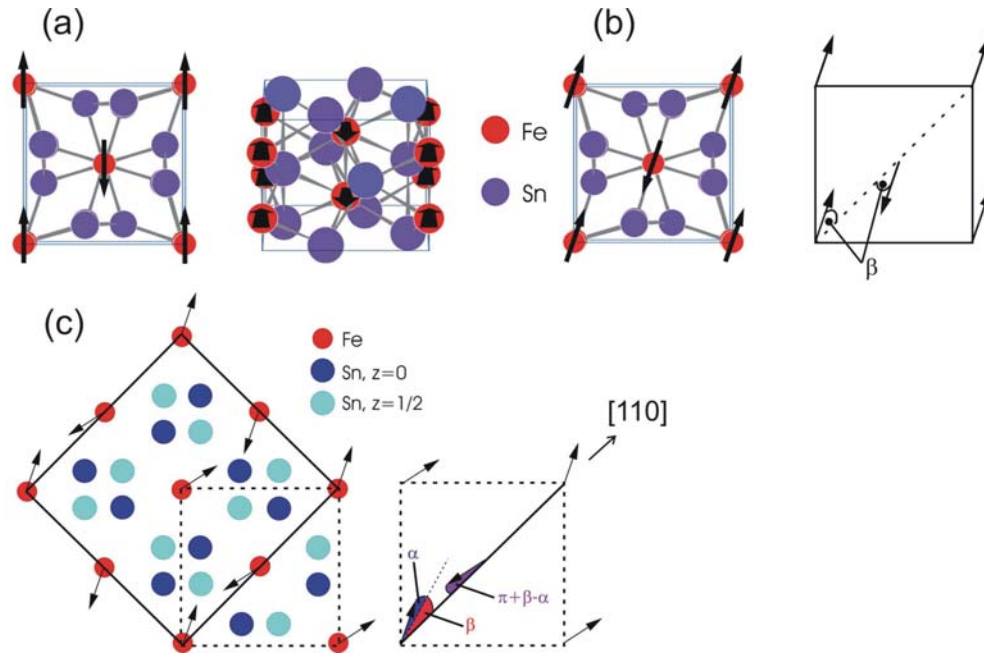
### 5.1 Volumeneigenschaften des Antiferromagneten FeSn<sub>2</sub>

Die intermetallische Verbindung FeSn<sub>2</sub> ist ein Antiferromagnet mit einer Néel Temperatur  $T_N$  von 378 K. Es wurden zahlreiche Untersuchungen an FeSn<sub>2</sub> mit Hilfe der Mössbauerspektroskopie durchgeführt [53–56]. Dies bietet sich vor allem deshalb an, weil hier zwei Mössbauerisotope vorhanden sind, <sup>57</sup>Fe und <sup>119</sup>Sn. Im Fall von <sup>119</sup>Sn wird das transferierte Hyperfeinfeld gemessen, da Sn selbst unmagnetisch ist. Das magnetische Hyperfeinfeld  $B_{hf}$  von <sup>57</sup>Fe bei 80 K hat eine Grösse von 15 T, bei RT nimmt es ab auf 11 T. Die Kristallstruktur des FeSn<sub>2</sub> ist in Abb. 5.1 dargestellt. Sie ist tetragonal und die Raumgruppe ist I4/mcm, mit  $a=6.53 \text{ \AA}$  und  $c=5.32 \text{ \AA}$  [56].

Die Fe-Atome besetzen den Platz  $(0, 0, \frac{1}{4})$ , die Sn-Atome  $(x, \frac{1}{2} + x, 0)$ , mit  $x=0.1611$ . Die Fe-Atome formen Ketten parallel zur  $c$ -Achse, wobei jedes Fe-Atom im Zentrum eines quadratischen Antiprismas aus Sn-Atomen sitzt. Jedes Sn-Atom hat vier nächste Fe-Nachbarn im Abstand von 2.79 Å, welche zu zwei benachbarten Fe-Ketten gehören. Der elektrische Feldgradient (EFG) an den Sn-Plätzen hat seine Hauptachse in der (001)-Ebene, entlang der [110] oder  $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Eine Unterscheidung zwischen [110] oder  $[1\bar{1}0]$  ist nicht möglich, da für beide Fälle identische Mössbauerspektren



**Abb. 5.1:** Die Kristallstruktur von FeSn<sub>2</sub>.



**Abb. 5.2:** Die magnetische Struktur von  $\text{FeSn}_2$  für  $T$  knapp unterhalb  $378\text{ K}$  (a),  $93\text{ K} < T < 378\text{ K}$  (b), und  $T < 93\text{ K}$  (c).

erhalten werden [55]. Untersuchungen der magnetischen Struktur von  $\text{FeSn}_2$  wurden an Pseudoeinkristallen mit Neutronenstreuung, Magnetometrie und Mössbauerspektroskopie von Venturini et al. erhalten [56]. Knapp unterhalb  $T_N$  liegt die magnetische Spinstruktur in der  $(001)$ -Ebene entlang den  $[100]$ -Richtungen (Abb. 5.2(a)). Für den Temperaturbereich  $93\text{ K} < T < T_N$  rotieren die Fe-Momente beim Abkühlen kontinuierlich und kollinear um einen Winkel  $\beta$ , der bei  $93\text{ K}$  einen Maximalwert von  $26^\circ$  annimmt (Abb. 5.2(b)). Für  $T < 93\text{ K}$  wird die magnetische Einheitszelle doppelt so gross wie die chemische und die Fe-Momente bilden eine verkantete Struktur entlang den  $[110]$ -Richtungen nach der Art  $[\beta + \alpha, \pi + \beta - \alpha]$  (siehe Abb. 5.2).  $\beta$  nimmt mit abnehmender Temperatur ab und strebt gegen null, wohingegen  $\alpha$  bei  $4.2\text{ K}$  einen Wert von  $28^\circ$  annimmt.

## 5.2 Eigenschaften dünner $\text{FeSn}_2$ -Filme auf $\text{InSb}(001)$

Es fanden umfangreiche Vorarbeiten statt, um das Wachstum und die Struktur von dünnen  $\text{FeSn}_2$ -Filmen auf  $\text{InSb}(001)$  zu untersuchen [57]. Dies geschah vor allem im Hinblick auf die nachfolgende Herstellung von austauschgekoppelten Fe/ $\text{FeSn}_2$ -Bilagen. Die erhaltenen Ergebnisse werden in diesem Ka-

Probe	T <sub>s</sub> (°C)	t (nm)
A	250	max. 2.7
B	250	max. 2.75
C	200	100
D	250	30
E	25	15
F	250	30
G	250	15
H	150	20
I	300	15

**Tab. 5.1:** Probenbezeichnungen, Wachstumstemperatur  $T_s$  und  $^{57}\text{FeSn}_2$ - $\text{FeSn}_2$ -Gesamtdicke  $t$  der Proben.

pitel vorgestellt. FeSn<sub>2</sub>-Filme wurden auf kommerziellen InSb(001)-Substraten mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) hergestellt. InSb besitzt eine kubische Kristallstruktur der Raumgruppe F43m und eine Gitterkonstante von  $a=0.647$  nm. Dies passt sehr gut mit der Gitterkonstanten von FeSn<sub>2</sub> zusammen ( $a(\text{FeSn})=0.653$  nm). Die Substrate wurden zunächst in Aceton und Ethanol gereinigt und dann in die Ultrahochvakuumkammer (UHV-Kammer) eingeschleust. Im UHV wurden sie bei einer Substrattemperatur von 200 °C für 90 min durch Sputtern mit Ar-Ionen gereinigt. Die Strahlenergie, der Ionenstrom und der Partialdruck des Argons betragen jeweils 0.5 keV, 1  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , und  $5.5 \cdot 10^{-5}$  mbar. Danach folgte eine Temperung bei 350 °C für 10-12 h. Mittels Augerelektronenspektroskopie (AES) konnten nach dieser Prozedur keine Verunreinigungen festgestellt werden. RHEED (Reflection High Energy Diffraction) und LEED (Low Energy Electron Diffraction) bestätigten eine glatte und wohlgeordnete Substratoberfläche mit einer (4×2)-Rekonstruktion. Die FeSn<sub>2</sub>-Filme wurden durch Koevaporation von Fe (Reinheit von 99.9985 at.%) und Sn (Reinheit von 99.995 at.%) aus zwei unabhängigen, Verdampferzellen hergestellt. Der Druck während des Aufdampfens betrug  $8 \cdot 10^{-10}$  mbar, der Basisdruck der Kammer  $1 \cdot 10^{-10}$  mbar. Die Aufdampfpraten betragen 0.03 Å/s für Fe und 0.137 Å/s für Sn. Die Aufdampfpraten wurden durch kalibrierte Schwingquartze kontrolliert. Die individuellen Raten bestimmen so letztendlich die Stöchiometrie der Probe.

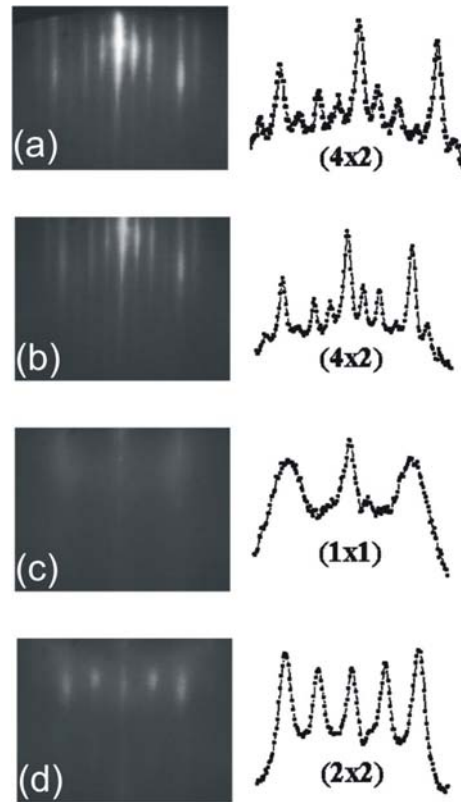
Es wurden verschiedene Substrattemperaturen während des Aufdampfens benutzt. Diese lagen zwischen 25 und 350 °C. SONDENSCHICHTEN aus  $^{57}\text{FeSn}_2$  (zu 95 % angereichert mit  $^{57}\text{Fe}$ ), 5 bis 15 nm dick, wurden auf die FeSn<sub>2</sub> Oberflächen ( $\sim 2\%$   $^{57}\text{Fe}$ -Gehalt) aufgebracht, um die chemische Ordnung und die Spinstruktur der FeSn<sub>2</sub>-Grenzfläche ex-situ mittels  $^{57}\text{Fe}$ -CEMS zu

untersuchen. Die <sup>57</sup>FeSn<sub>2</sub>/FeSn<sub>2</sub> Strukturen mit Gesamtdicken  $t$  zwischen 15 und 100 nm wurden schliesslich mit einer 5 nm dicken Sn-Schicht abgedeckt, um eine Oxidation der Proben zu unterbinden. Die Oberflächenstruktur aller FeSn<sub>2</sub>-Filme wurde während des Wachstums mit RHEED kontrolliert. Der Elektronenstrahl hatte dabei eine Energie von 10 keV und besass einen Strom von 20  $\mu$ A. Der Einfallswinkel betrug 3° relativ zur Probenoberfläche und die Einfallrichtung war entlang der [110]-Richtung des InSb(001)-Substrats. Für Proben A und B wurden die RHEED-Reflexe auf dem Leuchtschirm alle paar Sekunden mit Hilfe einer CCD-Kamera aufgenommen und später mit Hilfe eines PCs ausgewertet. In-situ Temperungen von 250 °C bis 350 °C wurden im UHV an Proben C, D, E und F für verschiedene Anlasszeiten durchgeführt. <sup>57</sup>Fe-CEM-Spektren wurden bei RT mit einem He/CH<sub>4</sub>-Durchflusszähler aufgenommen. Tieftemperatur-CEM-Spektren wurden mit Hilfe eines Channeltron-Detektors aufgenommen. Dieser wurde zusammen mit der Probe in einen Helium-Bad-Kryostat montiert. Eine <sup>57</sup>Co-Quelle in einer Rh-Matrix wurde für die Messungen benutzt. Die  $\gamma$ -Strahlen fielen senkrecht zur Probenebene ein. Die Auswertung der CEM-Spektren wurde mit einem least-squares-Verfahren durchgeführt. Hierzu wurde das NORMOS Programmpaket von R. A. Brand benutzt [58].

### 5.2.1 Struktur der FeSn<sub>2</sub>-Filme ohne Wärmebehandlung

Die RHEED-Reflexe eines sauberen InSb(100)-Substrats entlang der [110]-Richtung zeigen neben den Fundamentalreflexen zusätzliche Überstrukturreflexe, die auf eine (4 $\times$ 2)-Oberflächenrekonstruktion schliessen lassen (Abb. 5.3(a), *times2* nicht gezeigt). Typische RHEED-Profile von FeSn<sub>2</sub>-Filmen unterschiedlicher Dicke, die bei 250 °C aufgewachsen wurden, sind in Abb. 5.3 gezeigt.

Rechts findet sich das jeweils zugehörige transversale Intensitätsprofil, welches entlang eines horizontalen Schnittes durch die Reflexe aufgenommen wurde. In einem Dickenbereich  $t < 0.1$  nm bleibt die (4 $\times$ 2)-Rekonstruktion zunächst erhalten (Abb. 5.3(b)). Nach 0.32 nm FeSn<sub>2</sub> findet eine Umwandlung in eine fundamentale (1*times*1)-Struktur statt (Abb. 5.3(c)) und für Dicken ab ca. 0.6 nm erhält man schliesslich eine (2 $\times$ 2)-Rekonstruktion (Abb. 5.3(d)). Diese bleibt auch für grössere Dicken erhalten. Weiterhin kann aufgrund der Umwandlung der streifigen RHEED-Reflexe in diffuse punktförmige Reflexe ab ca. 2 Monolagen FeSn<sub>2</sub> auf ein 3D-Inselwachstum geschlossen werden. Dies konnte auch durch eine Beobachtung der Intensitätsoszillationen des (0,0)-Reflexes geschlossen werden (nicht gezeigt), der keine oder nur sehr schwache Intensitätsoszillationen zeigte, was ebenfalls auf 3D-Wachstum hinweist und kein lagenweises Aufwachsen. Durch Ausmessen der horizonta-

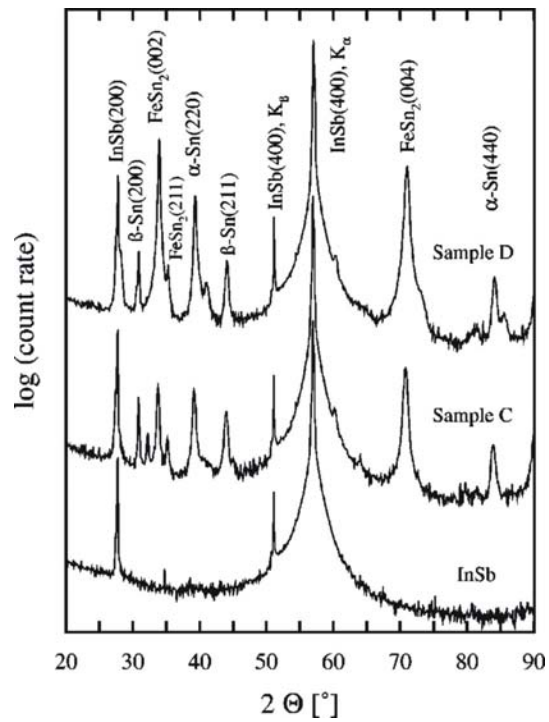


**Abb. 5.3:** Typische RHEED-Reflexe entlang der  $[110]$ -Richtung des InSb(100)-Substrats von FeSn<sub>2</sub>-Filmen, aufgedampft bei 250 °C. Die Aufnahmen entsprechen folgenden Dicken: Sauberes InSb(001)-Substrat (a), 0.1 nm (b), 0.32 nm (c), und 0.66 nm (d). Die Kurven rechts sind die entsprechenden transversalen Intensitätsprofile. Die Elektronenenergie für alle Aufnahmen betrug 10 keV.

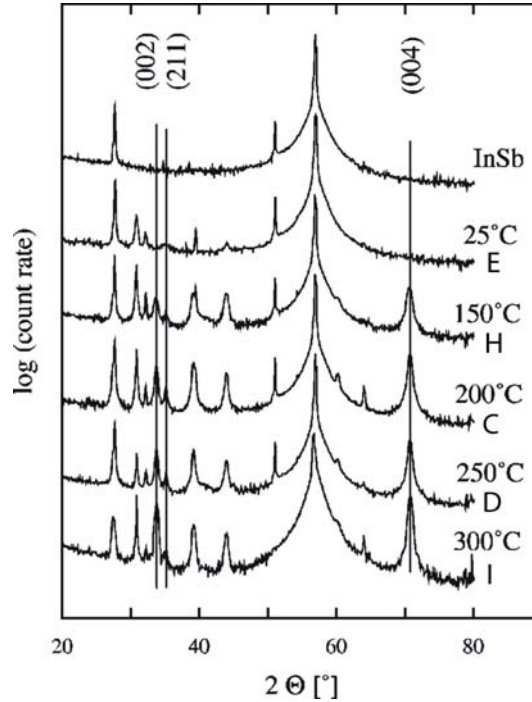
len bzw. vertikalen Abstände der RHEED-Reflexe konnten während des Aufwachsens die Gitterkonstanten in der Ebene und senkrecht zur Probenebene gemessen werden. Als Referenz wurden die Abstände des InSb-Substrats und dessen Gitterkonstante von  $a=0.647$  nm benutzt. Die Auswertung erfolgte über die Bragg-Formel  $d_f = (k_s/k_f)d_s$ , wobei  $d_f$  und  $d_s$  die Abstände der Kristallebenen des Films und des Substrats sind.  $k_f$  und  $k_s$  sind die entsprechenden Abstände der Reflexe 1. Ordnung im k-Raum bezüglich der Reflexion 0. Ordnung. Es wurde gefunden, dass die in-plane-Gitterkonstante  $a$  im Bereich der  $(1 \times 1)$ -Rekonstruktion zunächst um 10% ansteigt, um dann im Bereich der  $(2 \times 2)$ -Rekonstruktion auf einen Wert abzufallen, der 1% über dem vom FeSn<sub>2</sub> Vollmaterial liegt. Die Gitterkonstante  $c$  konnte nur im  $(2 \times 2)$ -Bereich gewonnen werden. Hier fällt die Gitterkonstante stark ab, ausgehend von einem Wert nahe bei  $a(\text{InSb})$  zu einer Grösse, die 2% höher ist als die Gitterkonstante  $c$  von FeSn<sub>2</sub>.

Die  $\theta$ - $2\theta$ -Röntgenbeugung der aufgewachsenen Filme zeigt eine hohe kristallographische Textur entlang der  $c$ -Achse an (senkrecht zur Probenebene). Abb. (5.4) zeigt die Röntgenaufnahmen eines InSb-Substrats und zweier <sup>57</sup>FeSn<sub>2</sub>/FeSn<sub>2</sub>-Filme mit unterschiedlicher Dicke (Probe C und D), beide aufgewachsen bei 200 °C. Die Miller-Indizes der Reflexe mit grösster Intensität sind jeweils eingezeichnet und identifiziert. Neben FeSn<sub>2</sub> sind auch Reflexe von  $\alpha$ -Sn und  $\beta$ -Sn zu erkennen. Dies kommt dadurch zustande, dass die beiden Molekularstrahlen der Verdampferzellen auf der Probe nicht perfekt zur Deckung kommen. Am Probenrand kann es Bereiche geben, die entweder nur Sn oder Fe enthalten. Sn wächst auf InSb epitaktisch als  $\alpha$ -Sn auf (kubisch,  $a=0.649$  nm), wohingegen das Sn der Deckschicht polykristallin  $\beta$ -Sn ist (tetragonal,  $a=0.583$  nm,  $c=0.318$  nm). Wegen des kleinen Anteils an polykristallinem Fe, ist dieses nicht im Röntgendiagramm zu erkennen.

Nach Aufdampfen der Schichten sind zusätzliche starke Reflexe bei 34° und 70° zu erkennen. Dies sind die Reflexionen von FeSn<sub>2</sub>(002) und FeSn<sub>2</sub>(004). Weiterhin findet man einen starken Reflex bei 39° ( $\alpha$ -Sn(220)). Die weniger stark ausgeprägten Reflexe bei 30° und 44° gehören zu  $\beta$ -Sn. Der schwache Reflex bei 35° gehört zu FeSn<sub>2</sub>(211). In einer polykristallinen FeSn<sub>2</sub>-Schicht ist der (002)-Reflex sieben mal kleiner als der (211)-Reflex. In einer perfekt epitaktischen Schicht sollte der (211)-Reflex eine Intensität von Null haben. Aus dem Intensitätsverhältnis  $R = I_{002}/I_{211}$  der Reflexe FeSn<sub>2</sub>(002) und FeSn<sub>2</sub>(211) kann also der Grad der Textur der FeSn<sub>2</sub>-Filme bestimmt werden. Das Verhältnis sollte von einem Wert von  $1/7 \sim 0.14$  für eine polykristalline Schicht auf einem sehr grossen Wert für stark texturierte Filme ansteigen. Wir erhalten Werte von  $R > 5$ . Dies entspricht einem Verhältnis von vornehmlich (002)-orientierten Ebenen zu zufällig orientierten Ebenen (Beitrag zum (211)-Reflex) von  $N_{002}/N_{211} > 5/0.14 = 36$ . Aus



**Abb. 5.4:**  $\theta$ - $2\theta$ -Röntgendiagramm von zwei FeSn<sub>2</sub>-Filmen unterschiedlicher Dicke (Probe C: 100 nm und Probe D: 30 nm), beide bei 200°C aufgewachsen. Das Beugungsdiagramm eines sauberen InSb(001)-Substrats ist als Referenz gezeigt. Die Miller Indizes der verschiedenen Phasen wurden eingezeichnet (Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung).



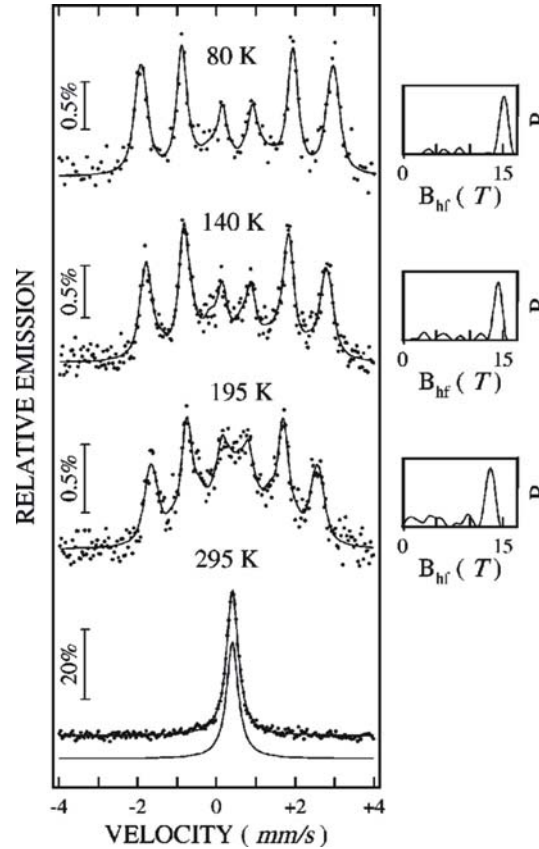
**Abb. 5.5:**  $\theta$ - $2\theta$ -Röntgendiagramm von dünnen FeSn<sub>2</sub>-Filmen, aufgewachsen bei unterschiedlichen Substrattemperaturen und eines sauberen InSb-Substrats. Die (002), (211) und (004)-Reflexe des FeSn<sub>2</sub> sind durch Linien kenntlich gemacht (Cu-K <sub>$\alpha$</sub> -Strahlung).

$(N_{002} - N_{211})/N_{002} > 0.97$  ergibt sich, dass mehr als 97% der (002)-Ebenen korrekt orientiert sind ( $c$ -Achse senkrecht zur Probenoberfläche).

Röntgendiagramme von Proben E, H, D, G und I mit Dicken zwischen 15 und 30 nm und aufgewachsen bei verschiedenen Substrattemperaturen sind in Abb. 5.5 zu sehen. Ein schwacher und breiter (211)-Reflex bei  $\approx 35^\circ$  ist bei Probe E zu sehen ( $T_s = 25^\circ\text{C}$ ), was auf eine polykristalline Schicht schliessen lässt (es werden hier auch Debye-Scherrer-Ringe im RHEED gesehen). Für eine Substrattemperatur von  $T_s = 150^\circ\text{C}$  wird der (002)-Reflex bei  $34^\circ$  bereits ausgeprägter und grösser als der (211)-Reflex, aber ein polykristalliner Anteil ist immer noch vorhanden. Für Proben, die bei  $T_s > 200^\circ\text{C}$  aufgewachsen wurden, erhält man Werte von  $R > 10$ , was auf eine Textur von 98.6% entlang der  $c$ -Achse hinweist. Für Proben, die bei diesen Temperaturen hergestellt werden, kann man also von guter Epitaxie sprechen.

CEM-Spektren von Probe D bei verschiedenen Temperaturen sind in Abb. 5.6 gezeigt. Die Sextetts wurden mit einer magnetischen Hyperfeinfeldverteilung  $P(B_{hf})$  gefittet. Bei 80 K besteht das Spektrum aus einem magnetische





**Abb. 5.6:** CEM-Spektren von Probe D ( $T_s=200$  °C,  $t=30$  nm) bei verschiedenen Temperaturen. Rechte Seite: korrespondierende Hyperfeinfeldverteilungen  $P(B_{hf})$ .

Sextett mit einem Hauptanteil der Hyperfeinfeldverteilung bei  $B_{hf} = 15.0(1)$  T und einer Isomerieverschiebung (relativ zu bcc-Fe bei RT) von  $\delta = 0.5$  mm/s. Dies stimmt mit den Literaturwerten der FeSn<sub>2</sub>-Phase bei tiefen Temperaturen überein [53, 54]. Eine Erhöhung der Temperatur führt zu einem Zusammenbruch des Hyperfeinfeldes, welches bei RT zu einer paramagnetischen Einzellinie kollabiert ist, mit den Parametern  $\delta = 0.40(1)$  mm/s und  $\Gamma = 0.35(1)$  mm/s. Vom Temperaturverlauf des Hyperfeinfeldes kann auf eine Néel Temperatur von 250(10) K geschlossen werden. Die Reduktion von  $T_N$  kann entweder ein finite size Effekt aufgrund der Dünne des Films sein oder aufgrund fehlerhafter Stöchiometrie auftreten, die zu strukturellen Defekten führen kann, z.B. eine fehlerhafte Besetzung der Fe und Sn-Plätze im FeSn<sub>2</sub>-Gitter.

Zusätzliche CEM-Spektren bei RT für Proben unterschiedlicher Dicke,

aber ansonsten nahezu gleicher Aufdampfbedingungen sind in Abb. 5.7 gezeigt. Nur Probe C ( $T_s=200$  °C,  $t=100$  nm) zeigt bei RT ein Spektrum mit einem Übergang von der antiferromagnetischen in die paramagnetische Phase. Hier ist ebenso ein kleiner Anteil an bcc-Fe zu erkennen aus den nicht überlappenden Molekularstrahlbereichen. Die dünneren Proben D, G, F und E zeigen lediglich Einzellinien mit einer kleineren Linienbreite für die dünnste Probe (Probe G,  $t=15$  nm). Insbesondere der Vergleich mit Probe D, die wie Probe C bei  $T_s=200$ °C aufgedampft wurde, zeigt, dass  $T_N$  mit der Gesamtschichtdicke zunimmt. Berücksichtigt man die Zunahme der Linienbreite von Probe E nach dem Abkühlen auf 90 K von  $\Gamma=0.52(1)$  mm/s auf  $\Gamma=0.88(1)$  mm/s, kann man ihre Néel-Temperatur zu etwa 90 K abschätzen.

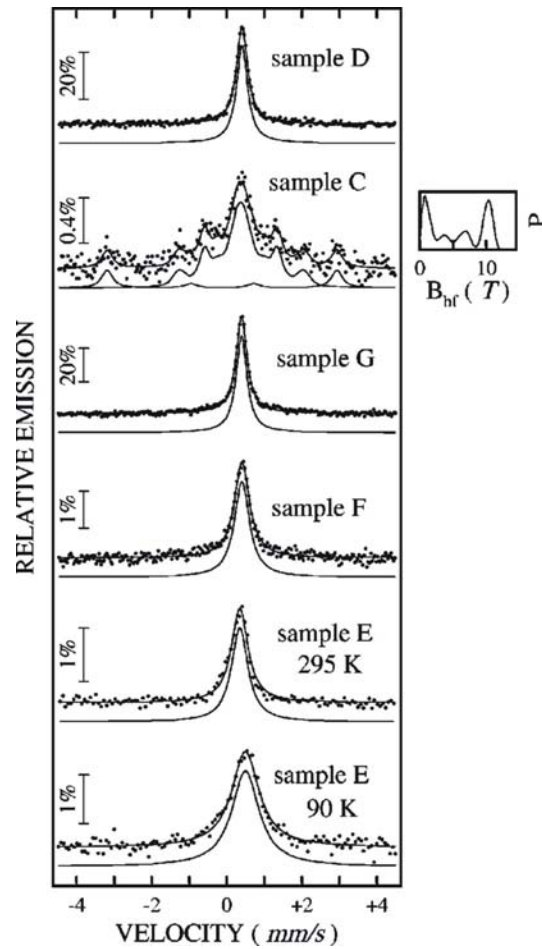
Generell ist eine Reduktion von  $T_N$  mit abnehmender Filmdicke von der Theorie her zu erwarten [59]. Insbesondere für metallische Spingläser wurden unterhalb 100 nm drastische finite size Effekte gefunden aufgrund der konkurrierenden F und AF-Wechselwirkungen in diesen Systemen [60].

### 5.2.2 Einfluss von Wärmebehandlungen auf die Struktur der FeSn<sub>2</sub>-Filme

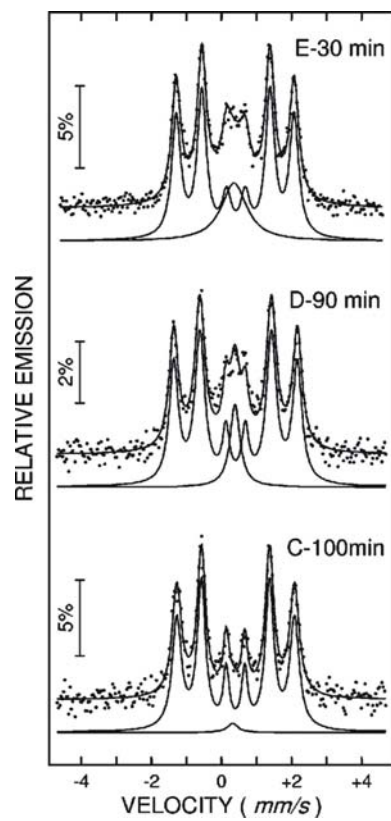
Um dünne FeSn<sub>2</sub>-Filme mit einer Néel-Temperatur oberhalb RT zu erzeugen, wurden Wärmebehandlungen durchgeführt. CEM-Spektren bei RT von Proben E, D und C nach isothermer Wärmebehandlung bei 350 °C im UHV für unterschiedliche Zeiten sind in Abb. 5.8 gezeigt.

Sie bestehen aus einem dominanten Sextett mit einer weniger intensiven breiten Einzellinie. Das magnetische Sextett entspricht einem Hyperfeinfeld von 10.5(1) T und einer Isomerieverschiebung von 0.40(1) mm/s. Das Linienverhältnis ist 3:4:1:1:4:3. Diese Werte beweisen, dass eine wohlgeordnete FeSn<sub>2</sub>-Phase mit in der Ebene orientierten Fe-Spins und einem  $T_N > RT$  vorliegt. Allerdings bleibt ein ungeordneter Anteil zurück, der mit längerer Wärmebehandlung immer kleiner wird. Dieser wird durch die relative Intensität der unmagnetischen Einzellinie repräsentiert und wird erzeugt durch Fe-Atome in strukturell ungeordneten FeSn<sub>2</sub>-Bereichen. Für eine Wärmebehandlung bei 350 °C ist dieser Anteil nach 90 min nahezu Null (Abb. 5.8, unten). Allerdings nimmt bei dieser Temperatur die kristallographische Textur entlang der c-Achse ab. Der Grad der Textur  $R = I_{200}/I_{211}$  (s. Kapitel 5.2.1) fällt nach einer Behandlung von 100 min auf einen Wert von eins (siehe Abb. 5.9 (a)).

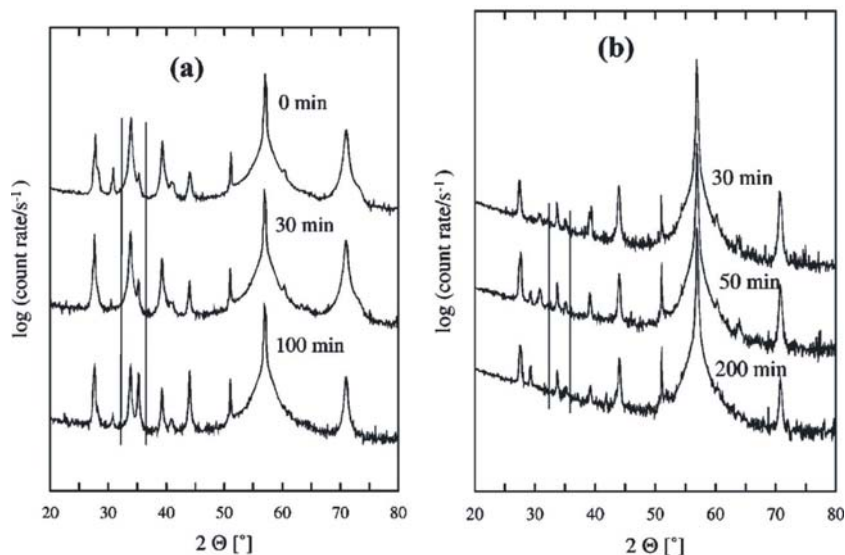
Temperaturen kleiner als 350 °C erhalten zwar die c-Achsen-Textur (siehe Abb. 5.9 (b)), führen aber nach Betrachtung der CEM-Messungen zu einem weiterhin hohen Grad an atomarer Unordnung.



**Abb. 5.7:** CEM-Spektren von Probe D ( $T_s=200\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t=30\text{ nm}$ ), C ( $T_s=200\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t=100\text{ nm}$ ), G ( $T_s=250\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t=15\text{ nm}$ ), F ( $T_s=250\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t=30\text{ nm}$ ) und E ( $T_s=25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t=15\text{ nm}$ ) bei RT. Unterstes Spektrum: Probe E bei 90 K. Rechte Seite: korrespondierende Hyperfeinfeldverteilungen  $P(B_{hf})$ .



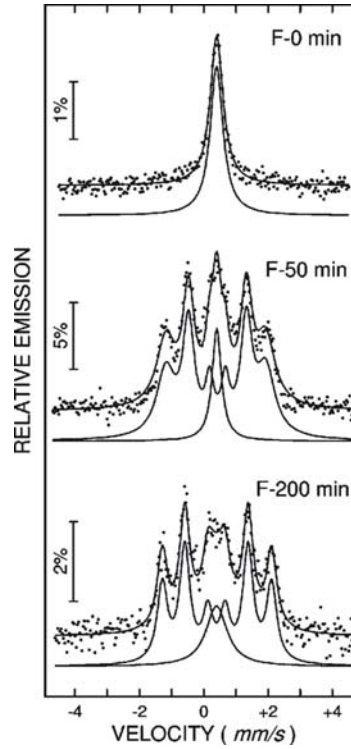
**Abb. 5.8:** RT-CEM-Spektren von Probe E ( $T_s=25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t=15\text{ nm}$ ), D ( $T_s=200\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t=30\text{ nm}$ ) und C ( $T_s=200\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t=100\text{ nm}$ ) bei RT nach Wärmebehandlungen bei  $350\text{ }^\circ\text{C}$  für 30, 90 und 100 min.



**Abb. 5.9:** (a) Röntgendiagramme von Probe C ( $T_s=200$  °C,  $t=100$  nm) nach Wärmebehandlung bei 350 °C für unterschiedliche Anlassdauern. (b) Röntgendiagramme von Probe F ( $T_s=250$  °C,  $t=30$  nm) nach Wärmebehandlung bei 300 °C für unterschiedliche Anlassdauern.

Das CEM-Spektrum in Abb. 5.10 von Probe F nach 200 min Wärmebehandlung verfügt immer noch über eine starke Einzellinie mit einem spektralen Flächenanteil von 18%, obwohl die Textur im Röntgendiagramm (wegen des ausgeprägten (002)-Reflexes) bereits sehr gut ist (Abb. 5.9 (b), unten).

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass in diesem Kapitel FeSn<sub>2</sub>-Filme auf InSb(001) mit den Dicken von 15 bis 100 nm untersucht wurden. Es wurde gezeigt, dass für Wachstumstemperaturen grösser als 150 °C und kleiner als 300 °C für alle Dicken gute (002)-Epitaxie erreicht werden kann. Die Gitterkonstante in der Ebene der Filme, relativ zur Gitterkonstanten von InSb, steigt als Funktion der Dicke zunächst um 10% an und fällt dann wieder ab, um schliesslich bei einem 2% höheren Wert zu sättigen. Die Gitterkonstante senkrecht zur Filmebene startet zunächst mit einem Wert nahe bei  $a(\text{InSb})$ , um dann kontinuierlich abzufallen und ca. 1% über der Gitterkonstanten von FeSn<sub>2</sub> zu sättigen. Die niedrigen Néel-Temperaturen der Filme ohne Wärmebehandlung sind hauptsächlich auf partielle atomare Unordnung der Fe und Sn-Plätze zurückzuführen. Allerdings gibt es auch eine Dickenabhängigkeit von  $T_N$ . Die korrekte atomare FeSn<sub>2</sub>-Ordnung kann durch geeignete Wärmebehandlungen verbessert werden. Die optimale Temperatur liegt hierbei im Bereich von  $T_s = 300\text{--}350$  °C. Höhere Temperaturen



**Abb. 5.10:** RT-CEM-Spektren von Probe F ( $T_s = 250 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 30 \text{ nm}$ ) nach Wärmebehandlung bei  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  für unterschiedliche Anlassdauern.

zerstören die Epitaxie, während niedrigere Temperaturen keine gute atomare Ordnung erzeugen können. Die Fe-Spins liegen stets in der Ebene der mit Sn abgedeckten  $^{57}\text{FeSn}_2/\text{FeSn}_2$ -Proben. Somit kann gesagt werden, dass epitaktische  $\text{FeSn}_2(001)$ -Filme mit einem  $T_N$  oberhalb RT geeignete Antiferromagnete sind, um die Grenzflächenstruktur (insbesondere die Spinstruktur der Fe-Atome in der  $\text{FeSn}_2$ -Schicht) am austauschgekoppelten Fe/ $\text{FeSn}_2$ -System zu untersuchen.

## 6. Das System Fe/FeSn<sub>2</sub>/InSb(001)

### 6.1 Fe-bedeckungsinduzierte senkrechte Spinkomponenten der antiferromagnetischen Spinstruktur in austauschgekoppelten Fe/FeSn<sub>2</sub>-Bilagen

#### 6.1.1 Vorbemerkungen

In diesem Kapitel wurde der Einfluss der ferromagnetischen Fe-Deckschicht auf die antiferromagnetische Spinstruktur in austauschgekoppelten Fe/FeSn<sub>2</sub>(001)-Bilagen untersucht. Die Frage, ob und wie sich die AF-Spinstruktur in Grenzflächennähe in realen austauschgekoppelten Systemen von der F-Deckschicht im Nullfeld beeinflusst wird, ist von grosser Bedeutung für theoretische Modelle. Wie bereits in Kap. 4 beschrieben wurde, ist das Exchange-Bias-Feld  $H_e$  proportional zur Stärke der Wechselwirkung an der F/AF-Grenzfläche. Dies kann man im Meiklejohn-Bean-Modell durch das Skalarprodukt  $\mathbf{S}_F \cdot \mathbf{S}_{AF} = S_F S_{AF} \cos(\alpha)$  ausdrücken.  $\alpha$  ist der Winkel zwischen den ferromagnetischen und antiferromagnetischen Grenzflächenspins  $\mathbf{S}_F$  und  $\mathbf{S}_{AF}$ . In den aktuellen Modellen von Malozemoff [42] und dem Domain-State-Modell [44], die Zufallsfelder und Domänenbildung berücksichtigen, ist  $H_e \sim \sqrt{K_{AF} A_{AF}} \cos(\alpha)$ , wobei  $K_{AF}$  die Anisotropiekonstante und  $A_{AF}$  die Austauschsteifigkeit des AF sind [40, 61]. Man sieht, dass die experimentell gefundene Verschiebung  $H_e$  der Hysterese mit  $\cos(\alpha)$  skalieren sollte. Eine Verschiebung von  $H_e = 0$  wird für eine senkrechte Orientierung ( $\alpha = 90^\circ$ ) zwischen F und AF-Spins erhalten.

Wie bereits in Kap. 3 erwähnt, gibt es nur eine begrenzte Anzahl von Techniken, die Informationen über vergrabene Spinstrukturen liefern können. Konversionselektronen - Mössbauerspektroskopie (CEMS) ist eine weitere leistungsstarke Methode, um die Grenzflächenspins mittels des nuklearen Zeeman-Effekts zu untersuchen. Gleichzeitig liefert CEMS atomistische Informationen über Struktur und Symmetrie mittels der elektrischen und magnetischen Hyperfeinwechselwirkungen. Die Informationen über die Spinorientierung und die lokalen magnetischen Wechselwirkungen können mit hoher

Tiefenauflösung mittels <sup>57</sup>Fe-Sondenschichten erhalten werden. Hierbei werden, mit dem Isotop <sup>57</sup>-Fe angereicherte, Sondenschichten an die Grenzflächen oder in unterschiedliche Tiefen des F oder AF plziert [7,62,63]. Diese Methode wurde unter anderem angewendet, um die ferromagnetische Spinstruktur im System Fe/MnF<sub>2</sub> zu untersuchen. Insbesondere die Änderung der Spinstruktur nach Induzierung des Exchange-Bias-Felds [64].

In diesem Kapitel werden die senkrechten Spinkomponenten sowohl im F als auch im AF des Systems Fe/FeSn<sub>2</sub> untersucht. Dazu wurde die <sup>57</sup>Fe-CEMS-Methode in senkrechter Geometrie ( $\gamma$ -Strahlung senkrecht zur Probenoberfläche) verwendet. Mit <sup>57</sup>Fe angereicherte Sondenschichten (12 Å <sup>57</sup>Fe in der polykristallinen Fe-Schicht und 50 Å <sup>57</sup>FeSn<sub>2</sub> in der epitaktischen FeSn<sub>2</sub>-Schicht) wurden benutzt, um die Spinstruktur an der Grenzfläche und in bestimmten Tiefen der magnetischen Filme zu bestimmen. Im Nullfeld wurde eine aussergewöhnlich grosse senkrechte Spinkomponente im AF nach Aufbringung des F ermittelt, während die Spins der F-Schicht in der Ebene ausgerichtet bleiben. Es wurde eine Korrelation mit der senkrechten AF-Spinkomponente mit dem Austauschfeld  $H_e$  aus SQUID-Messungen gefunden.

### 6.1.2 Experimentelle Details

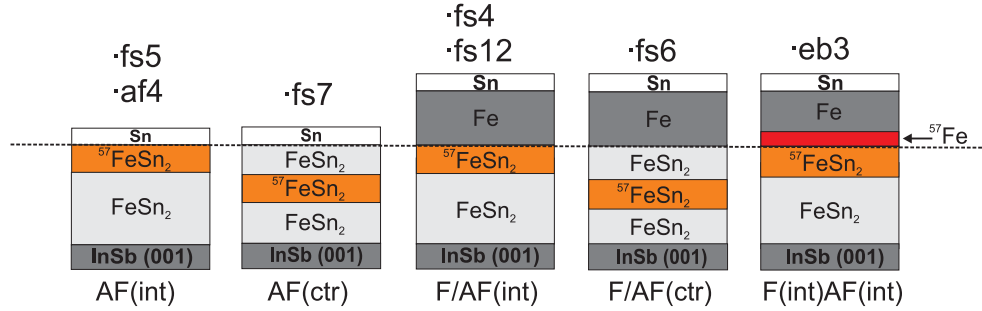
Antiferromagnetische FeSn<sub>2</sub>(001)-Filme und Fe/FeSn<sub>2</sub>-Bilagen, die bei tiefen Temperaturen Exchange-Bias aufweisen, wurden durch Molekularstrahlepitaxie (MBE) hergestellt. Die tetragonale FeSn<sub>2</sub>-Phase (a=6.53 Å und c=5.32 Å) wurde durch Koverdampfen im Ultrahochvakuum (UHV) auf die saubere Oberfläche von kubischen InSb(001)-Substraten (a=6.47 Å) aufgebracht. Die experimentellen Details findet man in Kap. 5.2. Die Substrattemperatur während des Wachstums der FeSn<sub>2</sub>-Phase lag zwischen 200 und 250 °C, um die nötige Epitaxie zu erhalten. Die polykristallinen Fe-Filme wurden bei 50 °C aufgewachsen. AF-Dicken von 250 Å und 400 Å wurden für die AF-Filme ohne Fe verwendet und 250, 280 und 400 Å für die F/AF-Bilagen. Die Gesamtdicke der Fe-Filme betrug jeweils 60 Å. Mit 95% an <sup>57</sup>Fe angereicherten Sondenschichten (50 Å oder 40 Å <sup>57</sup>FeSn<sub>2</sub> oder 12 Å bcc-<sup>57</sup>Fe) wurden unter gleichen Bedingungen in die ursprünglichen Schichten mit <sup>nat</sup>Fe eingefügt. Der Gehalt an <sup>57</sup>Fe in diesen natürlichen Fe-Schichten beträgt nur ca. 2%. Alle Schichten wurden mit 30-40 Å Sn abgedeckt. Geometrische Struktur, Probenbezeichnung, Probenname, Aufdampftemperatur und Wärmebehandlung sind in Tabelle 6.1 aufgeführt.

Vor dem Aufwachsen der Fe-Schichten wurden alle AF-Lagen (ausser Probe F/AF(int)2) im UHV bei 350 °C für mehr als 100 min angelassen, um  $T_n$  zu erhöhen (siehe Kap. 5.2). Den Aufbau der Proben mit der Lage der Son-



Bezeichnung	Name	Struktur	$T_s$ (°C)	$T_a$ (°C)
		FeSn <sub>2</sub> (100)		
AF(int)1	fs5	40Å Sn/50Å <sup>57</sup> FeSn <sub>2</sub> /350Å FeSn <sub>2</sub> /InSb(001)	250	350
AF(int)2	af4	30Å Sn/50Å <sup>57</sup> FeSn <sub>2</sub> /200Å FeSn <sub>2</sub> /InSb(001)	200	350
AF(ctr)	fs7	40Å Sn/175Å FeSn <sub>2</sub> /50Å <sup>57</sup> FeSn <sub>2</sub> /175Å FeSn <sub>2</sub> /InSb(001)		
		Fe/FeSn <sub>2</sub> (100)		
F/AF(int)1	fs4	40Å Sn/60Å Fe/50Å <sup>57</sup> FeSn <sub>2</sub> /350Å FeSn <sub>2</sub> /InSb(001)	250	350
F/AF(int)2	fs12	40Å Sn/60Å Fe/40Å <sup>57</sup> FeSn <sub>2</sub> /240Å FeSn <sub>2</sub> /InSb(001)	250	%
F(int)/AF(int)	eb3	30Å Sn/48Å Fe/48Å <sup>57</sup> Fe/50Å <sup>57</sup> FeSn <sub>2</sub> /200Å FeSn <sub>2</sub> /InSb(001)	200	350
F/AF(ctr)	fs6	40Å Sn/60Å Fe/175Å FeSn <sub>2</sub> /50Å <sup>57</sup> FeSn <sub>2</sub> /175Å FeSn <sub>2</sub> /InSb(001)	250	350

**Tab. 6.1:** Probenbezeichnungen, Probenname und Struktur der untersuchten Systeme.  $T_s$ : Substrattemperatur für das Aufwachsen des FeSn<sub>2</sub> und <sup>57</sup>FeSn<sub>2</sub>.  $T_a$ : Anlasstemperaturen der FeSn<sub>2</sub>-Schichten.



**Abb. 6.1:** Schema der untersuchten Probenstrukturen mit den verschiedenen Positionen der <sup>57</sup>Fe- und <sup>57</sup>FeSn<sub>2</sub>-Sondenschichten im Fe- und/oder FeSn<sub>2</sub>-Film. Die Probennamen/bezeichnungen sind ebenfalls eingetragen (siehe auch Tabelle 6.1).

denschichten ist schematisch in Abb. 6.1 gezeigt. Néel-Temperaturen höher als 295 K wurden durch CEM-Messungen in allen AF-Lagen bestätigt, inklusive der nicht angelassenen Probe fs12. Unter idealen Bedingungen kann die Néel Temperatur in solchen Filmen nahe an den Wert von  $T_N = 378$  K für das massive Material herangebracht werden. Das epitaktische Wachstum der FeSn<sub>2</sub>(001)-Filme wurde für jede Probe durch RHEED und XRD bestätigt. Die senkrechte Spinkomponente des <sup>57</sup>Fe, sowohl im F als auch im AF, wurde bei verschiedenen Temperaturen und ohne äußerem Feld durch <sup>57</sup>Fe-CEM-Messungen in senkrechter Geometrie gemessen ( $\gamma$ -Strahl senkrecht zur Probenoberfläche). Für Temperaturen von RT bis 80 K wurden in unserem Labor hergestellte Gaszähler benutzt (He-CH<sub>4</sub>-Gemisch für RT, reines He für tiefere Temperaturen). CEM-Spektren bei 10 K wurden mit einem Channeltron-Detektor aufgenommen, der sich zusammen mit der Probe in der inneren, evakuierten Kammer eines Heliumbadkryostaten befand.

Es wurde ein Mössbauerantrieb verwendet, der im Modus konstanter Beschleunigung betrieben wurde (dreiecksförmiges Geschwindigkeitsprofil der Quelle). Die Quelle war <sup>57</sup>Co in einer Rh-Matrix mit einer Aktivität von  $\sim 50$  mCi. Aufgrund der verwendeten Schichtdicken in unseren Proben stammen über 90% der detektierten Konversionselektronen aus den mit <sup>57</sup>Fe angereicherten Sondenschichten und man erhält infolgedessen tiefenabhängige Informationen. Die CEM-Spektren wurden mit Hilfe des NORMOS Programm-pakets, welches die Methode der kleinsten Fehlerquadrate verwendet, angepasst [58]. Alle Isomerieverschiebungen werden relativ zu  $\alpha$ -Fe bei RT angegeben. Exchange-Bias wurde durch Feldkühlen zur jeweiligen Messtemperatur (in einem Feld von 0.05 T, entlang der [110]-Richtung der FeSn<sub>2</sub>-Oberfläche) von oberhalb 400 K induziert (oberhalb  $T_N$ ). Temperaturabhängige Hy-

stereseschleifen entlang der [110]-Richtung wurden mit Hilfe eines SQUID-Magnetometers aufgenommen. Probe F/AF(ctr) eine Woche nach der Präparation gemessen und zwei Monate später. Probe F/AF(ctr) hat einen ähnlichen Aufbau wie Probe F/AF(int), mit dem einzigen Unterschied in der Lage der Sondenschicht (siehe Tab. 6.1).

### 6.1.3 Zusammenhang zwischen <sup>57</sup>Fe-Mössbauer-Linienintensität und Fe-Spinstruktur

Mössbauerspektren in senkrechter Geometrie liefern Informationen über die senkrechten Fe-Spinkomponenten der verschiedenen spektroskopisch aufgelösten Zeeman-Sextetts (jedes Sextett gehört einer magnetischen Phase an). Die spektralen Flächenverhältnisse (die integrierten Linienintensitäten) der sechs Linien sind gegeben durch 3:R<sub>23</sub>:1:1:R<sub>23</sub>:3 [6]. R<sub>23</sub> stellt den Quotienten der integrierten Linienintensitäten zwischen Linie zwei (oder fünf) und Linie drei (oder vier) dar. In Abhängigkeit vom Winkel  $\theta$  zwischen  $\gamma$ -Strahl und Fe-Spin lautet der Zusammenhang:

$$R_{23} = \frac{4\sin^2(\theta)}{1 + \cos^2(\theta)}. \quad (6.1)$$

Aus den gemessenen R<sub>23</sub>-Werten erhält man den modellunabhängigen Parameter  $\langle \cos^2\theta \rangle$ . Die eckigen Klammern deuten auf eine Mittelung über die Winkelverteilung der Fe-Spins in der Probe hin. Für die Extremfälle einer vollständig senkrecht oder in der Ebene magnetisierten Probe erhält man aus Formel 6.1: R<sub>23</sub>=0 ( $\theta=0^\circ$ ) bzw. R<sub>23</sub>=4 ( $\theta=90^\circ$ ). Aufgrund der Überlagerung von mehreren Unterspektren im zentralen Teil des Gesamtspektrums ist es manchmal vorteilhafter R<sub>23</sub> durch das Verhältnis von Linie zwei (fünf) zu Linie eins (sechs) der Sextetts zu bestimmen. Man kann obige Formel auch schreiben als  $R_{23}(\alpha) = 4\cos^2(\alpha)/(2 - \cos^2(\alpha))$ , wobei  $\alpha = 90^\circ - \theta$  der Winkel zwischen den Fe-Spins und der Probenoberfläche ist. Um die Spinstruktur in senkrechter Geometrie zu bestimmen, wurde der allgemeine Formalismus für verschiedene Fe-Spinverteilungen benutzt [65–67]. Demnach ist das R<sub>23</sub>-Verhältnis für eine theoretische senkrechte Winkelverteilung  $P(\alpha)$  der Fe-Spins gegeben durch:

$$R_{23} = 4 \frac{\langle \cos^2(\alpha) \rangle}{2 - \langle \cos^2(\alpha) \rangle}$$

mit  $\langle \cos^2(\alpha) \rangle = \int_{-\pi}^{+\pi} P(\alpha) \cos^2(\alpha) d\alpha$  und  $\int_{-\pi}^{+\pi} P(\alpha) d\alpha = 1$ . (6.2)

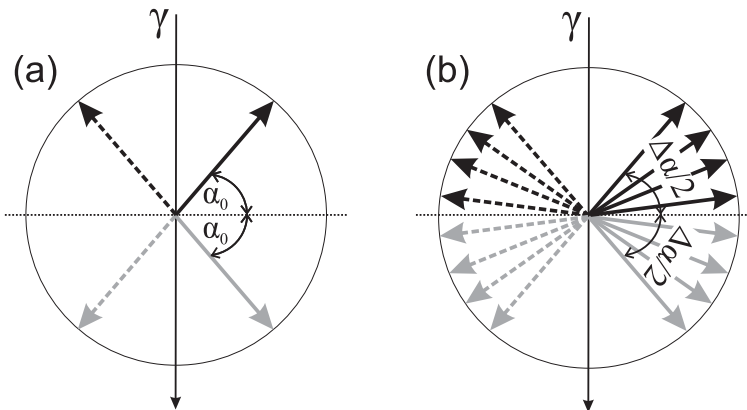
$R_{23}$  kann aus Gl. 6.2 für verschiedene theoretische Winkelverteilungen  $P(\alpha)$  der Spins berechnet und dann mit  $R_{23}$  aus dem Experiment verglichen werden. Im einfachsten Modell, dem unidirektionalen Modell, zeigen alle Fe-Spins in eine Richtung relativ zur Probenebene (Abb. 6.2(a)). Dies entspricht einer Deltafunktion der Winkelverteilung  $P(\alpha) = \delta(\alpha - \alpha_0)$ . Hiermit wird Gl. 6.2 zu:

$$R_{23} = 4 \frac{\cos^2(\alpha_0)}{2 - \cos^2(\alpha_0)}. \quad (6.3)$$

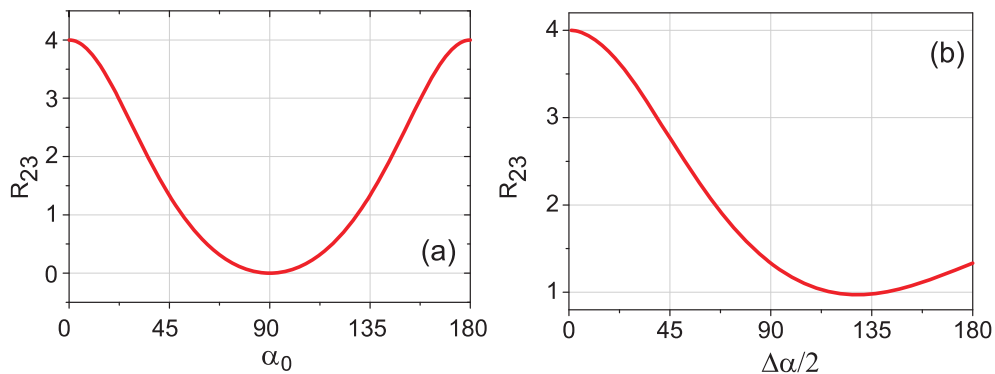
$\cos(\alpha_0)$  oder  $\alpha_0$  kann damit direkt aus einer Messung des  $R_{23}$ -Verhältnisses bestimmt werden (Abb. 6.2). Für eine realistischere Spinstruktur, z.B. an einer rauhen Grenzfläche mit Defekten, ist eine fächerartige Spinverteilung unter Umständen besser geeignet (Abb. 6.2(b)). In diesem Fall zeigen die Fe-Spins mit einer konstanten Wahrscheinlichkeit in einen Winkelbereich  $\Delta\alpha$ . Die Wahrscheinlichkeit wird jetzt ausgedrückt durch  $P(\alpha) = 1/\Delta\alpha$  für  $-\Delta\alpha/2 < \alpha < \Delta\alpha/2$ , und  $P(\alpha) = 0$  im Rest des  $2\pi$ -Intervalls. Gl. 6.2 wird zu:

$$R_{23} = 4 \frac{1 + \sin(\Delta\alpha)/\Delta\alpha}{3 - \sin(\Delta\alpha)/\Delta\alpha}, \quad \text{wegen} \quad \langle \cos^2(\alpha) \rangle = \frac{[1 + \sin(\Delta\alpha)/\Delta\alpha]}{2}. \quad (6.4)$$

Die Abhängigkeit des  $R_{23}$ -Verhältnisses von dem Winkelintervall  $\Delta\alpha/2$ , die durch numerische Integration von Gl. 6.4 erhalten wurde ist in Abb. 6.3 gezeigt. Die Winkelöffnung  $\Delta\alpha/2$  wird durch einen Vergleich dieser Kurve mit dem experimentellen  $R_{23}$ -Wert gewonnen. Dieses Modell funktioniert nur für Werte  $R_{23} > 0.97$ , d.h. für  $\Delta\alpha/2 < 129^\circ$ . Werte von  $R_{23} < 1.3$  kann man nur durch eine aufgefächerte Spinstruktur entlang einer Richtung senkrecht zur Probenebene interpretieren. Ausgehend von der AF-Spinstruktur im Vollmaterial (Kap. 5.1) sollten die Fe-Spins in den (001)-Ebenen des tetragonalen FeSn<sub>2</sub> liegen, senkrecht zur c-Achse. Folgedessen kann man zunächst davon ausgehen, dass die Fe-Spins auch für unsere epitaktischen FeSn<sub>2</sub>(001)-Filme in der Ebene liegen sollten.



**Abb. 6.2:** Schematische Darstellung der Winkelverteilung der Fe-Spins in einer beliebigen Ebene senkrecht zur Filmebene für das unidirektionale Modell (a) und das Fächermodell (b). Die Winkelverteilung zeigt Zylindersymmetrie relativ zur Probennormalen (oder  $\gamma$ -Strahlrichtung). Die Filmebene (Probenebene) steht senkrecht auf der Zeichenebene.



**Abb. 6.3:** Theoretisches Linienintensitätsverhältnis  $R_{23}$  gegen  $\alpha_0$  für das unidirektionale Modell (a), und gegen den halben Öffnungswinkel  $\Delta\alpha/2$  für das Fächermodell (b).

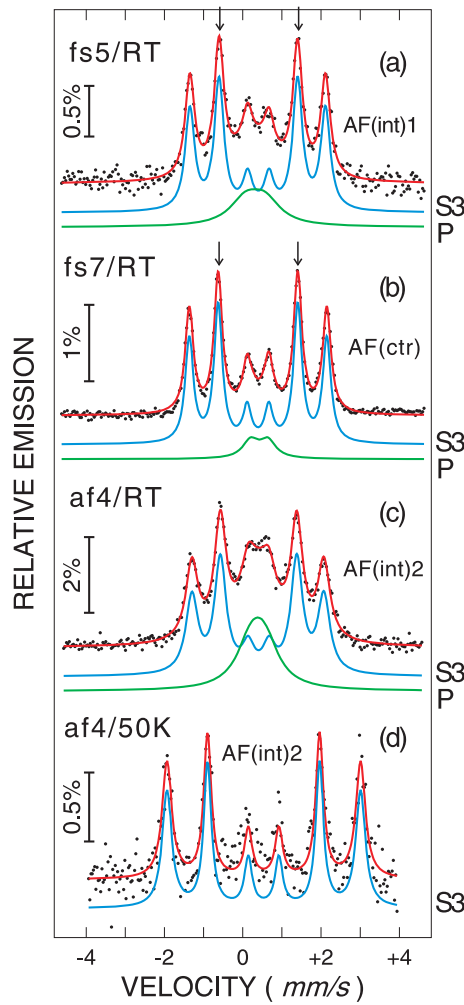
## 6.1.4 Ergebnisse und Diskussion

### 6.1.4.1 AF-FeSn<sub>2</sub>-Filme ohne Fe-Bedeckung

Die RT-Spektren von Probe AF(int)1 (<sup>57</sup>FeSn<sub>2</sub>-Sonde an der Grenzfläche) und AF(ctr) (<sup>57</sup>FeSn<sub>2</sub>-Sonde in der Mitte) sind in Abb. 6.4 (a),(b) gezeigt. Abb. 6.4 (c),(d) zeigt die CEM-Spektren von Probe AF(int)2 (bei RT und 50 K), welche eine <sup>57</sup>FeSn<sub>2</sub>-Sonde an der Grenzfläche besitzt, aber bei 200 °C aufgewachsen wurde, und dünner ist als Probe AF(int)1. Dem 50 K Spektrum konnte ein magnetisches Sextett (Sextett S3), welches eine Aufspaltung entsprechend  $B_{hf} = 15.5(1)$  T und eine Isomeriewerschiebung von  $\delta = 0.640(3)$  mm/s besitzt, angepasst werden. Beide Parameter sind typisch für die AF-geordnete FeSn<sub>2</sub>-Phase bei tiefer Temperatur [56, 68].

Bei RT zeigt das Sextett S3 von Probe AF(int)2 eine Aufspaltung entsprechend  $B_{hf} = 10.0$  T und eine Isomeriewerschiebung von  $\delta = 0.501(2)$  mm/s. Der Unterschied zum 50-K-Wert in der Isomeriewerschiebung wird durch die thermische Rotverschiebung aufgrund des relativistischen quadratischen Doppler-Effekts hervorgerufen. Die Anpassung der bei RT gemessenen Spektren verlangte das Einfügen einer zusätzlichen breiten Einzellinie oder eines Dubletts P (je nach Präparationsbedingungen) mit  $\delta = 0.55$  mm/s. Berücksichtigt man, dass  $\delta$  von S3 und P ähnlich sind, und dass das Unterspektrum P bei 50 K verschwindet (Abb. 6.4), lässt den Schluss zu, dass beide Komponenten (S3 und P) zu verschiedenen magnetischen Umgebungen der gleichen FeSn<sub>2</sub>-Phase gehören. Diese Situation wird folgendermassen interpretiert [57, 69]: Das Vorhandensein von Defekten im FeSn<sub>2</sub> (vornehmlich durch Fehlbesetzungen in den Fe und Sn-Plätzen und abweichende Stöchiometrie) schwächt die langreichweitige Wechselwirkung zwischen den atomaren, magnetischen Fe-Momenten. Räumliche Inhomogenitäten in der Verteilung dieser defektbehafteten Regionen führen zu Bereichen mit höheren Defektdichten. In diesen kann die langreichweitige Ordnung derart gestört sein, dass die Néel-Temperatur hier bis unterhalb RT abgesenkt wird. Fe-Atome in solchen defektbehafteten Regionen erfahren bei endlichen Temperaturen niedrige bis (im Mittel) verschwindende Austauschfelder und Hyperfeinfelder  $B_{hf}$  als Folge schneller Spin-Relaxationen und tragen so zur zentralen paramagnetischen Linie P bei RT bei. Infolgedessen verteilen sich im gesamten Probenvolumen Fe-Atome, die eine kontinuierliche Verteilung von zeitlich gemittelten magnetischen Momenten (und folgedessen gemittelte magnetische Hyperfeinfelder) besitzen.

Die am besten geeignete Anpassung der bei RT gemessenen CEM-Spektren sollte demzufolge mit einer kontinuierlichen  $B_{hf}$ -Verteilung (beginnend bei  $B_{hf} = 0$  T) statt finden. In diesem Modell würden kleine Hyperfeinfelder



**Abb. 6.4:** CEM-Spektren von Proben AF(int)1, AF(ctr) und AF(int)2 ( $\text{FeSn}_2$ -Filme ohne Fe) in senkrechter Geometrie. Probe AF(int)1 ( $^{57}\text{FeSn}_2$ -Sonde an der Grenzfläche) (a) und AF(ctr) ( $^{57}\text{FeSn}_2$ -Sonde in der Mitte) (b) wurden bei RT gemessen. Probe AF(int)2 ( $^{57}\text{FeSn}_2$ -Sonde an der Grenzfläche, aber unterschiedliche Präparationsbedingungen) bei RT (c), und 50 K (d). Die Spektren wurden mit einem breiten, paramagnetischen Unterspektrum P (Einzellinie oder Dublett) und/oder einem  $\text{FeSn}_2$ -Sextett S3 angepasst.

Bezeichnung	Temperatur (K)	Feldgekühlt	Zustand	magn. Phasen	R <sub>23</sub>	$\langle \cos^2(\alpha) \rangle$	$\alpha_0$ (°)	$\Delta\alpha/2$
AF(int)1	295	Nein	nach Präparation	AF	3.9(1)	0.997	4(3)	10(5)
AF(ctr)	295			AF	4.0(1)	1	0(3)	0(5)
AF(int)2	295			AF	4.0(2)	1	0(5)	0(10)
	50			AF	2.9(2)	0.841	24(3)	42(5)
F/ AF(int)1	295	Nein	nach Präparation	AF	1.5(1)	0.545	43(3)	84(3)
		Ja	gealtert	AF	1.3(1)	0.490	46(3)	93(3)
				AF	3.7(1)	0.961	11(3)	20(3)
F/ AF(ctr)	295	Nein	nach Präparation	AF	2.5(1)	0.771	29(3)	52(3)
F(int)/ AF(int)	295	Nein	nach Präparation	FM	3.9(2)	0.997	4(5)	10(10)
				AF	2.9(2)	0.841	24(5)	42(5)
		Ja		FM	4.0(2)	1	0(5)	0(10)
				AF	2.5(2)	0.771	29(5)	52(5)
	10	Nein		FM	3.7(2)	0.961	11(5)	20(5)
				AF	2.0(1)	0.667	35(3)	65(3)
		Ja		FM	3.7(2)	0.961	11(5)	20(5)
				AF	2.0(1)	0.667	35(3)	65(3)
F/ AF(int)2	295	Ja	nach Präparation	AF	3.1(1)	0.87	21(3)	36(3)
	150		gealtert	AF	2.6(1)	0.79	27(3)	49(3)
	295			AF	3.8(1)	0.974	9(3)	17(4)
	220			AF	3.0(1)	0.857	22(3)	39(3)
	150			AF	2.7(1)	0.806	26(3)	47(3)
	80			AF	2.7(1)	0.806	26(3)	47(3)

**Tab. 6.2:** Aus CEM-Spektren erhaltene Linienintensitätsverhältnisse  $R_{23}$  und  $\langle \cos^2(\alpha) \rangle$ -Werte für die magnetischen spektralen Komponenten der F und AF-Sodenschichten bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Präparationsstadien.  $\alpha_0$  und  $\Delta\alpha/2$  geben die senkrechten Spinkomponenten des unidirektionalen und des Fächermodells an. Nach Präparation bedeutet maximal eine Woche nach der Herstellung. Gealtert bedeutet zwei Monate nach der Präparation.



Regionen mit einer höheren Defektdichte entsprechen und grosse Hyperfein-  
felder Regionen mit geringer Defektdichte. In dieser Arbeit wurde  
eine Anpassungsmethode mit zwei Unterspektren gewählt (ein magnetisches  
Unterspektrum S3 und ein paramagnetisches Unterspektrum P). Dafür gab es  
drei Gründe. Der Erste ist, dass man mit Hilfe einer Hyperfeinfeldverteilung  
 $P(B_{hf})$  als Anpassung bei RT im Wesentlichen zwei Maxima bei  $B_{hf} = 0$  T  
und 10 T erhält. Der Zweite ist, dass mit diesem Verfahren zweier Unterspek-  
tren eine präzisere Bestimmung des  $R_{23}$ -Verhältnisses möglich ist. Der dritte  
Grund ist, dass man mit Hilfe der relativen spektralen Flächen von S3 und  
P ein Mass für die Unordnung in der AF-Phase erhält, d.h. eine grössere re-  
lative spektrale Fläche der paramagnetischen Komponente P bedeutet einen  
höheren Anteil an atomarer Unordnung in der  $\text{FeSn}_2$ -Phase. Die „Defektlinie“  
P enthält bei RT sowohl rein paramagnetische Anteile, als auch beinahe kol-  
labierte magnetische Anteile von thermisch angeregten, schnell fluktuieren-  
den magnetischen Fe-Momenten in den chemisch ungeordneten Regionen des  
 $\text{FeSn}_2$ . Die magnetischen Momente der Fe-Atome im Defektvolumen können  
bei tieferen Temperaturen einfrieren und so den relativen Anteil des magne-  
tischen Sextetts S3 in den Tieftemperatur-CEM-Spektren erhöhen. Weiter-  
hin können die einzelnen Fe-Atome verschiedenen elektrische Feldgradienten  
spüren (abhängig von der Anzahl der Defekte in der nächsten Nachbar-  
schaft). Folgedessen kann die zentrale Komponente des CEM-Spektrums eine  
Verteilung von Quadrupolaufspaltungen  $P(Q)$  besitzen, die von den Präpara-  
tionsbedingungen abhängen. Solch eine Verteilung ist in CEM-Spektren von  
Proben AF(int)1 und AF(ctr) durch das breite zentrale Dublett P vertreten  
(zentriert um einen festen, mittleren Wert von  $\Delta E_Q$  ungleich Null), wohin-  
gegen für Probe AF(int)2 die breite zentrale Einzellinie um einen mittleren  
Wert der Feldgradienten  $\Delta E_Q$  von Null zentriert ist (Fig. 6.4).  $R_{23}$ -Werte  
und  $\langle \cos^2(\alpha) \rangle$ -Werte der antiferromagnetisch geordneten  $\text{FeSn}_2$ -Phase für al-  
le behandelten Proben findet man in Tabelle 6.2. Weiterhin findet man dort  
die aus diesen  $R_{23}$ -Werten berechneten Parameter  $\alpha_0$  und  $\Delta\alpha/2$  der Winkel-  
verteilungen der Fe-Spins im unidirektionalen und Fächermodell. Aus Tab.  
6.2 und Abb. 6.4 ist zu erkennen, dass die AF-Fe-Spins bei RT in der Fil-  
mebene ( $\text{FeSn}_2(001)$ -Ebene) liegen ( $R_{23} = 4$  im Rahmen des Fehlerbalkens)  
wie es von der Struktur des massiven  $\text{FeSn}_2$  zu erwarten ist. Dies gilt so-  
wohl für die Sn/ $^{57}\text{FeSn}_2$ -Grenzfläche (Proben AF(int)1 und AF(int)2), als  
auch für die zentralen Sondenschichten (Probe AF(ctr)). Diese Ergebnisse  
zeigen, dass der direkte Kontakt der Sn-Schutzschicht mit dem  $\text{FeSn}_2$ -Film  
keinen Einfluss auf dessen Spinstruktur hat. Der Grad an Unordnung in Pro-  
be AF(int)2 ist höher (grössere rel. spektrale Fläche der paramagnetischen  
Linie P) als in Proben AF(int)1 und AF(ctr), hauptsächlich wegen der nied-  
rigeren Aufdampftemperatur  $T_s$ . Der Anteil der paramagnetischen Linie P in

Probe AF(int)1 (<sup>57</sup>FeSn<sub>2</sub>-Sonde an der Grenzfläche) hingegen ist grösser als in Probe AF(ctr) (<sup>57</sup>FeSn<sub>2</sub>-Sonde in der Mitte des AF). Dies könnte durch zusätzliche Defekte infolge von Interdiffusion von Sn der Schutzschicht an der Grenzfläche hervorgerufen werden. Nach Abkühlen von Probe AF(int)2 auf 50 K beobachtet man eine geringe senkrechte Fe-Spinkomponente an den Grenzflächen des AF ( $\Delta\alpha/2=43^\circ$  im Fächermodell bzw.  $\alpha_0 = 24^\circ$  im unidirektionalen Modell). Das ist überraschend, da die Magnetisierung in der Probenebene liegen sollte [55, 56]. Die Ausbildung einer senkrechten Spinkomponente beim Abkühlen kann durch magnetoelastische Effekte und mechanische Spannungen im Film verursacht werden, aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten zwischen Film und Substrat. Beispielsweise ist bei 200 K der thermische Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  für InSb  $4.67 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ , während  $\alpha$  von Sn  $20.7 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  ist (gemittelter Wert über die c-Achse und senkrecht zu ihr bei tetragonalem Sn) [70]. Da  $\alpha$  von FeSn<sub>2</sub> unbekannt ist, kann man versuchen eine Mittelung durchzuführen zwischen  $\alpha$  von bcc-Fe ( $9.96 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ) und  $\alpha$  von Sn mit der Gewichtung der Zusammensetzung FeSn<sub>2</sub>. Man erhält so  $\alpha \approx 17 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  für FeSn<sub>2</sub>, was viel grösser als  $\alpha$  von InSb ist, aber vergleichbar mit  $\alpha$  von Sn. Man kann somit davon ausgehen, dass die auf den FeSn<sub>2</sub>-Film ausgeübte thermische Spannung beim Abkühlen hauptsächlich ein Effekt vom InSb-Substrat ist, wohingegen der Einfluss der Sn-Deckschicht sehr viel kleiner ist. Um zu bestätigen, dass diese Annahme sowohl realistisch als auch mit der Änderung der Spinstruktur in Beziehung steht, führen wir im Folgenden einige Abschätzungen durch. Die mechanische Verspannung  $\epsilon_T$  zwischen Film und Substrat bei der Temperatur  $T_m$  lässt sich durch folgende Formel ausdrücken [71]:

$$\epsilon_T = (\alpha_f - \alpha_s) \cdot \Delta T, \quad (6.5)$$

wobei  $\alpha_f$ ,  $\alpha_s$  die thermischen Expansionskoeffizienten von Film und Substrat sind,  $\Delta T$  ist die Temperaturdifferenz zwischen Aufdampftemperatur  $T_s$  und Mess-Temperatur  $T_m$ .  $\epsilon_T$  ist die Verspannung des Films ( $\epsilon_T > 0$  bedeutet eine Dehnung des Films,  $\epsilon_T < 0$  hingegen eine Stauchung). Setzt man die obigen Werte für  $\alpha$  von InSb und FeSn<sub>2</sub> ein und für  $\Delta T = T_s - T_m = 473 K - 50 K = 423 K$ , so erhält man für  $\epsilon_T = +5.216 \cdot 10^{-3} = +0.52\%$ . Der FeSn<sub>2</sub>-Film bei 50 K also um 0.52 % gedehnt. Die anisotrope magnetostruktive Verspannung relativ zur Richtung der Magnetisierung für ein isotropes Material (eindomäniger Zustand (eine Magnetisierungsrichtung)) kann man durch folgende Formel beschreiben [72]:

$$\epsilon_{ms} = \frac{3}{2} \lambda_s \left( \cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right). \quad (6.6)$$

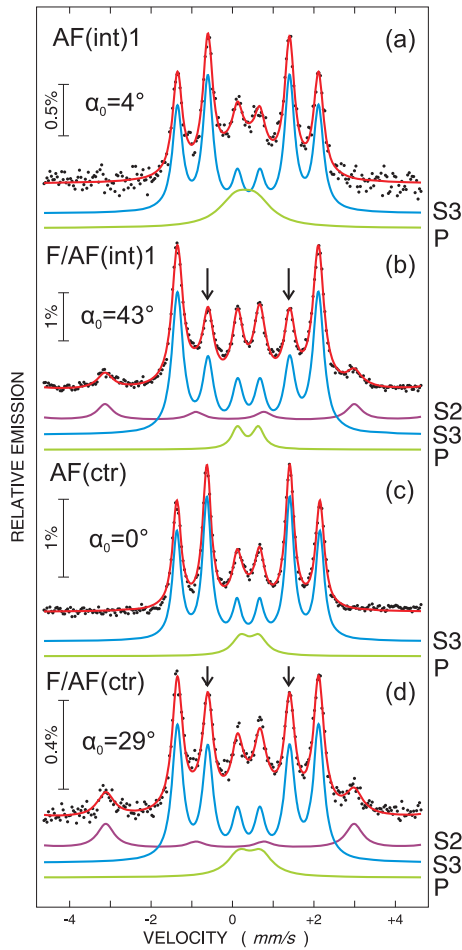
$\epsilon_{ms}$  ist die Verspannung unter einem Winkel  $\theta$  relativ zur Richtung der Sättigungsmagnetisierung und  $\lambda_s$  ist der Sättigungs-Magnetostruktionskoeffizient, der die Längenänderung bei einer Änderung der Magnetisierungsrichtung angibt ( $\lambda_s$  ist eine Materialkonstante). Auflösen von Gl. 6.6 nach  $\lambda_s$  und Einsetzen von  $\epsilon_{ms} = 0.0052$  aus Gl. 6.5 und  $\theta = 24^\circ$  (die senkrechte Spinkomponente von Probe AF(int)2 bei 50 K) liefert einen Wert von  $\lambda_s = 6.9 \cdot 10^{-3}$ . Dies ist zwar ein betragsmässig grosser Wert, aber nicht unrealistisch gross. So besitzt z.B. Tb bei tiefer Temperatur einen Wert von  $\lambda_{111} = 8.7 \cdot 10^{-3}$  (Magnetostruktionskoeffizient in  $\langle 111 \rangle$ -Richtung).  $\lambda_s$  von polykristallinem Fe hingegen nimmt bei 4.2 K lediglich einen Wert von  $-7.0 \cdot 10^{-6}$  an.

#### 6.1.4.2 Einfluss der Fe-Deckschicht auf die AF-Spinstruktur

Die RT-CEM-Spektren von Proben F/AF(int)1 ( $^{57}\text{FeSn}_2$ -Sonde an der Grenzfläche) und F/AF(ctr) ( $^{57}\text{FeSn}_2$ -Sonde in der Mitte des AF-Films) zusammen mit den äquivalenten Proben ohne Fe-Deckschicht (AF(int)1, AF(ctr)) sind in Abb. 6.5 gezeigt. Es muss gesagt werden, dass F/AF(int)1 (F/AF(ctr)) den identischen Aufbau von AF(int)1 (AF(ctr)) besitzen, mit dem einzigen Unterschied eines zusätzlichen ferromagnetischen Fe-Films oberhalb des  $\text{FeSn}_2$ . Deshalb erscheint in den CEM-Spektren der Bilagen ein zusätzliches schwaches magnetisches Unterspektrum S2, das vom  $^{nat}\text{Fe}$  der oberen Lage stammt ( $^{nat}\text{Fe}$  enthält 2%  $^{57}\text{Fe}$ ).

Der Vergleich von Abb. 6.5(a) und 6.5(b) oder Abb. 6.5(c) und 6.5(d) weist eindeutig eine starke, durch die Fe-Deckschicht induzierte Änderung im  $R_{23}$ -Intensitätsverhältnis des Sextetts S3, das zur AF  $\text{FeSn}_2$ -Phase gehört nach. Im unidirektionalen Modell zeigt Probe F/AF(int)1 einen Winkel von  $\alpha_0 = 43^\circ$ , wohingegen der  $\text{FeSn}_2$ -Film ohne Fe (AF(int)1) lediglich einen Wert von  $\alpha_0 = 4^\circ$  annimmt, was auf vornehmlich in der Ebene orientierte Fe-Spins hinweist. Die Fe-Spins der  $^{57}\text{FeSn}_2$ -Schicht in der Mitte des AF-Films nehmen einen Wert von  $\alpha_0 = 29^\circ$  an. Das zeigt, dass die senkrechte Spinkomponente an der F/AF-Grenzfläche viel ausgeprägter ist, als in grösserer Entfernung von der Grenzfläche. Die senkrechte Spinkomponente des AF wurde in allen Fe/ $\text{FeSn}_2$ -Bilagen direkt nach der Präparation beobachtet. Da die  $^{57}\text{FeSn}_2$ -Sondenschicht bei Probe F/AF(ctr) 175 Å von der F/AF-Grenzfläche positioniert war, erkennt man, dass es sich um einen langreichweitigen Effekt handelt, der nicht nur auf die F/AF-Grenzfläche beschränkt ist. Die Stärke des Effekts war teilweise von den Präparationsbedingungen abhängig.

Wir nehmen an, dass der Grund für die Spinrotation im AF magnetoelastischen Ursprungs (vermittelt durch Spin-Bahn-Wechselwirkung) ist, und durch eine Gitterdehnung des AF, verursacht durch die obere Fe-Schicht, hervorgerufen wird. Es ist unwahrscheinlich, dass die Sn-Deckschicht für die-



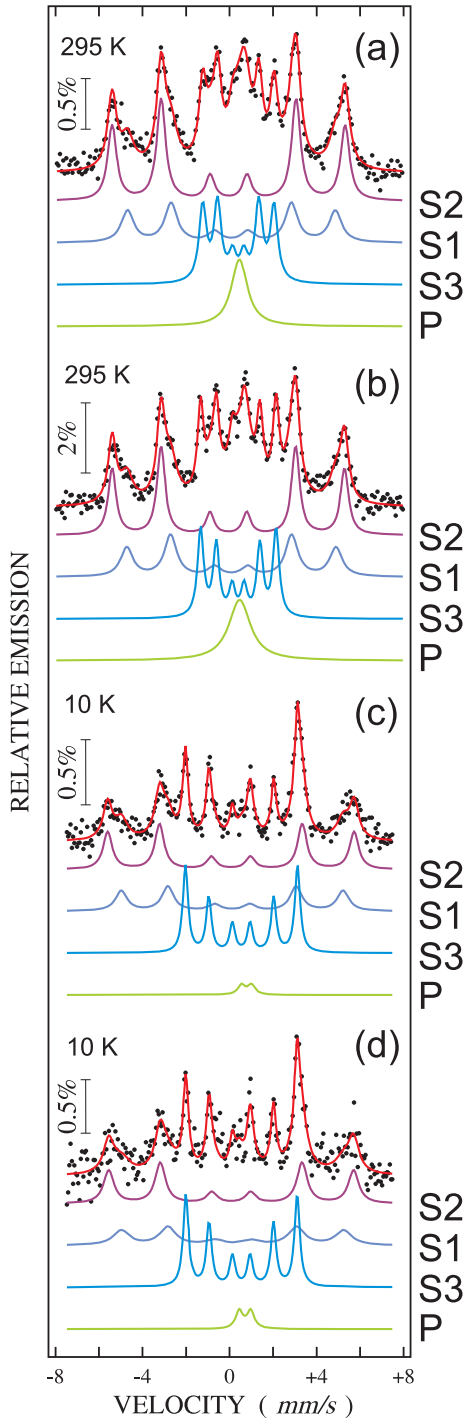
**Abb. 6.5:** Vergleich der CEM-Spektren von Filmen ohne Fe-Bedeckung (a, c) und mit Fe-Bedeckung (b, d). Bei Proben AF(int)1 (a) und F/AF(int)1 (b) war die  $^{57}\text{FeSn}_2$ -Sonde an der oberen FeSn<sub>2</sub>-Grenzfläche. Bei Proben AF(ctr) (c) und F/AF(ctr) war die  $^{57}\text{FeSn}_2$ -Sonde in der Mitte des FeSn<sub>2</sub>-Films. Die Spektren wurden bei RT in senkrechter Geometrie aufgenommen. Deutlich ist eine Änderung des  $R_{23}$ -Verhältnisses (Pfeile) als Folge der Fe-Bedeckung zu erkennen. Das  $^{57}\text{Fe}$  in der  $^{nat}\text{Fe}$ -Deckschicht erzeugt die spektrale Komponente (bcc-Fe-Sextett) S2, von der hier lediglich die inneren vier Linien zu sehen sind.

sen Effekt verantwortlich ist, zumal sie durch das Fe vom AF räumlichen Abstand besitzt und Sn ein mechanisch weiches Material ist, das leicht plastisch verformt werden kann, dabei Versetzungen ausbildet, und somit die Verspannungen ausgleicht (im Gegensatz zu den mechanisch härteren Fe- und FeSn<sub>2</sub>-Filmen). Benutzt man Formel 6.6 mit dem ermittelten Wert von  $\lambda_s = 6.9 \cdot 10^{-3}$  für FeSn<sub>2</sub> und einem Winkel von 43° für Probe F/AF(int)1, erhält man eine relative Gitterdehnung von  $\epsilon = 2.1 \cdot 10^{-3}$ . Benutzt man weiterhin den Zusammenhang zwischen Elastizitätsmodul  $E$  und Spannung ( $\sigma = \epsilon \cdot E$ ) erhält man für die auftretende Spannung im FeSn<sub>2</sub> einen Wert von  $\sigma = 2.18 \cdot 10^8 \text{ N/m}^2$ . Da sich die Spannungen an der Grenzfläche kompensieren müssen, erhält man für das  $\epsilon$  von Eisen mit  $\sigma = -2.18 \cdot 10^8 \text{ N/m}^2$  einen Wert von  $-1.03 \cdot 10^{-3}$ . Im Prinzip müssten diese Änderungen der Gitterkonstanten in den Röntgendiagrammen zu sehen sein. Wir erklären die Abwesenheit einer Änderung durch die Kleinheit des Effekts selbst und durch die Tatsache, dass im Weitwinkelröntgen lediglich die Gitterkonstanten senkrecht zur Probenebene detektiert werden können. Die Dehnung bzw. Stauchung der Filme findet aber vornehmlich in der Filmebene statt. Die Effekte senkrecht zur Filmebene sind noch kleiner und können durch die Poisson-Zahl ausgedrückt werden, die z.B. für polykristallines Fe einen Wert von 0.37 annimmt [73].

### 6.1.4.3 Einfluss des Einkühlfeldes auf die AF-Spinstruktur

Eine noch stärkere senkrechte Fe-Spin-Komponente an der Grenzschicht im AF wird in den RT-CEM-Spektren nach Feldkühlen der Bilagen unter die Néel-Temperatur des AF in einem Feld von 0.05 T gefunden. CEM-Spektren von Probe F(int)/AF(int) bei RT und 10 K, bevor bzw. nach Feldkühlung, sind in Abb. 6.6 zu finden ( $T_N \approx 380 \text{ K}$  für Probe F(int)/AF(int)). Die komplexe Struktur dieser Spektren rührt daher, dass sich in Probe F(int)/AF(int) sowohl auf der F als auch auf der AF Seite Sondenschichten befinden. Alle Spektren wurden im Nullfeld gemessen.

Die Spektren wurden deshalb mit drei magnetischen und einer paramagnetischen Komponente angepasst. Die äusseren Sextetts S1 und S2 mit Hyperfeinfeldern von 31 T und 33 T und einer Isomeriewerschiebung von nahezu Null (alle bei RT), wurden einem gestörten Grenzflächenanteil (von bcc-Fe mit interdiffundierten Sn) und einem ungestörten bcc-Fe-Anteil (weiter entfernt von der Grenzfläche) zugeordnet [69]. Aufgrund der überlagerten Sextetts S1 und S2 wurden die gleichen  $R_{23}$ -Verhältnisse beim Anpassen der Unterspektren angenommen. Das innere Sextett S3 mit einer Isomeriewerschiebung von  $\delta = 0.504(7) \text{ mm/s}$  und einem kleineren Hyperfeinfeld von  $B_{hf} = 10 \text{ T}$  (bei RT) wurde der chemisch geordneten, stöchiometrischen



**Abb. 6.6:** CEM-Spektren von Probe  $F(\text{int})/\text{AF}(\text{int})$  (Sondenschichten an beiden Seiten der Fe/FeSn<sub>2</sub>-Grenzfläche), gemessen in senkrechter Geometrie bei RT (a), (b) und 10 K (c), (d). Die CEM-Messungen wurden vor (a,c) und nach (b,d) Feldkühlen durchgeführt. Die angepassten Unterspektren entsprechen einer bcc-Fe-Grenzschicht mit eindiffundiertem Sn (S1), einem reinen bcc-Fe-Anteil weiter weg von der F/AF-Grenzfläche (S2) einer AF-FeSn<sub>2</sub>-Schicht (S3) und einer zentralen paramagnetischen Linie (breite Einzellinie oder Dublett) von Defektregionen im AF.

FeSn<sub>2</sub>-Phase zugeordnet, die langreichweitige AF-Ordnung aufweist. Die paramagnetische Linie P (Dublett oder Einzellinie) stammt von chemisch ungeordneten Regionen im FeSn<sub>2</sub>. Beim Abkühlen werden die Fe-Momente in der FeSn<sub>2</sub>-Matrix eingefroren und führen zu einer Zunahme des inneren Sextetts S3 auf Kosten der paramagnetischen Linie P. Bei RT sind die Grenzflächenspins in der F-Lage vollständig in der Ebene orientiert ( $R_{23}=4.0$ ), sowohl vor als auch nach dem Feldkühlen durch  $T_N$ . Im Gegensatz dazu drehen sich die Fe-Spins im AF an der F/AF-Grenzfläche nach dem Feldkühlen noch stärker aus der Ebene heraus (von  $\Delta\alpha/2 = 42^\circ$  nach  $52^\circ$ ). Dieser Effekt wurde in allen Bilagen beobachtet (siehe Tab. 6.2).

Allerdings beeinflusst das Feldkühlen nicht die senkrechten AF-Spinkomponenten bei 10 K, wo Exchange-Bias vorhanden ist. Trotz der stärkeren senkrechten Komponente bei 10 K für Probe F(int)/AF(int) ( $\Delta\alpha/2 = 65^\circ$  bei 10 K) ist diese gleich dem Anfangszustand bei 10 K (ohne Feld heruntergekühlt) von  $\Delta\alpha/2 = 65^\circ$ . Bei 10 K zeigen auch die Fe-Spins in der Grenzfläche der Fe-Schicht eine leichte senkrechte Magnetisierung von  $\Delta\alpha/2 = 19^\circ$  aufgrund der stärkeren Kopplung mit den Fe-Spins des AF.

Aufgrund des relativistischen Dopplereffekts (second-order Doppler shift, SOD) erhöht sich die Isomerieverschiebung der bcc-Fe-Phase von 0.057(7) mm/s bei RT auf 0.06 mm/s bei 10 K und der FeSn<sub>2</sub>-Phase (Sextett) von 0.504(7) mm/s bei RT auf 0.543(7) mm/s bei 10 K. Die entsprechenden Hyperfeinfelder nehmen bei 10 K Werte von 34.8(2) T und 15.8(4) T an.

#### 6.1.4.4 Alterungseffekte und Temperaturabhängigkeit der senkrechten Spinkomponenten

Abbildung 6.7 zeigt die bei RT und im Nullfeld gemessenen CEM-Spektren von Proben F/AF(int)1 und F/AF(int)2 (siehe Tabelle 6.1). Bei Probe F/AF(int)1 handelt es sich um eine Fe/FeSn<sub>2</sub>-Bilage mit <sup>57</sup>FeSn<sub>2</sub>-Sonde an der Grenzfläche und mit einer wärmebehandelten AF-FeSn<sub>2</sub>-Lage der Gesamtdicke von 400 Å. Bei Probe F/AF(int)2 handelt es sich um eine ähnliche Probe wie F/AF(int)1, jedoch mit einer nicht wärmebehandelten AF-FeSn<sub>2</sub>-Lage der Gesamtdicke von 280 Å. Diese Proben wurden nach Feldkühlen von 400 K bei RT und nach verschiedenen Zeitintervallen nach der Präparation gemessen. Zum einen weniger als eine Woche nach der Präparation („nach Präparation“, Tabelle 6.1) zum anderen erfolgte die Messung zwei Monate nach der Herstellung (gealtert). Im Vergleich mit den Proben direkt nach der Herstellung hat nach zwei Monaten eine grosse Zunahme des  $R_{23}$ -Verhältnisses von Sextett S3 (FeSn<sub>2</sub> an der F/AF-Grenzfläche) stattgefunden, was auf einen zeitabhängigen Reorientierungsprozess der AF-Spins von senkrechter Orientierung zu die Probenebene hinweist. Die Abnahme der senkrechten

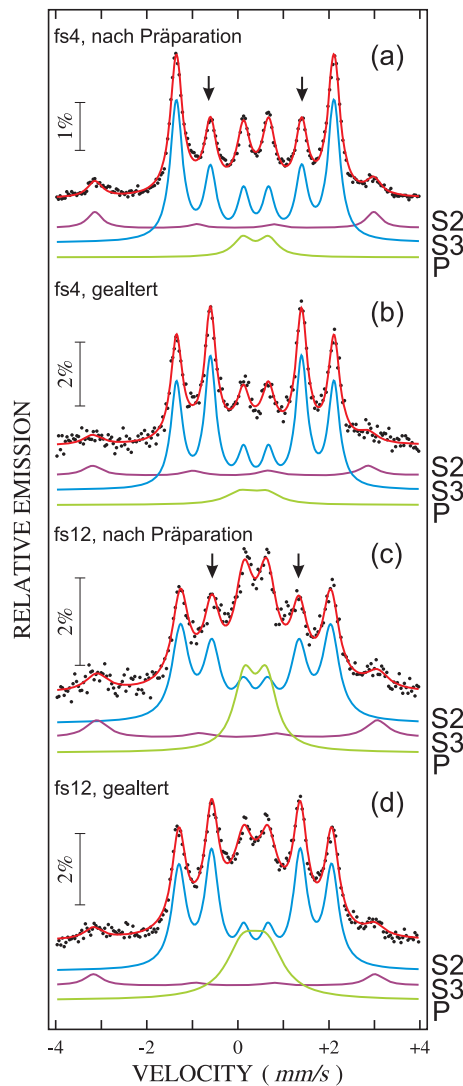
AF-Spinkomponenten hängt zu einem gewissen Maß von den Präparationsbedingungen ab. Für Probe F/AF(int)1 nimmt beispielsweise  $\Delta\alpha/2$  (bzw.  $\alpha_0$ ) von  $93^\circ$  ( $46^\circ$ ) auf  $20^\circ$  ( $11^\circ$ ) ab, wohingegen  $\Delta\alpha/2$  für Probe F/AF(int)2 von anfänglich  $55^\circ$  auf  $17^\circ$  abnimmt (Tab. 6.2). Dieser Effekt könnte an einer zeitabhängigen strukturellen Relaxation an der F/AF-Grenzfläche liegen, welche die Spannungen in den Schichten verringert. Aufgrund unserer Beobachtungen kann die gewöhnlich vorgenommene Wärmebehandlung der Fe/FeSn<sub>2</sub>-Filme die Grenzflächenspannung nicht verringern (und somit auch nicht die senkrechte Spinstellung). Dies kann unter Umständen durch temperaturaktivierte Diffusionsprozesse verursacht werden, die einen Spannungsabbau verhindern.

Temperaturabhängige CEM-Spektren im Nullfeld wurden von Probe F/AF(int)2 zwei Monate nach der Präparation und nach Feldkühlen aufgenommen (Fig. 6.8). Neben der Abnahme der relativen spektralen Fläche der zentralen paramagnetischen „Defektlinie“ P ist eine kleine Abnahme des  $R_{23}$ -Verhältnisses mit abnehmender Temperatur zu beobachten, also eine Zunahme der senkrechten Spinstellung der AF-Phase bei tiefen Temperaturen. Ähnlich wie bei den nicht mit Fe bedeckten AF FeSn<sub>2</sub>-Filmen (Kapitel 6.1.4.1) findet man also auch bei den gealterten Fe-bedeckten FeSn<sub>2</sub>-Filmen eine Zunahme der senkrechten Fe-Spinkomponente im AF mit sinkender Temperatur, nur ist dieser Effekt deutlich geringer als im Falle der unbedeckten FeSn<sub>2</sub>-Filme. Die aus  $R_{23}$  erhaltenen Parameter der verschiedenen Texturmodelle ( $\langle \cos^2(\alpha) \rangle$ ,  $\alpha_0$ , und  $\Delta\alpha/2$ ) sind in Tabelle 6.2 zu finden.

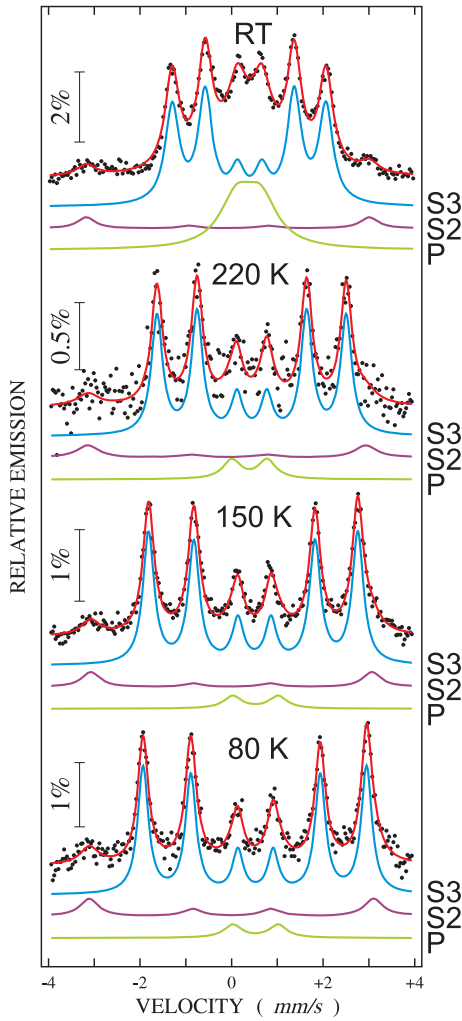
Die beobachtete Verschiebung des Schwerpunkts der Spektren in positiver Geschwindigkeitsrichtung beim Abkühlen wird durch die relativistische Dopplerverschiebung verursacht. Für die FeSn<sub>2</sub>-Filme findet man Werte der Isomerieverschiebung  $\delta$  von 0.495(1) mm/s bei RT, 0.546(4) mm/s bei 220 K, 0.594(1) mm/s bei 150 K und 0.624(2) mm/s bei 80 K. Die entsprechenden  $\delta$ -Werte für die bcc-Fe-Schicht sind -0.04(5) mm/s, 0.08(7) mm/s, 0.1(1) mm/s, und 0.0(8) mm/s. Die Temperaturabhängigkeit des Intensitätsverhältnisses  $R_{23}$  des AF an der F/AF-Grenzfläche für die gealterte Probe F/AF(int)2 und für die frisch präparierte Probe F(int)/AF(int) ist in Abb. 6.9 gezeigt. In der gleichen Abbildung findet man auch die  $R_{23}$ -Werte der frisch präparierten Probe F/AF(int)2 und der frisch präparierten und gealterten Probe F/AF(int)1. Im Folgenden wird angenommen, dass die

Temperaturabhängigkeit des  $R_{23}$ -Verhältnisses der AF-Phase in den frisch präparierten Proben den gleichen Temperaturverlauf zeigt wie in der frisch präparierten Probe F(int)/AF(int), wohingegen der Temperaturverlauf für die gealterten Proben ähnlich zum T-Verlauf der gealterten Probe F/AF(int)2 angenommen wird (Mittelwert der zwei anderen Steigung). Folgedessen kann man für die gealterten Proben F/AF(int)1 und F/AF(int)2, die bei RT sehr

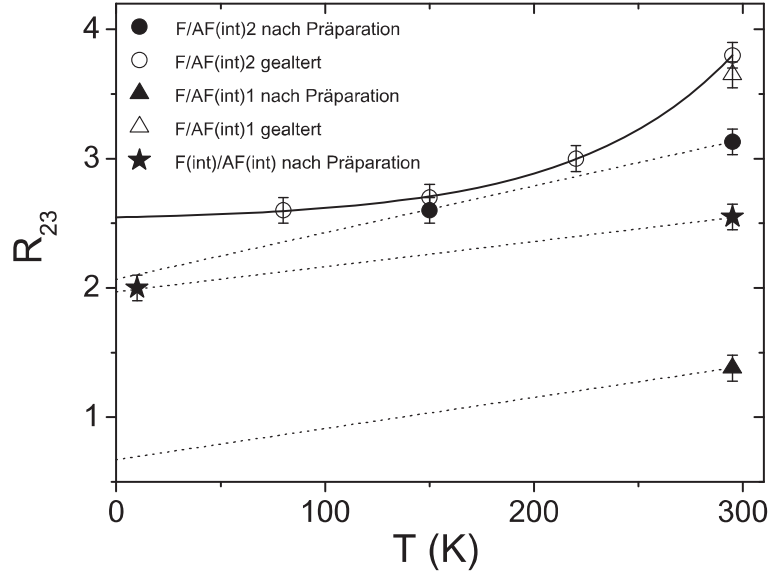




**Abb. 6.7:** CEM-Spektren von Probe F/AF(int)1 (a),(b) und F/AF(int)2 (c),(d), gemessen in senkrechter Geometrie bei RT. „Nach Präparation“ [(a),(c)] bezieht sich auf eine Messung innerhalb weniger als einer Woche nach der Herstellung. „Gealtert“ [(b),(d)] bezieht sich auf eine Messung zwei Monate nach der Präparation. Die Proben wurden zwei Monate lang bei RT gelagert. Die grosse Änderung im  $R_{23}$ -Verhältnis als Folge der Alterung ist mit den Pfeilen markiert.



**Abb. 6.8:** CEM-Spektren der um zwei Monate gealterten Probe *F/AF(int)*<sub>2</sub>, gemessen im Nullfeld in senkrechter Geometrie bei RT, 220, 150, und 80 K (von oben nach unten).

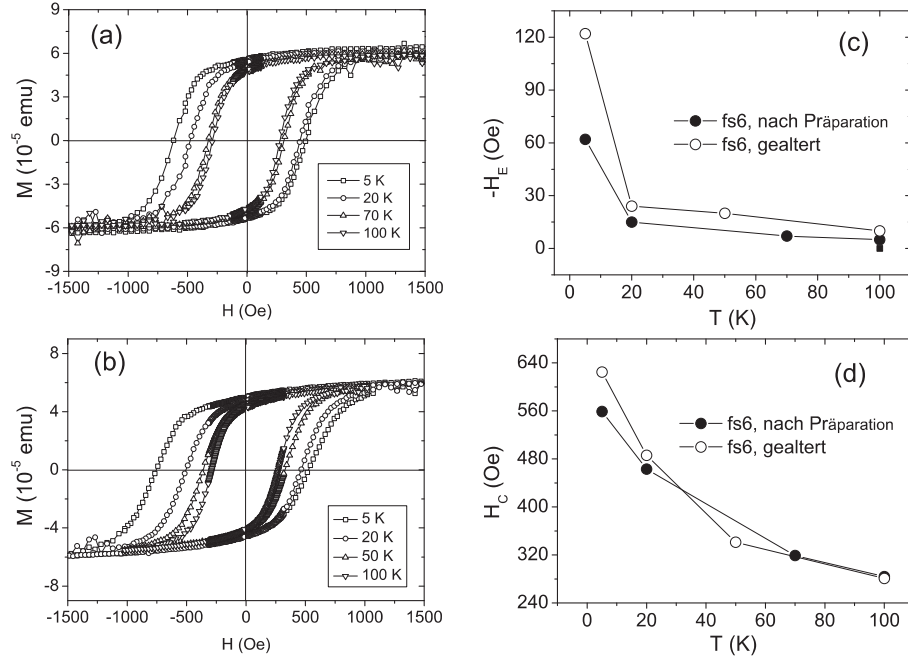


**Abb. 6.9:** Linienintensitätsverhältnisse  $R_{23}$  für die Grenzflächenspins des AF-Films in der  $^{57}\text{FeSn}_2$ -Sonde für verschiedene Proben (F(int)/AF(int), F/AF(int)1, und F/AF(int)2) bei verschiedenen Temperaturen. Die vollen Symbole entsprechen frisch präparierten Proben, die leeren Symbole gealterten Proben.

ähnliche  $R_{23}$ -Werte besitzen,  $R_{23}$ -Werte von ca. 2.5 bei 5 K ableiten (Abb. 6.9). Weiterhin kann ein  $R_{23}$ -Wert von 0.7 bei 5 K für die frisch präparierte Probe F/AF(int)1 angenommen werden (leider konnte  $R_{23}$  bei 5 K für die frisch präparierte Probe F/AF(int)1 nicht gemessen werden). Diese  $R_{23}$ -Werte entsprechen folgenden Werten von  $\cos(\alpha_0)$  bei 5 K im unidirektionalen Modell:  $\cos(\alpha_0) \sim 0.88$  für die gealterten Proben F/AF(int)1 und F/AF(int)2, und  $\cos(\alpha_0) \sim 0.54$  für die frisch präparierte Probe F/AF(int)1. In diesem Fall ist  $\alpha_0$  der mittlere Winkel zwischen den verkippten Grenzflächenspins des AF und den in der Filmebene liegenden Fe-Spins im ferromagnetischen Fe-Film (siehe Tab. 6.2). Dieser Winkel wird im folgenden Kapitel benötigt, um das Exchange-Bias Feld  $H_e$  dieser Proben zu beschreiben.

#### 6.1.4.5 Korrelation zwischen $H_e$ und der senkrechten Spinkomponente im AF

Die Hystereseschleifen der frisch präparierten Probe F/AF(ctr) nach Feldkühlen von einer Temperatur oberhalb  $T_N$  in einem Feld von 0.05 T auf verschie-



**Abb. 6.10:** Hystereseschleifen bei verschiedenen Temperaturen für Probe F/AF(ctr) nach der Präparation (a), und gealtert (b). Die Hystereseschleifen wurden unter gleichen Bedingungen aufgenommen. Temperaturabhängigkeit des Exchange-Bias-Feldes  $H_e$  (c) und der Koerzitivität  $H_c$  für Probe F/AF(ctr) (nach Präparation:volle Symbole, gealtert:leere Symbole). Probe F/AF(ctr) hat eine ähnliche geometrische Struktur und wurde unter ähnlichen Bedingungen hergestellt wie Probe F/AF(int)1.

dene Messtemperaturen sind in Abb. 6.10(a) gezeigt. Der Feldkühlvorgang wurde für jede Temperatur wiederholt, um Trainingseffekte auszuschliessen. Abb. 6.10(b) zeigt Hystereseschleifen der gealterten Probe F/AF(ctr) unter gleichen Bedingungen. Die Temperaturabhängigkeit von  $-H_e$  und  $H_c$  sind in Abb. 6.10(c),(d) gezeigt. Ausgehend von 5 K nimmt  $H_e$  zunächst sprunghaft ab (bis 20 K), um dann kontinuierlich gegen Null zu gehen (bei einer Blocking-Temperatur  $T_B$  von ca. 100 K).  $T_B$  ist sehr viel kleiner als  $T_N$ , welches oberhalb RT liegt. Es ist eindeutig zu erkennen, dass unterhalb 20 K bei der gealterten Probe höhere Werte von  $|H_e|$  vorhanden sind, als in der frisch präparierten Probe. Bei 5 K steigt für Probe F/AF(ctr)  $|H_e|$  von 64 Oe (nach Präparation) auf 122 Oe (gealtert) an.  $|H_e|$  ist also für die gealterte Probe 1.9 mal grösser.  $H_c$  ist bei der gealterten Probe und bei tiefen Temperaturen ebenfalls grösser, aber die relative Änderung ist hier kleiner als bei  $H_e$ .

Wegen ihres ähnlichen Aufbaus und ähnlicher Präparationsbedingungen (der einzige Unterschied ist die Position der  $^{57}\text{FeSn}_2$ -Schicht), sollten sich Proben F/AF(ctr) und F/AF(int)1 in ihren makroskopischen magnetischen Eigenschaften ähnlich verhalten, einschliesslich des Verhaltens von  $H_e$ . Wie bereits diskutiert (Kapitel 6.1.4.4 Abb. 6.9) ist die mittlere relative Orientierung bei 5 K zwischen den Fe-Grenzflächenspins im F-Film und denjenigen im AF-Film von Probe F/AF(int)1 gegeben durch  $\cos(\alpha_0) = 0.54$  im frisch präparierten Zustand und  $\cos(\alpha_0) = 0.88$  im gealterten Zustand, also 1.6 mal grösser in der gealterten Probe. Der Faktor 1.6 muss verglichen werden mit dem Faktor 1.9 zwischen  $|H_e|$  von Probe F/AF(ctr) im frisch präparierten und gealterten Zustand bei 5 K. Der Vergleich zeigt, dass es qualitativ eine Korrelation zwischen  $|H_e|$  und  $\cos(\alpha_0)$  gibt. Es ist allerdings schwierig zu sagen, ob der grössere Faktor von 1.9 für  $H_e$ , verglichen mit dem Wert von 1.6 für  $\cos(\alpha_0)$ , auf experimentelle Unsicherheiten oder ungenaue Annahmen (z. B. die Extrapolation der senkrechten Spinkomponente bei 5 K (Abb. 6.9)) zurückzuführen ist, oder etwa auf eine Abweichung des von Meiklejohn und Bean vorgeschlagenen Zusammenhangs  $H_e \sim \cos(\alpha_0)$ . Unsere Ergebnisse unterstützen jedoch die direkte Antikorrelation zwischen der Grösse von  $H_e$  und der senkrechten Spinkomponente an der F/AF-Grenzfläche im AF-Film. Man erkennt also, dass die Erhöhung von  $H_e$  aufgrund der Alterung der Proben in direkter Verbindung zur senkrechten Komponente der AF- $\text{FeSn}_2$ -Spins an der Grenzfläche steht und diese Komponente, letztendlich, mit der Relaxation der Filmspannung (wahrscheinlich ausgehend von der Grenzfläche), abgebaut wird.

Zusammenfassend kann man sagen, dass mittels MBE epitaktische AF -  $\text{FeSn}_2(001)$ -Filme und austauschgekoppelte Fe/ $\text{FeSn}_2$ -Filme auf  $\text{InSb}(001)$ -Substraten hergestellt wurden.  $^{57}\text{Fe}$ - und  $^{57}\text{FeSn}_2$ -Sondenschichten wurden an der F/AF-Grenzfläche und weiter von ihr entfernt eingefügt, um die senkrechten Fe-Spinksowohl im AF als auch im F mittels CEMS zu untersuchen. Die Messungen des  $R_{23}$ -Linienintensitätsverhältnisses lieferten  $\langle \cos^2(\alpha) \rangle$ , unabhängig von einem theoretischen Modell, wobei  $\alpha$  der Winkel zwischen der Filmnormalen und der Richtung des Fe-Spins ist. Um quantitative Aussagen über die Spinstruktur zu machen, wurden das unidirektionale Modell und das Fächermodell benutzt. Die Fe-Spins in den  $\text{FeSn}_2$ -Einzellagen ohne Fe-Deckschicht weisen bei RT eine nahezu vollständige Orientierung in der Probenebene auf, jedoch einen kleinen senkrechten Anteil bei tiefen Temperaturen (50 K). Dieser Effekt wird auf Magnetoelastizität im  $\text{FeSn}_2$ -Film in Zusammenhang mit unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen  $\text{FeSn}_2$ -Film und  $\text{InSb}$ -Substrat zurückgeführt. Durch Aufbringen eines polykristallinen Fe-Films auf die  $\text{FeSn}_2(001)$ -Schicht wird eine hohe senkrechte Fe-Spinksowohl im AF  $\text{FeSn}_2$  bei RT erzeugt,

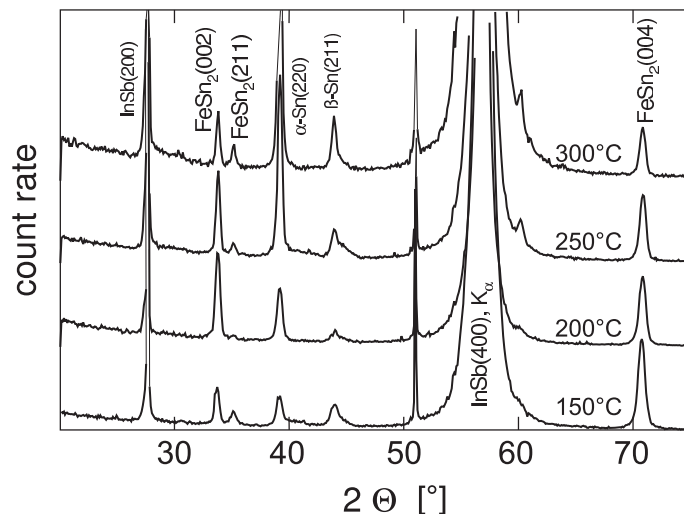
im Gegensatz zu den Spins der Fe-Deckschicht, die immer in der Filmebene bleiben. Weiter von der F/AF Grenzfläche entfernt nehmen die senkrechten Spinkomponenten im AF ab. Es wird angenommen, dass dieses Verhalten durch starke magnetoelastische Effekte im FeSn<sub>2</sub> verursacht wird, die aufgrund von mechanischen Spannungen wegen der Gitterfehlpassung zwischen dem bcc-Fe-Film und dem FeSn<sub>2</sub>-Film auftreten. Eine Alterung der Fe/FeSn<sub>2</sub>-Proben (Lagerung für zwei Monate bei RT) führt zu einer Rotation der Fe-Spins im FeSn<sub>2</sub> zurück in die Probenebene. Dieser Effekt wird mit einer zeitabhängigen Relaxation des Kristallgitters in Verbindung gebracht, welche die Verspannungen an der F/AF-Grenzfläche aufhebt („stress relief“). Durch SQUID-Messungen wurden im Vergleich zu frisch präparierten Fe/FeSn<sub>2</sub>-Proben grössere Exchange-Bias-Felder  $|H_e|$  in den gealterten Proben gefunden. Der Anstieg von  $|H_e|$  wird durch die beobachtete Abnahme der senkrechten Komponente der AF-Spins in die Probenebene aufgrund der Alterung erklärt. Qualitativ entspricht dies der Abhängigkeit von  $|H_e|$  vom Winkel zwischen F- und AF-Grenzflächenspinrichtungen gemäss dem Meiklejohn-Bean-Modell. Aus den Ergebnissen kann man schliessen, dass magnetoelastische Effekte im Antiferromagneten generell eine wichtige Rolle im Verhalten von Exchange-Bias-Systemen spielen.

## 6.2 Magnetische Defekte im FeSn<sub>2</sub>

Wie in Kapitel 6.1 beschrieben, wurde in den CEM-Spektren der AF FeSn<sub>2</sub>-Schichten (Abb. 6.4-6.8) eine unmagnetische „Defektlinie“ (d.h. eine zentrale breite Einzellinie oder Quadrupol-Dublett) beobachtet, die auf Defekte im Antiferromagneten zurückgeführt wurden. Defekte im AF können für den Exchange-Bias-Effekt eine Rolle spielen. Dies ist die Kernaussage des sog. „Domain-State-Modells“ von Nowak, Usadel et al. [44, 45], welches theoretisch vorhersagt, dass  $H_e$  mit magnetischen Domänen im AF verknüpft ist, welche sich aufgrund magnetischer Defekte in einem „verdünnten“ AF bilden. Es erschien daher interessant und wichtig, der Frage nachzugehen, ob ein experimenteller Zusammenhang zwischen der Mössbauer-Defektlinie des AF FeSn<sub>2</sub> und dem Exchange-Bias-Feld  $H_e$  in Fe/FeSn<sub>2</sub>-Bilagen besteht. Die Untersuchungen dazu werden im Folgenden beschrieben. Sie werden einen Hinweis auf die Gültigkeit des Domain-State-Modells liefern.

### 6.2.1 Experimentelle Details

Vier verschiedene Fe/<sup>57</sup>FeSn<sub>2</sub>/FeSn<sub>2</sub>(001)-Dreifachlagen (bezeichnet mit fs150, fs200, fs250, fs300) wurden im UHV durch MBE hergestellt. Details zur



**Abb. 6.11:**  $\theta - 2\theta$ -XRD-Diagramme der Fe/<sup>57</sup>FeSn<sub>2</sub>/FeSn<sub>2</sub>-Proben fs150, fs200, fs250, fs300. Die Wachstumstemperatur  $T_s$  der FeSn<sub>2</sub>-Filme ist in den Diffraktogrammen jeweils angegeben. Die starken Reflexe nahe bei  $2\theta = 27^\circ$  und  $57^\circ$  entsprechen den (200)- und (400)-Reflexen des InSb(001)-Substrats. Die (002)-, (211)- und (004)-Reflexe des FeSn<sub>2</sub> sind nahe bei  $34^\circ$ ,  $35^\circ$  und  $70^\circ$  zu erkennen. Die  $\alpha$ -Sn(220) und  $\beta$ -Sn(211)-Reflexe sind Artefakte aufgrund einer nicht vollständigen Überlappung der Fe- und Sn-Dampfstrahlen auf dem InSb-Substrat.

Probenherstellung und deren Charakterisierung mittels LEED, RHEED und XRD werden in Kap. 5.2 und in Ref. [57,69] diskutiert. Die tetragonale FeSn<sub>2</sub>-Phase wurde durch Koevaporation epitaktisch auf die saubere Oberfläche von InSb(001)-Substraten aufgebracht. Die nominelle Struktur der Proben ist: Sn(20 Å)/<sup>nat</sup>Fe(60 Å)/<sup>57</sup>FeSn<sub>2</sub>(50 Å)/<sup>nat</sup>FeSn<sub>2</sub>(150 Å)/InSb(001).

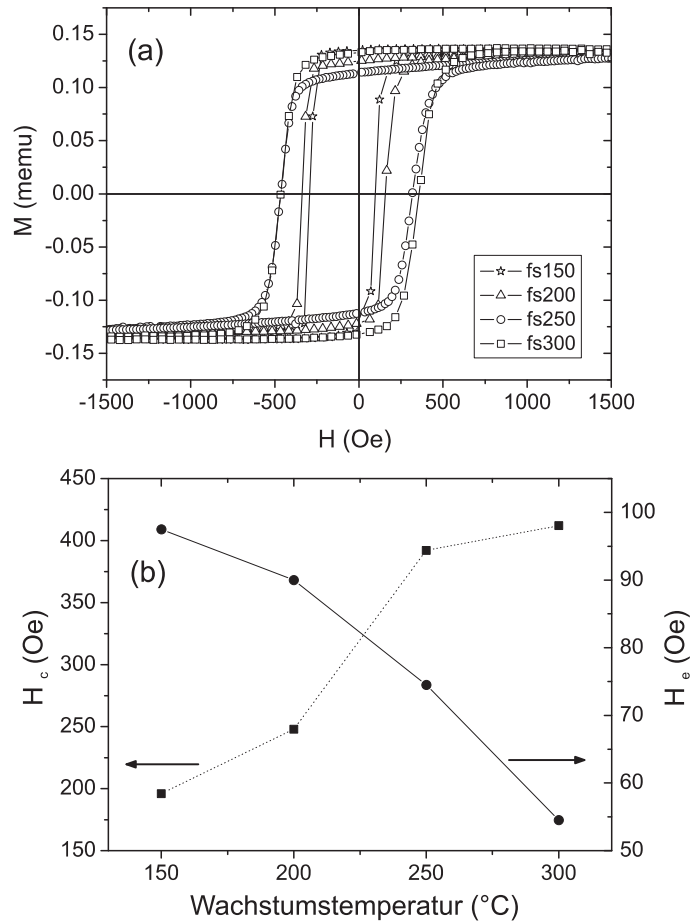
<sup>nat</sup>Fe enthält einen Anteil von 2.14% <sup>57</sup>Fe, <sup>57</sup>Fe ist zu 95% mit <sup>57</sup> angereichert. Die Fe/<sup>57</sup>FeSn<sub>2</sub>/FeSn<sub>2</sub>(001) Dreifachlagen sind strukturell, chemisch und magnetisch identisch mit einer Fe/FeSn<sub>2</sub>(001) Bilage, ausser der Anreicherung der AF-Lage mit <sup>57</sup>Fe an der F/AF-Grenzfläche. Der einzige Unterschied zwischen den vier Proben ist die Substrattemperatur  $T_s$ , die während des Wachstums der <sup>nat</sup>FeSn<sub>2</sub>- und <sup>57</sup>FeSn<sub>2</sub>-Schichten verwendet wurde:  $T_s=150^\circ\text{C}$  (fs150),  $T_s=200^\circ\text{C}$  (fs200),  $T_s=250^\circ\text{C}$  (fs250),  $T_s=300^\circ\text{C}$  (fs300). Die 60 Å-dicke, polykristalline Fe-Schicht und die Sn-Schutzschicht wurden bei  $50^\circ\text{C}$  aufgedampft.

Ausgehend von unseren früheren Erfahrungen (Kapitel 5.2) führen die verwendeten  $T_s$ -Werte zu einer guten Epitaxie der FeSn<sub>2</sub>(001)-Filme. Für CEMS-Messungen bei RT und bis herab zu 77 K wurden die Proben in

einem Gaszähler mit He-5%CH<sub>4</sub> montiert (reines He-Gas wurde bei 77 K verwendet). Ein Channeltron wurde für die 4.2-K-Messungen verwendet. Die  $\gamma$ -Strahlung einer  $\sim 50$  mCi starken <sup>57</sup>Co-Quelle in einer Rh-Matrix fiel senkrecht auf die Probenoberfläche ein. Das Mössbauersignal stammt hierbei zu mehr als 93% aus der 50 Å dicken, angereicherten <sup>57</sup>FeSn<sub>2</sub>-Schicht an der F/AF Grenzfläche. Die CEM-Spektren wurden mit dem Programm NORMOS gefittet, das die Methode der kleinsten Fehlerquadrate verwendet. Alle Isomerieverschiebungen sind relativ zu  $\alpha$ -Fe bei RT angegeben. Aufgrund des Temperaturverlaufs des Hyperfeinfields,  $B_{hf}$ , der <sup>57</sup>FeSn<sub>2</sub>-Schichten, konnten die verschiedenen Néel-Temperaturen der FeSn<sub>2</sub>-Schichten,  $T_N$ , bestimmt werden:  $T_N = 260$  K (fs150),  $T_N = 310$  K (fs200),  $T_N = 336$  K (fs250),  $T_N = 350$  K (fs350). Wie man sehen kann, steigt  $T_N$  mit höherer Wachstumstemperatur  $T_s$  der FeSn<sub>2</sub>-Schicht an. Der maximal erreichbare Wert beträgt  $T_N = 378$  K für das Vollmaterial [68]. Für die Magnetometrie wurde ein SQUID-Magnetometer der Firma Quantum Design verwendet. Exchange-Bias wurde durch Kühlen auf  $T = 5$  K in einem Feld von 0.5 T induziert, ausgehend von einer Temperatur von 390 K (oberhalb  $T_N$  aller Proben). Anschliessend wurden die Hysteresen bei 5 K aufgenommen. Das Feld zeigte stets parallel zur Probenebene entlang der [110]-Richtung der FeSn<sub>2</sub>-Filme. Röntgenbeugung wurde in  $\theta - 2\theta$ -Geometrie vorgenommen, und die Diagramme sind für Proben fs150, fs200, fs250 und fs300 in Abb. 6.11 gezeigt. Die Aufnahmen sind ähnlich denjenigen, die bereits in Kap. 5.2 (Abb. 5.4) gezeigt wurden. Die Beugungsmaxima in der Nähe von 34°, 70° und 35° entsprechen den (002), (004) und (211)-Reflexen der FeSn<sub>2</sub>-Phase. Die Intensitätsverhältnisse  $R = I(002)/I(211)$  der (002)- und (211)-Reflexe liefern den Anteil an kristallographisch texturiertem FeSn<sub>2</sub> (Kap. 5.2). Für die vorliegenden Proben erhält man  $R = 2.45, 32.3, 8.09$  und  $2.45$  für fs150, fs200, fs250 und fs300. Diese R-Werte sind sehr viel grösser als  $1/7 = 0.14$  für eine vollständig polykristalline FeSn<sub>2</sub>-Schicht. Die hier beobachteten Werte von  $R > 2.45$  repräsentieren einen Quotienten  $N_v/N_z$  der Anzahl von (002)-orientierten Ebenen ( $N_v$ , vorteilhaft orientiert) zur Anzahl der zufällig orientierten (200)-Ebenen  $N_z$  von  $N_v/N_z > 2.45/0.14 = 17.5$ . Somit ist  $(N_v - N_z)/N_z > 0.94$ . Also sind über 94 % der (002)-Ebenen vorteilhaft orientiert. Für Probe fs200 ist dieser Wert sogar 99.6 %. Es ist also ein hoher Grad an Textur in den FeSn<sub>2</sub>-Filmen enthalten, mit der c-Achse senkrecht zur Probenebene. Die FeSn<sub>2</sub>-Epitaxie auf InSb(001) wurde bereits früher mit Hilfe von RHEED und LEED nachgewiesen [57, 69]. Man kann somit sagen, dass für alle Wachstumstemperaturen,  $T_s$  gute (002)-orientierte FeSn<sub>2</sub>-Filme erhalten wurden. Die Hystereseschleifen der vier Proben bei 5 K werden in Abb. 6.12(a) gezeigt. Sie weisen alle ein negatives  $H_e$  auf.

Das Verhalten von  $-H_e$  und  $H_c$  gegenüber  $T_s$  der AF-Phase wird in Abb.





**Abb. 6.12:** (a) Magnetische Hystereseschleifen der  $\text{Fe}/^{57}\text{FeSn}_2/\text{FeSn}_2$ -Proben fs150, fs200, fs250, fs300 nach Kühlen von einer Temperatur oberhalb  $T_N$  in einem Feld von 0.5 T auf  $T = 5$  K. Das Feld zeigte entlang der [110]-Richtung der  $\text{FeSn}_2$ -Filme. (b) Grösse des Exchange-Bias-Feldes,  $-H_e$  (gefüllte Kreise), und der Koerzitivität  $H_c$  (gefüllte Quadrate) bei 5 K, aufgetragen gegen die Wachstumstemperatur,  $T_s$  der  $^{57}\text{FeSn}_2(50 \text{ \AA})/\text{nat}\text{FeSn}_2$ -Lagen. Die Linien dienen lediglich der Führung der Augen.

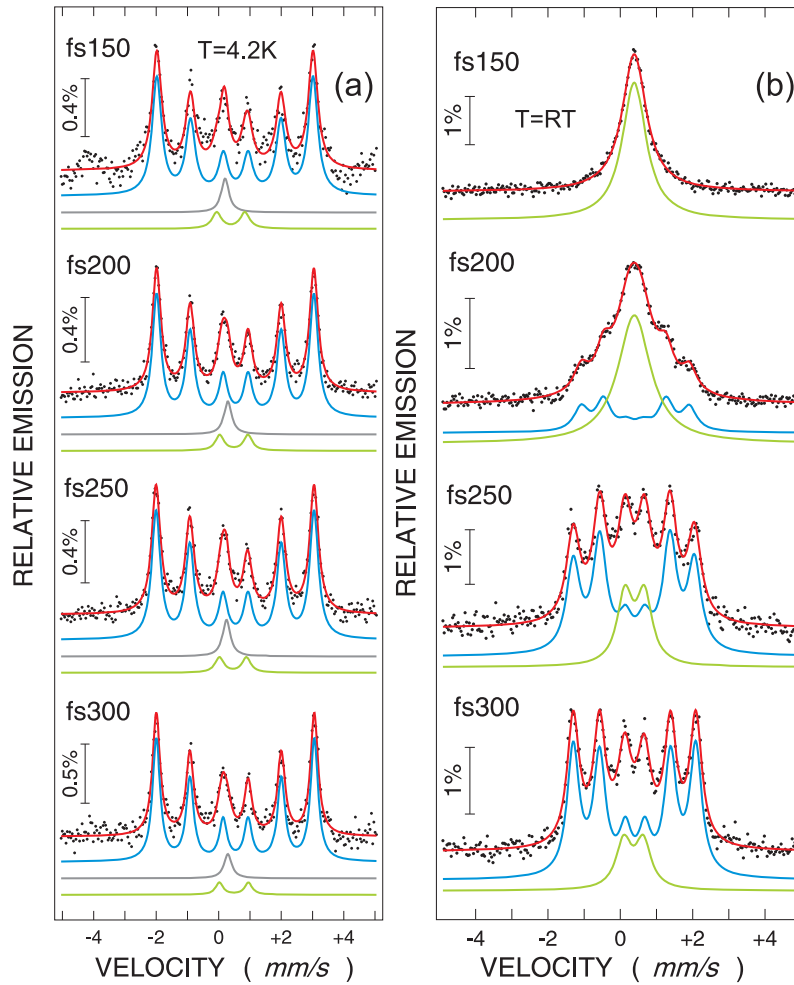
6.12(b) gezeigt. Man sieht, dass für die Probe mit der niedrigsten Wachstumstemperatur (fs150,  $T_s = 150^\circ\text{C}$ )  $H_e$  bei 5 K am grössten ist ( $|H_e| = 98(1)$  Oe).  $|H_e|$  nimmt für höhere  $T_s$  kontinuierlich ab und nimmt einen Wert von  $|H_e| = 54(1)$  Oe für Probe fs300 an ( $T_s = 300^\circ\text{C}$ ). Im Gegensatz dazu nimmt die Koerzivität kontinuierlich zu, von einem Wert von  $H_c = 190$  Oe für Probe fs150 auf  $H_c = 400$  Oe für Probe fs300.

### 6.2.1.1 CEM-Spektren bei tiefer Temperatur

Die CEM-Spektren aller vier Proben bei 4.2 K sehen ähnlich aus und sind in Abb. 6.13(a) gezeigt. Allen vier Spektren wurden drei Unterspektren angepasst: (1) ein dominantes magnetischen Sextett (90% relative spektrale Fläche), (2) ein schwaches zentrales Dublett (5% rel. spektrale Fläche), und (3) eine zentrale Einzellinie (5% relative spektrale Fläche).

Die stets auftretenden Einzellinien bei 4.2 K mit Isomeriewerschiebungen von  $\delta \approx 0.35$  mm/s sind ein Artefakt des Edelstahls im Channeltronprobenhalter und den umgebenden Kryostatwänden, was sich in diesem Aufbau nicht vermeiden lässt. Diese Einzellinie tritt nur bei Temperaturen unterhalb 77 K im Channeltrondetektor auf. Da die rel. spektrale Fläche nur 5% beträgt, kann sie für die nachfolgenden Diskussionen vernachlässigt werden. Alle Sextetts (1) besitzen die für FeSn<sub>2</sub>-Phase typischen Hyperfeinparameter [57, 69], nämlich eine vernachlässigbar kleine Quadrupolverschiebung  $2\epsilon$ , eine Isomeriewerschiebung  $\delta$  von  $\sim 0.63$  mm/s, und ein Hyperfeinfeld  $B_{hf}$  von 15.6 T bei 4.2 K aufgrund der AF-Ordnung. Das zentrale Quadrupoldublett (2), das eine ähnliche Isomeriewerschiebungen wie die geordnete FeSn<sub>2</sub>-Phase von 0.60 mm/s aufweist, und eine relativ grosse Quadrupolaufspaltungen von  $\Delta E_Q \sim 0.9$  mm/s, wird atomistisch ungeordneten FeSn<sub>2</sub>-Regionen (Defekten) in der ansonsten atomar geordneten AF FeSn<sub>2</sub>-Matrix zugeordnet, die zu einem Zusammenbruch des magnetischen Hyperfeinfeldes in der Umgebung dieser Regionen, aufgrund thermisch aktivierter schneller magnetischer Relaxation führen, und so zu Paramagnetismus/Superparamagnetismus führen. Aufgrund der Ähnlichkeit der CEM-Spektren bei 4.2 K von allen Proben kann man folgern, dass alle Proben die gleiche metallurgische FeSn<sub>2</sub>-Phasenzusammensetzung an der F/AF-Grenzfläche (im Bereich der <sup>57</sup>FeSn<sub>2</sub>-Sonde) besitzen und Abweichungen von dieser Zusammensetzung nicht der Hauptgrund für die grossen Unterschiede im Exchange-Bias-Feld  $|H_e|$  der verschiedenen Proben sind (Abb. 6.12(b)). Weiterhin muss betont werden, dass wegen des gleichen strukturellen Aufbaus der Proben die Unterschiede in  $H_e$  nicht durch unterschiedliche Dicken der F oder AF-Lage auftreten können.

Die Veränderung der CEM-Spektren von Probe fs250 ( $T_s = 250^\circ\text{C}$ ) mit der Temperatur ist in Abb. 6.14 gezeigt. Man kann erkennen, dass mit zuneh-



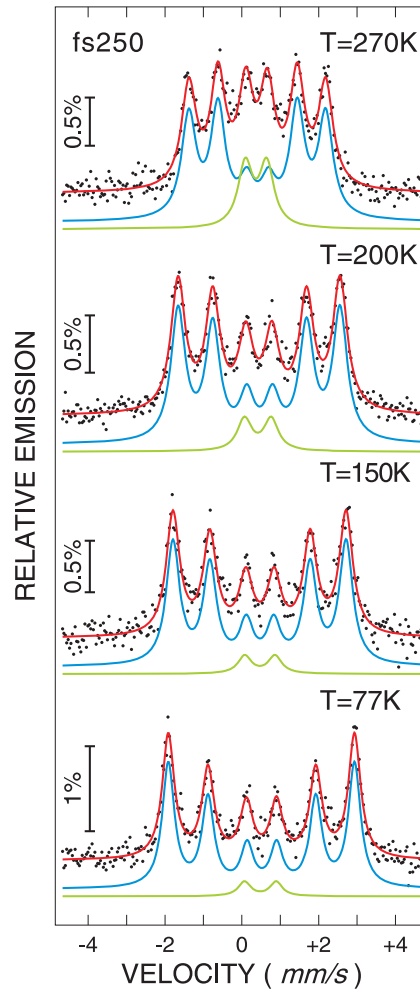
**Abb. 6.13:** CEM-Spektren der  $\text{Fe}/^{57}\text{FeSn}_2/\text{FeSn}_2$ -Proben fs150, fs200, fs250, fs300 bei 4.2 K (a) und RT (b). Die Spektren in (a) wurden mit drei, die Spektren in (b) mit zwei Unterspektren angepasst (siehe Text). Die vertikale Verschiebung der Unterspektren dient nur der besseren Übersichtlichkeit.

mender Temperatur die magnetische Aufspaltung der AF-Phase (Sextett) wie erwartet abnimmt, da die langreichweitige AF-Ordnung reduziert wird. Weiterhin beobachtet man, dass die relative spektrale Fläche des zentralen Quadrupoldubletts (d.h. das Unterspektrum) der paramagnetischen/superparamagnetischen Phase auf Kosten der relativen spektralen Fläche des Sextetts von 5% bei 77 K auf 20% bei RT zunimmt. Gleichzeitig nimmt die Quadrupolaufspaltung  $\Delta E_Q$ , ab und nimmt einen Wert von 0.56 mm/s bei 270 K an. Wie bereits erwähnt, gehen wir wegen den ähnlichen Isomeriever-schiebungen des Sextetts ( $\sim 0.63$  mm/s) und des Dubletts ( $\sim 0.60$  mm/s) bei 4.2 K davon aus, dass es sich bei diesem Dublett um die gleiche metallurgische Phase (nämlich FeSn<sub>2</sub>) handelt, dessen Ursprung aber atomar ungeordnete Regionen oder Defekte im AF FeSn<sub>2</sub> sind, die thermisch aktivierte magnetische Relaxationsphänome in ihren Umgebungen verursachen. Geht man von gleichen Debye-Waller-Faktoren (f-Faktoren) für die <sup>57</sup>Fe-Atome in der ungestörten FeSn<sub>2</sub>-Phase und in den defektbehafteten FeSn<sub>2</sub>-Regionen aus, so ist der Anteil an <sup>57</sup>Fe-Atomen in diesen ungestörten bzw. defektbehafteten Regionen proportional zu der jeweiligen relativen spektralen Fläche. Dementsprechend erhält man aus CEM-Messungen bei einer bestimmten relativ hohen Temperatur (z.B. RT) Information über den Anteil der <sup>57</sup>Fe-Atome in der chemisch geordneten AF FeSn<sub>2</sub>-Phase (repräsentiert durch das Mössbauer-Sextett) und dem Anteil der <sup>57</sup>Fe-Atome mit thermisch aktivierten, schnell relaxierenden magnetischen Momenten in den chemisch ungeordneten FeSn<sub>2</sub>-Regionen (repräsentiert durch das Mössbauer-Dublett). Wie Abb. 6.13(a) und Abb. 6.14 zeigen, ist bei tiefen Temperaturen (unterhalb 77 K) die relative spektrale Fläche des Quadrupoldubletts klein, was bedeutet, dass die thermisch angeregte magnetische Relaxation des grössten Teils der <sup>57</sup>Fe-Momente in den Defektregionen des AF eingefroren ist, was zum Auftreten eines zu diesen Defektregionen gehörenden Sextetts führen sollte. Dieses neue Sextett der eingefrorenen Defektregionen des FeSn<sub>2</sub> sollte sich prinzipiell von dem Sextett der ungestörten AF FeSn<sub>2</sub>-Phase unterscheiden, da die Grösse der magnetischen Hyperfeinaufspaltung (bzw. die Grösse des Hyperfeinfeldes  $B_{hf}$ ) von der Art der lokalen Umgebung um ein <sup>57</sup>Fe-Atom abhängt. Hier wird allerdings bei tiefer Temperatur nur ein einziges Sextett (allerdings mit grosser Linienbreite) beobachtet. Vermutlich können die beiden Sextetts (der ungestörten FeSn<sub>2</sub>-Phase und der defektbehafteten FeSn<sub>2</sub>-Bereiche) bei tiefer Temperatur wegen der grossen Linienbreite nicht aufgelöst werden. Deshalb nimmt die relative spektrale Fläche des beobachteten Sextetts beim Erwärmen von tiefer Temperatur zugunsten der relativen spektralen Fläche des Dubletts ab. Das ist in Abb. 6.14 gut zu erkennen. Die relative Intensität der „Defektlinie“ ist ein Maß für den Anteil der schnell relaxierenden (paramagnetischen) <sup>57</sup>Fe-Momente, deren Ursprung die magnetischen Defekte

in der AF-Matrix sind. Das Vorhandensein eines schwachen Dubletts selbst bei 4.2 K (Abb. 6.13(a)) zeigt, dass sogar bei dieser Temperatur ein kleiner Anteil von <sup>57</sup>Fe-Atomen (~5%) existiert, der sich in Regionen befindet, die noch superparamagnetisch sind und schnell fluktuierende magnetische Momente aufweisen.

### 6.2.1.2 CEM-Spektren bei Raumtemperatur

Die bei RT gemessenen CEM-Spektren der vier Proben sind in Abb. 6.13(b) gezeigt. Das CEM-Spektrum von Probe fs150 (oben) besteht nur aus einer zentralen und breiten paramagnetischen Einzellinie mit einer Isomeriever-schiebung von  $\delta = 0.49$  mm/s. Die Spektren der anderen Proben bestehen aus einer zentralen paramagnetischen Komponente (einer breiten Einzelli-nie im Fall fs200 und einem Dublett mit einer Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_Q$  von  $\sim 0.54$  mm/s im Falle von fs250 und fs300) so wie aus einem magnetischen Sextett. Unter Berücksichtigung der Diskussion über die Abb. 6.14 und der Resultate für unterschiedlich dicke FeSn<sub>2</sub>-Filme (Kap. 5.2) wer-den die zwei bei RT beobachteten Komponenten (Sextett bzw. Einzellini-en/Dublett) verschiedenen Fe-Umgebungen in der FeSn<sub>2</sub>-Phase zugeordnet. Das Sextett mit einem Hyperfeinfeld von 9.3(1)-10.5(1) T und einer Isome-rierverschiebung von 0.40(1)-0.50(1) mm/s bei RT wird chemisch geordnetem, stöchiometrischen FeSn<sub>2</sub> zugeordnet, welches bei RT und darunter langreich-weitige AF-Ordnung besitzt. Die paramagnetische Komponente (breite Ein-zelllinie oder Dublett) mit Isomeriever-schiebungen von 0.46(1)-0.49(1) mm/s bei RT wird den bereits diskutierten chemisch ungeordneten FeSn<sub>2</sub>-Bereichen zugeordnet, in denen Fe-Atome Volumen mit hohen Defektdichten besetzen (z.B. Fe auf „antiste“ Sn-Plätzen und umgekehrt in der FeSn<sub>2</sub>-Einheitszelle, Antiphasengrenzen, lokale Nichtstöchiometrie). Ausgehend von der lokalen Dichte solcher „magnetischen Defekte“ können die magnetischen Wechsel-wirkungen entlang verschiedener kristallographischer Richtungen stark re-duziert sein. Aufgrund der geschwächten magnetischen Wechselwirkungen entlang solcher „Defektpfade“ können die beteiligten Fe-Atome thermisch angeregte magnetische Relaxationen bis hin zu paramagnetisches Verhalten aufweisen, im Gegensatz zu den Fe-Atomen in geordneten defektfreien FeSn<sub>2</sub>-Regionen, die immer noch AF-Ordnung besitzen. Diese Zuordnungen werden durch die früheren Beobachtungen unterstützt, die zeigen, dass die Néel-Temperatur der FeSn<sub>2</sub>-Filme durch geänderte Wachstumstemperaturen  $T_s$  drastisch geändert werden kann (siehe auch Abb. 6.15). Das mikroskopische Bild, welches sich aufgrund des Verhaltens der CEM-Spektren bei RT und verschiedenen Temperaturen ergibt, besteht also in antiferromagnetisch ge-ordneten Volumina von atomar geordnetem ungestörten FeSn<sub>2</sub> (Beitrag zur



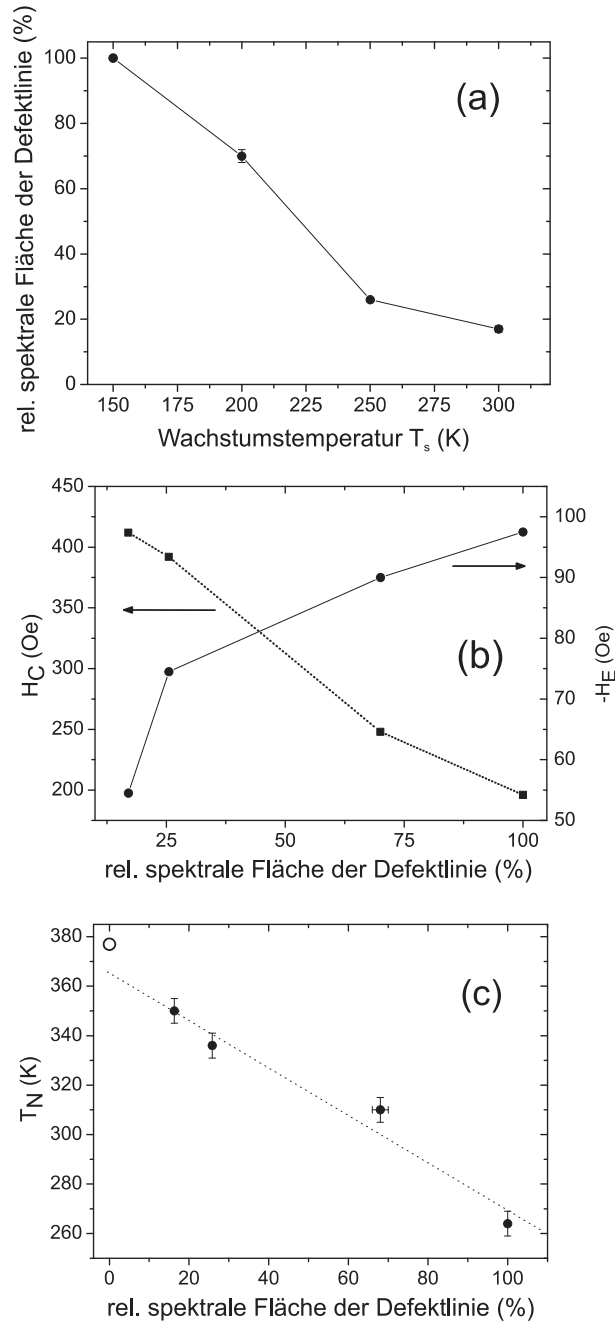
**Abb. 6.14:** CEM-Spektren der Fe/<sup>57</sup>FeSn<sub>2</sub>/FeSn<sub>2</sub>-Probe fs250, bei 77, 150, 200 und 270 K. Die Spektren wurden mit zwei spektralen Komponenten angepasst (siehe Text). Die vertikale Verschiebung der Spektren dient nur der Übersichtlichkeit.

spektralen magnetischen Komponente bei RT), umgeben von atomar ungeordneten magnetischen Defektpfaden (Beitrag zur superparamagnetischen oder paramagnetischen Komponente bei RT).

### 6.2.1.3 Korrelation der Mössbauer-Defektlinie mit $H_e$

Wie bereits erwähnt, kann bei Temperaturen niedriger als  $T_N$  aus der rel. Linienintensität der paramagnetischen Mössbauerkomponente der relative Anteil von <sup>57</sup>Fe-Atomen bestimmt werden, der von den magnetischen Defekten bei der gewählten Temperatur betroffen ist. In Abb. 6.15(a) wird die Abhängigkeit der relativen Linienintensität der paramagnetischen/superparamagnetischen Komponente in Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur  $T_s$  gezeigt, wie man sie aus den RT-Spektren aus Abb. 6.13(b) erhält. Die rel. Intensität der paramagnetischen/superparamagnetischen Komponente (oder, äquivalent, der von den magnetischen Defekten betroffene Anteil der <sup>57</sup>Fe-Atome) nimmt mit steigendem  $T_s$  kontinuierlich ab. Ein ähnlicher Trend wird für  $|H_e|$  beobachtet (Abb. 6.12(b)). Die Abhängigkeit von  $|H_e|$  und  $H_c$  von der relativen spektralen Fläche der Defektlinie ist in Abb. 6.15(b) dargestellt. Man erkennt, dass  $|H_e|$  ( $H_c$ ) mit der relativen Intensität der Defektlinie, also dem Anteil der magnetisch relaxierenden Defekte im AF zunimmt (abnimmt). Die in Abb. 6.15(b) beobachtete Korrelation von  $|H_e|$  mit der Intensität der Mössbauer-Defektlinie ist eines der wichtigsten Ergebnisse dieses Kapitels. Abb. 6.15(b)

Abb. 6.12(b) zeigt, dass der Betrag des (negativen) Exchange-Bias-Feldes,  $|H_e|$ , mit der Wachstumstemperatur  $T_s$  des AF korreliert. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre ein Unterschied in der relativen Orientierung von F- zu AF-Spins in den verschiedenen Proben, da gemäß Meiklejohn und Bean  $|H_e|$  mit  $\cos(\alpha)$  skaliert, wobei  $\alpha$  der Winkel zwischen den F- und AF-Grenzflächenspins ist. Wie bereits in Kap. 6.1.3 diskutiert wurde, kann man aus dem  $R_{23}$ -Linienintensitätsverhältnis des Sextetts des AF bei senkrechtem  $\gamma$ -Einfall die Werte von  $\cos(\alpha)$  bestimmen. Man erhält für die hier diskutierten Proben  $\cos(\alpha)$ -Werte zwischen 0.8 und 0.84 [entsprechend  $R_{23}$ -Werten von 1.9 – 2.2 (nahe einer zufällig verteilten Spinkonfiguration von  $R_{23} = 2$ )], bzw.  $R_{23} = 4$  für die F-Schicht (planare Orientierung der Fe-Spins in der bcc-Fe-Deckschicht). Der Zusammenhang  $H_e \sim \cos(\alpha)$  würde hier zu einer maximalen  $|H_e|$ -Änderung von 5% führen, was den weiten Bereich von 54(1) nach 98(1) Oe in unseren Proben nicht erklären kann. Man muss also nach einer anderen Erklärung für das  $|H_e|$ -Verhalten in Abb. 6.15(b) suchen.



**Abb. 6.15:** (a) Relative spektrale Fläche (rel. integrierte Intensität) der paramagnetischen Defektlinie bei RT für Fe/<sup>57</sup>FeSn<sub>2</sub>/FeSn<sub>2</sub> gegenüber der Wachstumstemperatur,  $T_s$ , des Antiferromagneten. (b) Korrelation des Betrags des Exchange-Bias-Feldes,  $-H_e$ , und der Koerzivität,  $H_c$ . (c) Korrelation der Néel-Temperatur,  $T_N$ , mit der in (a) angegebenen rel. spektralen Fläche der Defektlinie. Der offene Kreis in (c) entspricht  $T_N$  das massiven defektfreien FeSn<sub>2</sub>.



#### 6.2.1.4 Erklärung der Ergebnisse anhand des Domain-State-Modells

Wie bereits zu Beginn dieses Kapitels und in Kap.4.3 diskutiert, gibt es eine interessante Vorhersage zum Ursprung der Austauschkopplung in Exchange-Bias-Systemen, nämlich die Bildung von magnetischen Domänen im AF-Film, der an den F-Film gekoppelt ist. Das ähnliche Temperaturverhalten von  $H_e$  für epitaktische und polykristalline FeSn<sub>2</sub>-Filme in Fe/FeSn<sub>2</sub>-Bilagen [69] kann auf die Anwesenheit von Domänen im AF als eine mögliche Erklärung für die unidirektionale Anisotropie hinweisen.

Für polykristalline F/AF-Bilagen (wo der AF-Film aus kleinen Kristalliten mit einem grossen Oberflächenanteil besteht) ist die Temperaturabhängigkeit von  $|H_e|$  von Stiles und McMichael [74] mittels thermischer Instabilitäten des AF-Zustandes im AF simuliert worden, ähnlich dem Superparamagnetismus kleiner Partikel. Nach [74] ist bei Temperaturen unterhalb der Blocking-Temperatur  $T_B$ , der AF-Zustand stabil und das Modell sagt unidirektionale Anisotropie voraus. Bei höheren Temperaturen wird der AF-Zustand wegen thermischer Anregung über die Energiebarrieren im System instabil und  $|H_e|$  wird kontinuierlich kleiner. Da unsere Systeme aber epitaktisch sind und die Néel-Temperatur in [74] als konstant angenommen, was in unserem Fall nicht zutrifft ( $T_N$  variiert von Probe zu Probe (Abb. 6.15), abhängig von der Anzahl an magnetischen Defekten), ist dieses Modell von Stiles und McMichael nicht direkt geeignet, um die Ergebnisse aus Abb. 6.15(b) zu erklären.

Wie bereits in Kap. 4.3 beschrieben, wurde im Domain-State-Modell von Nowak et al. die Bildung von magnetischen Domänen im AF mit Hilfe der Argumente von Imry und Ma theoretisch vorhergesagt. Aufgrund eines statistischen Ungleichgewichts der Verteilung von Defekten auf den zwei Untergitterplätzen in endlichen Regionen des AF bildet sich in einem verdünnten AF ein Domänenzustand aus. In einem externen Feld und in Kontakt mit einem Ferromagneten friert dieser Domänenzustand beim Feldkühlen ein und bildet eine irreversible Magnetisierung aus, die dann  $H_e$  bestimmt. Bei einer Spinumkehr (Bildung einer Domäne), kann die Bildungsenergie einer Domänenwand minimiert werden, indem sie durch nichtmagnetische Defekte verläuft. Zwei wichtige Eigenschaften dieses Modells sind, dass die AF-Domänen nicht auf die F/AF-Grenzfläche beschränkt sind, sondern auch im Volumen des AF existieren, und dass kleinere Domänen (höhere Domänendichten) ein höheres  $|H_e|$  erzeugen. Defektmodifizierter Exchange-Bias und dessen Temperaturabhängigkeit wurde auch in [75] behandelt. Physikalisch bedeutet ein „verdünnter“ Antiferromagnet, dass die AF-Phase nichtmagnetische Fremdatome oder Defekte besitzt, die entweder Leerstellen oder nichtmagnetische Atome auf magnetische Plätzen sein können. Die Gültigkeit dieses Modells wurde qualitativ in Experimenten nachgewiesen, bei denen nichtmagnetische

Verunreinigungen in den AF eingebracht wurden [47, 48, 76–80]. In diesen Experimenten wurde allerdings kein direkter (atomistischer) Nachweis für die Existenz der Defekte im AF erbracht.

Wir ordnen dem Anstieg der relativen Linienintensität der Mössbauer-Defektlinie (Dublett oder Singulett) mit der Temperatur (Abb. 6.14) das Anwachsen von nichtmagnetischen Regionen im AF mit steigender Temperatur zu. Die Resultate der CEM-Messungen unterstützen qualitativ das Domain-State-Modell, in welchem Domänenwände durch magnetische Defekte verlaufen. Im Rahmen dieses Modells bedeutet ein höherer Anteil an magnetischen Defekten im AF (beobachtet durch die paramagnetische Mössbauerlinie bei RT) eine höhere Dichte von Domänenwänden und damit kleinere magnetische Domänen im AF. Nach dem Domain-State-Modell liefern kleinere Domänen ein grösseres  $H_e$ , was in qualitativer Übereinstimmung mit unseren Experimenten ist. Es muss betont werden, dass eine direkte Proportionalität zwischen  $H_e$  und dem Anteil der paramagnetischen/superparamagnetischen Phase bei RT nicht notwendigerweise erwartet werden muss. Ein höherer spektraler Anteil der paramagnetischen/superparamagnetischen Phase bedeutet natürlich einen höheren Anteil an Defekten, erniedrigt aber auch gleichzeitig die Néel-Temperatur der AF-Phase, wie in Abb. 6.15(c) gezeigt. Die gemeinsame Messtemperatur (z.B. RT) der CEM-Spektren wird bei denjenigen FeSn<sub>2</sub>-Filmen näher an  $T_N$  sein, die eine höhere Defektdichte aufweisen, d.h. Filme, die bei niedrigerem  $T_s$  präpariert wurden. In solchen Proben wird die magnetische Relaxation der Defektregionen relativ schnell sein und deren räumliche Ausdehnung entsprechend gross, und somit auch die Fläche der paramagnetischen/superparamagnetischen Defekt-Komponente höher. Folgedessen wird die relative spektrale Fläche der Defekt-Linie für niedrigere Wachstumstemperaturen  $T_s$  schneller ansteigen, als allein durch die Anzahl der Defekte zu erwarten wäre (wegen der erhöhten Relaxation in Proben mit erniedrigtem  $T_N$ ).

Aufgrund der CEM-Spektren kann man sagen, dass die magnetischen Domänen nicht auf eine dünne Schicht an der F/AF-Grenzfläche beschränkt sind, sondern auch mindestens 50Å weit von ihr entfernt existieren (die Dicke der <sup>57</sup>FeSn<sub>2</sub>-Sondenschicht), was auch mit der Theorie von Nowak et al. übereinstimmt. Ferner kann eine kleinere Defektdichte, im Bild einer atomaren Fehlbesetzung, zusätzlich zu einer höheren Néel-Temperatur auch eine höhere magnetische Anisotropie implizieren. Dieser Aspekt kann in den CEM-Spektren mit einem höheren relativen Anteil des Sextetts in Verbindung gebracht werden, der zur defektfreien AF-Phase gehört, deren Anteil mit steigender Substrattemperatur  $T_s$  zunimmt. Die beobachtete Erhöhung der Koerzitivität mit steigendem  $T_s$  (Abb. 6.12(b)) und die gleichzeitige Erniedrigung der Intensität der Defektlinie (Abb. 6.15(b)) liefert zusätzlich einen

indirekten experimentellen Beweis für eine Korrelation zwischen  $H_c$  und der Anisotropiekonstanten des AF, wie im Domain-State-Modell vorhergesagt.

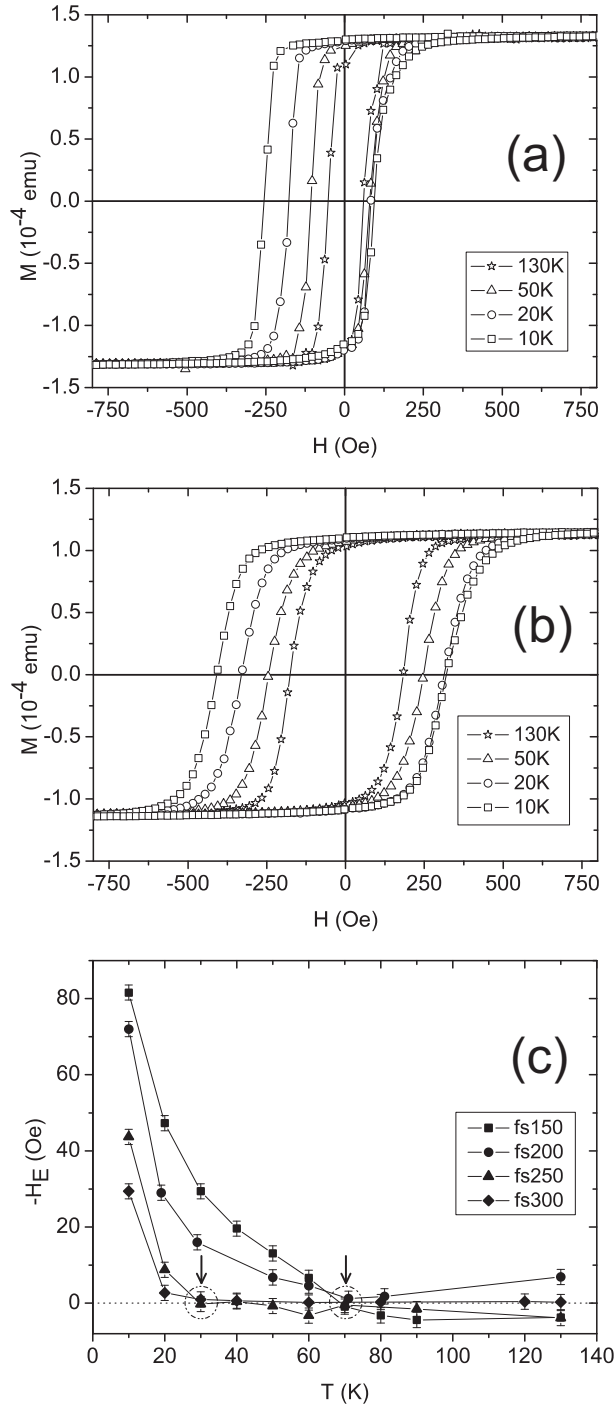
### 6.2.1.5 Zusammenfassung

Es wurden Fe(60Å)/FeSn<sub>2</sub>(200Å)-Bilagen mittels MBE bei verschiedenen Wachstumstemperaturen  $T_s$  der FeSn<sub>2</sub>-Schichten auf InSb(001) präpariert. Das FeSn<sub>2</sub>(001) wuchs für alle Temperaturen  $T_s$  epitaktisch auf, während die Fe-Deckschicht polykristallin wurde. <sup>57</sup>FeSn<sub>2</sub>(50Å)-Sondenschichten wurden an der F/AF-Grenzfläche plaziert. Magnetische Hysteresen bei 5 K zeigen eine Abnahme von  $|H_e|$  mit zunehmender Substrattemperatur,  $T_s$ , wohingegen das Koerzitivfeld  $H_c$  zunimmt. Mittels <sup>57</sup>Fe-CEMS wurde eine Bestimmung des relativen Gehalts an magnetisch schnell relaxierenden para- oder superparamagnetischen FeSn<sub>2</sub>-Regionen vorgenommen, die defektbehafteten Regionen in der AF FeSn<sub>2</sub>-Phase zugeordnet werden. Die defektfreie FeSn<sub>2</sub>-Phase wird durch ein magnetisch aufgespaltenes Sextett charakterisiert, während die defektbehafteten FeSn<sub>2</sub>-Regionen eine paramagnetische/superparamagnetische „Defektlinie“ aufweisen (für Temperaturen kleiner  $T_N$ ). Die Defektlinie hat ihren Ursprung in der schnellen, thermisch aktivierten Relaxation (relativ zur Larmorfrequenz der <sup>57</sup>Fe-Kerne) der magnetischen Fe-Momente in der Umgebung von atomar ungeordneten FeSn<sub>2</sub>-Bereichen. Die Ergebnisse der Mössbauermessungen liefern einen Hinweis auf die Korrelation der Grösse des Exchange-Bias-Feldes,  $|H_e|$ , und dem Anteil der magnetischen Defekte im FeSn<sub>2</sub> (beobachtet durch die spektrale Fläche der Defektlinie). Domänenwände im AF können durch diese Defekte verlaufen, und ein höherer Anteil an Defekten erhöht dementsprechend die Dichte der Domänen. Die CEMS-Resultate unterstützen somit qualitativ das Domain-State-Modell von Nowak et al. [44], welches eine direkte Korrelation zwischen  $|H_e|$  und der Dichte der Domänen im „verdünnten“ AF vorhersagt. Die magnetischen Domänen erstrecken sich mindestens 50 Å weit in den FeSn<sub>2</sub>-Film, ausgehend von der F/AF-Grenzfläche. Das Koerzitivfeld sollte von der Anisotropiekonstante des AF abhängen und somit von dem relativen Gehalt der defektfreien FeSn<sub>2</sub>-Phase. Dies stimmt mit unserer Beobachtung überein, dass  $H_c$  mit abnehmender relativer Intensität der Mössbauer-Defektlinie zunimmt.

### 6.3 Relaxation magnetischer Defekte und Exchange Bias im System Fe/FeSn<sub>2</sub>

In diesem Kapitel wird der Zusammenhang zwischen der Grösse des Exchange-Bias-Feldes  $H_e$  und einem quantitativen Parameter, der den relativen Anteil einer Defektphase (atomare Fehlbesetzungen der Fe- und Sn-Plätze im AF-Film) beschreibt, diskutiert. Insbesondere wird gezeigt welchen Einfluss die magnetische Relaxation der Defektphase auf die Blocking Temperatur  $T_B$  des Exchange-Bias-Systems hat. Die Kombination aus relativem Anteil der Defektphase und deren magnetische Relaxation scheint die Temperaturabhängigkeit des Exchange-Bias-Feldes  $H_e$  im System Fe/FeSn<sub>2</sub> vollständig zu beschreiben. Die untersuchten Proben sind die gleichen wie aus Kapitel 6.2 (fs150, fs200, fs250, fs300). Die nominelle Struktur der Proben ist: Sn(20 Å)/<sup>nat</sup>Fe(60 Å)/<sup>57</sup>FeSn<sub>2</sub>(50 Å)/<sup>nat</sup>FeSn<sub>2</sub>(150 Å)/InSb(001). Die Nummern der Proben sind identisch mit der jeweils verwendeten Substrattemperatur während des Aufdampfens der FeSn<sub>2</sub>-Schichten (sowohl für die Schichten mit <sup>nat</sup>Fe als auch diejenigen mit <sup>57</sup>Fe). Die <sup>57</sup>FeSn<sub>2</sub>-Sondenschichten an den Grenzflächen besitzen dieselben strukturellen und magnetischen Eigenschaften wie die <sup>nat</sup>FeSn<sub>2</sub>-Filme, mit dem einzigen Unterschied in der Anreicherung mit dem Mössbauerisotop <sup>57</sup>Fe. Die Fe-Schichten wurden bei einer Substrattemperatur von 50 °C aufgedampft und sind polykristallin, wohingegen alle FeSn<sub>2</sub>-Schichten epitaktisch sind. Exchange-Bias wurde durch Abkühlen, in einem Feld von 0.5 T, von oberhalb 390 K induziert (oberhalb der Néel Temperatur des AF). Die Feldrichtung lag in der Probenebene, entlang der [110]-Richtung der FeSn<sub>2</sub>(001)-Filme. Einige representative Hysteresen für Proben fs150 und fs300 sind in Abb. 6.16 (a), (b) gezeigt. Bei tiefen Temperaturen ist die Verschiebung der Hysterese deutlich zu erkennen. Die Abhängigkeit  $H_e(T)$  ist in Abb. 6.16(c) gezeigt.

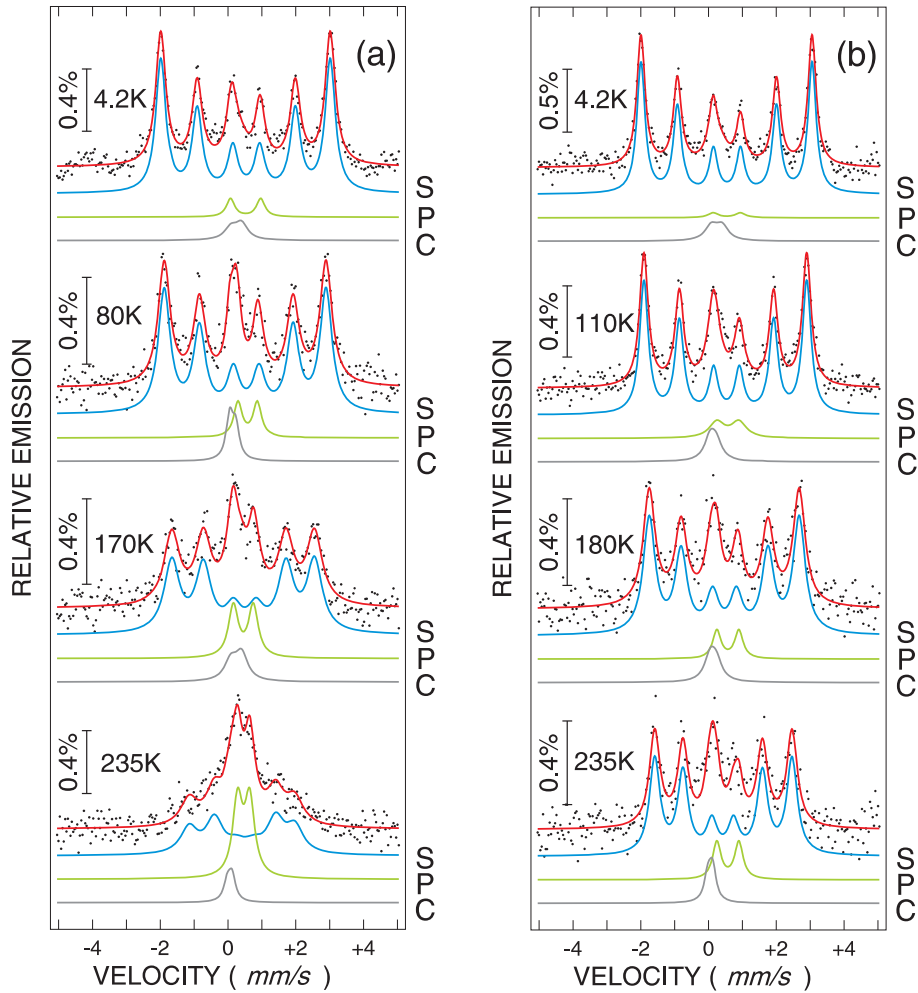
Man erkennt in Abb. 6.16 (c) zwei Blocking-Temperaturen  $T_B$ : Eine bei 70 K für Proben fs150 und fs200 und eine bei 30 K für die Proben fs250 und fs300. Der Betrag von  $H_e$  bei der tiefsten Temperatur von 10 K nimmt mit zunehmender Wachstumstemperatur  $T_s$  des AF gleichförmig ab, von 82 Oe für Probe fs150 auf 30 Oe für Probe fs300. Um den mikroskopischen Ursprung dieses Verhaltens zu untersuchen, wurden temperaturabhängige CEM-Spektren für alle Proben aufgenommen. Einige CEM-Spektren von Proben fs150 und fs300, bei verschiedenen Temperaturen, sind in Abb. 6.17 gezeigt. Die CEM-Spektren bei 4.2 K aller vier Proben sehen ähnlich aus und wurden mit drei Unterspektren angepasst: (i) Einem dominanten Zeeman-Sextett mit Hyperfeinparametern, die spezifisch für FeSn<sub>2</sub> sind, (ii) einem Quadrupoldublett mit einer relativ grossen Aufspaltung und einem kleinen



**Abb. 6.16:** Magnetische Hystereseschleifen bei verschiedenen Temperaturen der Fe/FeSn<sub>2</sub> Proben fs150 (a) und fs300 (b). Jede Hysterese wurde nach Feldkühlen von 390 K aufgenommen. (c) Die Abhängigkeit des Exchange-Bias-Feldes  $H_e$  von der Temperatur für jede der vier Proben fs150, fs200, fs250 und fs300. Die Blocking-Temperaturen  $T_B$  sind durch die Pfeile gekennzeichnet.

spektralen Anteil, das derjenigen (defektbehafteten) FeSn<sub>2</sub>-Phase zugeordnet wird, die schnelle magnetische Relaxation aufweist, und (iii) einer paramagnetischen Komponente, die einen sehr kleinen Anteil ausmacht und ein Artefakt des Channeltron-Probenhalters darstellt. Mit Erhöhung der Temperatur weisen die Sextetts breitere Linien auf und ihre Aufspaltung nimmt ab. Beide Merkmale sind typisch für thermisch aktivierte magnetische Relaxationsprozesse. Jedoch ist die kontinuierliche Intensitätszunahme des paramagnetischen Dubletts und das nur langsame Abnehmen der Aufspaltung des Sextetts untypisch für einen Relaxationsprozess, der nur eine einzige magnetisch relaxierende Phase besitzt. Dies deutet eher darauf hin, dass man eine Verteilung von Relaxationsprozessen hat, die auf jeweils unterschiedlichen Zeitskalen ablaufen. Ein weiterer Hinweis hierfür ist das grosse Temperaturintervall auf dem sich die Relaxationsprozesse zeigen, vergleichbar mit der superparamagnetischen Relaxation kleiner Partikel mit einer Grössenverteilung [81]. Die Grössenverteilung der Partikel führt zu einer Verteilung der Anisotropie-Energiebarrieren [82]. Demzufolge wird ein grosses Temperaturintervall benötigt, um die magnetischen Momente thermisch zu aktivieren, so dass sie die Energiebarrieren überwinden können.

Eine Begründung für eine Verteilung von Relaxationszeiten in den vorliegenden Proben wird im folgenden gegeben und in Verbindung mit der superparamagnetischen Relaxation später wieder aufgegriffen. Der am leichtesten zugängliche Weg, einen magnetischen Relaxationsprozess mit der Mössbauer-spektroskopie zu beschreiben, ist die Analyse der Temperaturentwicklung der magnetischen Hyperfeinfelder, die proportional zum effektiven magnetischen Moment des Fe-Atoms, gemittelt über das Zeitfenster der Mössbauerspektroskopie ( $\sim 10^{-8}$ s) [83], sind. Ein im Mittel von Null verschiedenes, effektives magnetisches Moment führt zu einem Sextett im CEM-Spektrum, wohingegen ein effektives Moment von Null zu einer Einzellinie oder einem Dublett führt. Für unsere Spektren können wir ein magnetisches Hyperfeinfeld  $B_s$  definieren, das zum Mössbauersextett gehört und ein mittleres magnetisches Hyperfeinfeld  $B_{av}$  das zum gesamten Spektrum gehört. Letzteres kann man entweder durch eine Anpassung mit einer Hyperfeinfeldverteilung erhalten, oder man berücksichtigt das Dublett, welches man benötigt, um die Spektren bei höheren Temperaturen anzupassen. Die Temperaturabhängigkeit der normierten Hyperfeinfelder ( $B_{hyp}/B_0$ , mit  $B_{hyp}=B_s$  für das Sextett,  $B_{hyp}=B_{av}$  für das mittlere Feld und  $B_0$  für das Hyperfeinfeld bei 4.2 K) sind in Abb. 6.18 für alle vier Proben gezeigt. Nach den Definitionen von  $B_s$  und  $B_{av}$  müssen beide Felder bei der Néel-Temperatur  $T_N$  den Wert Null annehmen. Aus Abb. 6.18 kann man entnehmen, dass die Proben unterschiedliche  $T_N$  Werte besitzen.  $T_N$  steigt mit zunehmender Wachstumstemperatur  $T_s$  des AF an, von  $T_N \sim 260$  K für Probe fs150 auf  $T_N \sim 350$  K für Probe fs300. Die

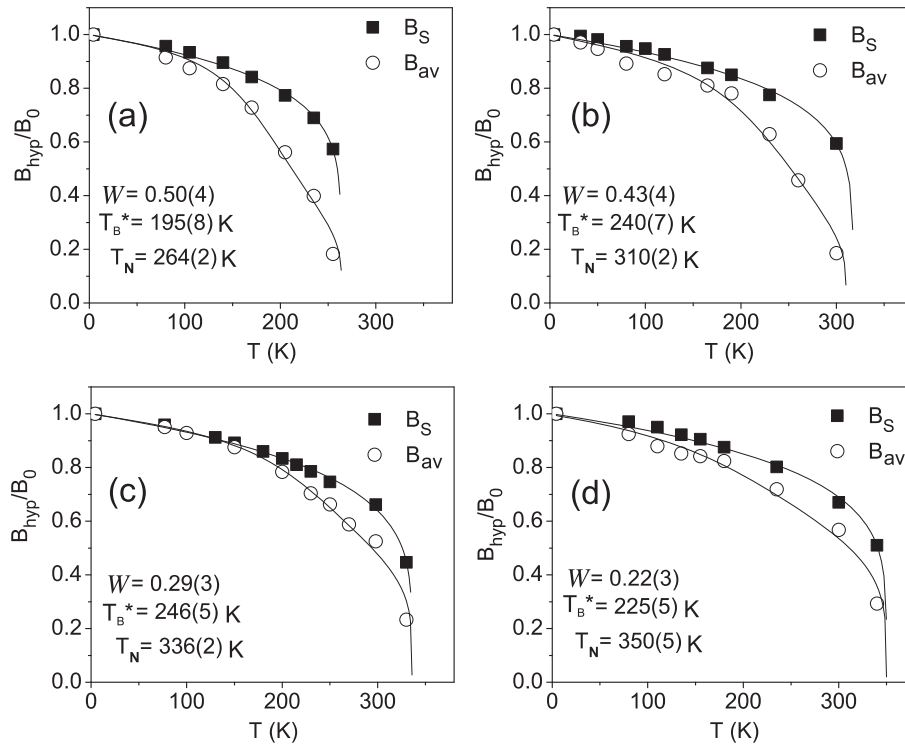


**Abb. 6.17:** Temperaturabhängige CEM-Spektren von Probe fs150 (a) und fs300 (b). Die Unterspektren sind: (i) ein magnetisches Sextett S, zugehörig zur M-D- und M-ND-Phase, (ii) ein paramagnetisches Dublett P, zugehörig zur NM-D- und NM-ND-Phase und (iii) eine zentrale paramagnetische Komponente C, die ein Artefakt des Probenhalters ist.

schnelleren Relaxationsprozesse in Proben, die bei niedrigem  $T_s$  präpariert wurden, zeigen sich auch indirekt in der Temperaturentwicklung der CEM-Spektren, so z.B. bei  $T = 235$  K durch das stark kollabierte Sextett der Probe fs150, im Gegensatz zu Probe fs300 bei (Abb. 6.17). Es muss betont werden, dass es die gleiche metallurgische Phase (die FeSn<sub>2</sub>-Phase) ist, deren Néel-Temperatur sich mit  $T_s$  ändert, was durch das in allen Proben gleiche, scharfe Sextett bei 4.2 K bestätigt wird (die Relaxation ist hier eingefroren). Die Änderung von  $T_N$  derselben metallurgischen Phase kann nur durch eine probenabhängige lokale atomare Unordnung in der FeSn<sub>2</sub>-Struktur erklärt werden (Fehlbesetzungen der Fe und Sn-Plätze) [69,84]. Je höher der relative Anteil der Fehlbesetzung, desto niedriger ist  $T_N$  der AF-Phase.

Lokale Volumina oder Pfade mit einer höheren Defektkonzentration vermitteln eine schwächere magnetische Wechselwirkung und so kann durch eine Temperaturerhöhung die gesamte AF-Ordnung zerstört werden. Diese lokalen Volumina sind anscheinend durch eine schnellere magnetische Relaxation gekennzeichnet als die defektfreien FeSn<sub>2</sub>-Bereiche. Realistisch wäre es, lokale Volumina mit unterschiedlich grossen Defektanteilen und demzufolge mit einer Verteilung von Relaxationszeiten zu diskutieren. Um die Interpretation physikalisch transparent zu gestalten, werden wir aber im Folgenden das vereinfachte Zweiphasenmodell beibehalten. Die AF-Phase wird hierbei in ein Volumen mit keinen oder wenigen Defekten unterteilt („non-defect“ oder ND-Phase) und in Volumina mit hoher Defektkonzentration („defect“ oder D-Phase). Bei tiefen Temperaturen haben beide Phasen eine magnetische Ordnung und ähnliche Hyperfeinparameter im CEM-Spektrum. Sie zeigen das gleiche, für FeSn<sub>2</sub> typische Sextett bei tiefen Temperaturen, welches nicht weiter aufgelöst werden kann, da es eine relativ grosse Halbwertsbreite von  $\sim 0.5$  mm/s bei 4.2 K besitzt. Wird die Temperatur erhöht, ist jedoch der Relaxationsprozess in der D-Phase schneller als in der ND-Phase. Die D-Phase beginnt ihre Relaxation früher, was zu einem Zuwachs der paramagnetischen Komponente bei mittleren Temperaturen führt. Bei solchen Temperaturen muss eine Unterscheidung getroffen werden zwischen dem Anteil der D-Phase, der noch magnetisch geordnet ist („magnetic defect“ oder M-D-Phase) und dem Anteil, der bereits paramagnetisch ist („non-magnetic defect“ oder NM-D-Phase). D.h. der Gesamtanteil der Defektphase beträgt  $D=(M-D)+(NM-D)$ . Die ND-Phase trägt zur paramagnetischen Komponente nur bei Temperaturen bei, die knapp  $T_N$  erreichen. D.h., nahe  $T_N$  muss auch bei der ND-Phase eine Unterscheidung zwischen einem magnetischen Anteil, M-ND, und einem unmagnetischen Anteil, NM-ND, getroffen werden. Die Anpassung der Spektren enthält also immer drei Komponenten: (i) Das Sextett S für die M-D und die M-ND-Phase, (ii) das paramagnetische Dublett P, zu dem bei mittleren Temperaturen die (NM-D)-Phase beiträgt, die dann be-





**Abb. 6.18:** Reduzierte Hyperfeinfelder ( $B_s/B_0$  und  $B_{av}/B_0$ ) gegen die Temperatur für Proben fs150 (a), fs200 (b), fs250 (c) und fs300 (d). Die Quadrate repräsentieren die  $B_s/B_0$ -Werte, die aus den Hyperfeinfeldern des FeSn<sub>2</sub>-Sextetts  $S$  berechnet wurden. Die Linie ist eine Anpassung mit einem kritischen Potenzgesetz (siehe Gl. 6.7). Die Kreise sind die Werte  $B_{av}/B_0$ , welche die gemittelten Werte des Hyperfeinfelds unter Berücksichtigung des Sextetts  $S$  und der paramagnetischen Komponente  $P$  sind. Die Linie ist eine Anpassung, entsprechend Gl. 6.8.  $w$  ist der relative Anteil der  $D$ -Phase,  $T_B^*$  ist die Übergangstemperatur (definiert als die Temperatur, bei der das Hyperfeinfeld der Defektphase auf den halben Wert seines Maximalwertes abgefallen ist),  $T_N$  ist die Néel-Temperatur, erhalten aus den Anpassungen.

reits schnell relaxiert, und (bei Temperaturen nahe  $T_N$ ) die (NM-ND)-Phase, (iii) die Einzellinie, C, die ein Artefakt des Channeltron-Probenhalters ist. Die Fläche der Artefakt-Linie C wurde bei Berechnungen, die die spektralen Flächen betreffen, immer abgezogen. Man sieht, dass die temperaturabhängigen CEM-Spektren eine Vielzahl an Informationen enthalten bezüglich relativen Anteil der D und ND-Phasen, den Übergangstemperaturen und den Relaxationsprozessen (durch den magnetischen und unmagnetischen Anteil der D und ND-Phasen). Um diese Informationen zu erhalten, wurden die Daten aus Abb. 6.18, welche die Temperaturabhängigkeit der Hyperfeinfelder des Sextetts,  $B_s(T)$ , und des mittleren Hyperfeinfelds  $B_{av}(T)$  zeigen, mit der Veränderung der relativen spektralen Fläche der paramagnetischen Dublett-Komponente P aus Abb. 6.19(a) korreliert. Die experimentellen mittleren Hyperfeinfelder,  $B_{av}$  (normierte  $B_{av}/B_0$  Werte sind in Abb. 6.19 für jede Probe gezeigt) wurden ermittelt, indem man die relativen spektralen Flächen der Hyperfeinfelder des Sextetts S und des paramagnetischen Dubletts P als Gewichtungsfaktoren benutzt hat.  $T_N$  wurde durch Anpassen eines Potenzgesetzes der Form

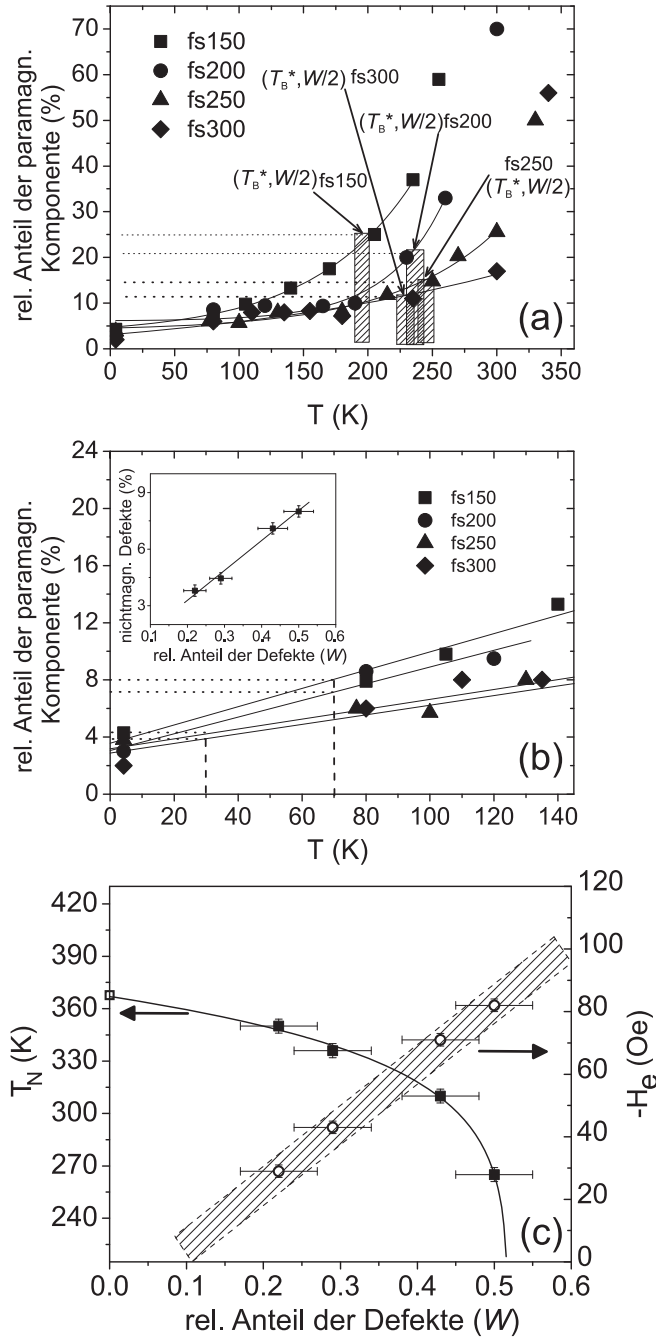
$$\frac{B_s}{B_0} = \left(1 - \frac{T}{T_N}\right)^\beta \quad (6.7)$$

an die  $B_s$  Werte ( $B_s/B_0$ ) erhalten. Dies war eine relativ gut geeignete Beziehung, um das magnetische Verhalten der ND-Phase bei höheren Temperaturen zu beschreiben (bei tieferen Temperaturen besitzt das Sextett auch Anteile der M-D-Phase).  $T_N$  ist die Néel-Temperatur und  $\beta$  ein Exponent. Die mit einem Fit nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate erhaltenen Néel-Temperaturen aus Abb. 6.18 lauten: 264(2) K für fs150, 310(2) K für fs200, 336(2) K für fs250 und 350(2) K für fs300. Die erhaltenen Werte für  $\beta$  befinden sich im Bereich von 0.16-0.21. Ausgehend von dem einfachen Zweiphasenmodell wird folgende theoretische Funktion für die Anpassung von  $B_{av}/B_0$  (gewichtete Beiträge der Hyperfeinfelder der D und ND-Phase) vorgeschlagen:

$$\frac{B_{av}}{B_0} = W \frac{1}{1 + \exp(k(T - T_B^*))} + (1 - W) \left(1 - \frac{T}{T_N}\right)^{\beta'} \quad (6.8)$$

$W$  ist der relative Anteil der D-Phase,  $(1 - W)$  entsprechen dem Anteil der ND-Phase,  $T_B^*$  ist eine Übergangstemperatur für die D-Phase,  $k$  ist ein Fitparameter und  $\beta'$  ein kritischer Exponent für die ND-Phase.

Für die Temperaturabhängigkeit der D-Phase (erster Summand in Gleichung 6.8) nehmen wir ein S-förmige (sigmoidale) Funktion an. Das geschah aus zwei Gründen: (i) Eine grosse Verteilung von Relaxationszeiten wird für



**Abb. 6.19:** (a): Die Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen relativen spektralen Fläche  $W$ . Die Säulen zeigen den Fehler von  $T_B^*$  an. (b): Die Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen relativen spektralen Fläche von 4.2 bis 140 K (erste Stufe der magnetischen Relaxation der D-Phase). Die gestrichelten Linien zeigen die Blocking-Temperaturen  $T_B$  an, die mittels SQUID-Messungen gewonnen wurde. Die gepunkteten Linien zeigen die relativen spektralen Flächen der Defektphase  $D$ , die den erwähnten Blocking-Temperaturen entsprechen würden. Das Fenster zeigt die lineare Abhängigkeit zwischen relativem Anteil der NM-D-Phase (der magnetisch relaxierten D-Phase) bei  $T_B$  und dem relativen Anteil der D-Phase für verschiedene Proben. (c): Die Abhängigkeit von  $|H_e|$  bei 10 K bzw. der Néel-Temperatur  $T_N$  vom relativen Anteil der D-Phase. Das leere Quadrat bei  $W=0$  entspricht dem  $T_N$ -Wert von defektfreiem massiven FeSn<sub>2</sub>.

die D-Phase angenommen, ähnlich einer superparamagnetischen Relaxation. (ii) Die Funktion beschreibt die Veränderung von  $B_{av}$  gleichförmig im gesamten Temperaturbereich  $0K < T < T_N$ , unter der Bedingung  $T_B^* < T_N$ . Der Vorschlag einer S-förmigen (sigmoidalen) Variation stammt aus der Analogie zum superparamagnetischen Verhalten eines Systems von Nanopartikeln mit einer breiten Grössenverteilung, wo die Temperaturabhängigkeit des mittleren Hyperfeinfelds diesem Verlauf sehr gut folgt [85]. Weiterhin wichtig ist, dass in diesem Fall die Temperatur  $T_B^*$  (mit der Bedeutung, dass hier das Hyperfeinfeld auf den halben Wert seines Maximalwertes abgefallen ist, oder alternativ die Temperatur, bei der die Sigmoidalfunktion ihren Wendepunkt besitzt) der superparamagnetischen Blocking-Temperatur entspricht, die man aus dem Maximum der Suszeptibilität erhält, wenn man die Probe im Nullfeld abkühlt. Andererseits ist die Blocking-Temperatur  $T_B^*$  des Superparamagnetismus in der Mössbauerspektroskopie definiert als die Temperatur, bei der die spektrale Fläche der superparamagnetischen Mössbauerkomponente gleich gross zur Fläche der magnetischen Komponente ist [81]. Bezogen auf unseren Fall, können wir also annehmen, dass bei  $T_B^*$  in Gl. 6.8 gerade die Hälfte der D-Phase bereits schnell relaxiert und die paramagnetische Linie im CEM-Spektrum der FeSn<sub>2</sub>-Phase erzeugt. Bei der Temperatur  $T_B^*$  (viel niedriger als  $T_N$ ) ist die ND-Phase noch magnetisch eingefroren und die paramagnetische Komponente im CEM-Spektrum sollte  $W/2$  (die Hälfte des relativen Anteils der D-Phase) entsprechen. Die Fitprozedur von  $B_{av}/B_0$  mit Hilfe von Gl. 6.8 wurde unter Berücksichtigung dieser Beschränkung (in Hinblick auf  $w$ ) durchgeführt. Weiterhin wurden die  $T_N$ -Werte verwendet, die aus dem Fit der  $B_s(T)/B_0$  Daten mittels Gl. 6.7 erhalten wurden, um die Anzahl der Fitparameter zu reduzieren. Von den vielen  $(W, T_B^*)$ -Paaren, die durch die Fitprozedur erhalten wurden, wählte man diejenigen aus, die die Bedingung erfüllten, dass bei  $T_B^*$  die relative spektrale Fläche der paramagnetischen Komponente P im CEM-Spektrum gerade die Hälfte des Fitparameters  $w$  annimmt. Die erhaltenen Werte von  $W$ ,  $T_B^*$  und  $T_N$  sind in Abb. 6.19 angegeben. Die  $k$  und  $\beta'$  Werte variierten in den Bereichen  $0.02-0.03 K^{-1}$  bzw.  $0.2-0.3$  für alle Proben. Die  $(W, T_B^*)$  Wertepaare sind  $(0.50, 195 K)$ ,  $(0.43, 240 K)$ ,  $(0.29, 246 K)$  und  $(0.22, 225 K)$  für fs150, fs200, fs250, fs300. In Abb. 6.19(a) ist gut zu erkennen, dass bei den eben angegebenen Temperaturen  $T_B^*$  die spektrale Fläche der paramagnetischen Komponente gerade den halben Wert des Fitparameters  $W$  annimmt. Die erhaltenen  $T_B^*$ -Werte sind ungefähr 200 K höher als die Blocking Temperaturen,  $T_B$ , die durch SQUID-Messungen erhalten wurden. Demzufolge kann  $T_B$  nicht direkt mit  $T_B^*$  in Beziehung gebracht werden, wobei  $T_B$  möglicherweise eine langsamere Relaxation beschreibt, die es dem System ermöglicht, ein nicht verschwindendes  $H_e$  zu erzeugen. Quantitativ kann der Grad an Relaxation der D-Phase entweder durch die rela-

tive spektrale Fläche der paramagnetischen Komponente weit unterhalb  $T_N$  berücksichtigt werden, oder durch die Abnahme des Hyperfeinfeldes, welches zur D-Phase gehört. Die Temperaturentwicklung des ersten Parameters, in der anfänglichen Phase der Relaxation, ist in Abb. 6.19(b) gezeigt (durch eine Vergrößerung des Temperaturbereiches unterhalb 140 K). Zusätzlich sind die relativen Anteile der NM-D-Phase eingezeichnet, die der Blocking-Temperatur  $T_B$  entsprechen, welche durch SQUID-Magnetometrie ermittelt wurden ( $T_B \approx 30$  K und  $T_B \approx 70$  K). Die durchgezogenen Linien sind lineare Interpolationen der Datenpunkte für jede Probe im Bereich um 140 K. Das Fenster in Abb. 6.19(b) zeigt, dass der relative Anteil der NM-D-Phase (nichtmagnetische Defekte), der den  $T_B$ -Werten entspricht, linear mit dem relativen Anteil der D-Phase,  $W$ , den man bereits durch den Fit der Gesamtkurve erhalten hat, zusammenhängt. Diese Beobachtung stützt die Annahme sehr stark, dass  $T_B$  derjenigen Temperatur entspricht, bei der ein bestimmter Anteil der D-Phase, der zunächst magnetisch geordnet war, durch thermische Anregungen relaxiert ist. Der Wert der Steigung, der linearen Abhängigkeit beträgt 0.16. Dieser sollte allerdings abhängig vom behandelten System sein (bezogen auf den Zusammenbruch von  $H_e$  gegenüber dem relativen Anteil magnetischer Relaxationen der defektbehafteten AF-Phase). Die Tatsache, dass bereits ein so kleiner Anteil der magnetisch relaxierenden Defektphase (nur 16% der D-Phase) ausreichend ist, um  $H_e$  zu zerstören, könnte sowohl den schnellen Abfall von  $H_e$  mit der Temperatur erklären als auch den relativ niedrigen Wert von  $T_B$  dieses Systems von 30 K (fs250, fs300) bzw. 70 K (fs150, fs200). Abb.6.19(c) zeigt die Abhängigkeit von  $-H_e$  bei 10 K bzw.  $T_N$  gegen den relativen Anteil der D-Phase,  $W$ . Aufgrund obiger Überlegungen wird implizit angenommen, dass für die hier dargestellte  $H_e$ -Abhängigkeit beinahe die gesamte D-Phase im magnetisch eingefrorenen Zustand vorliegt, wegen der niedrigen Temperatur von  $T = 10$  K. Die Ergebnisse sprechen für eine quasi-lineare Abhängigkeit von  $|H_e|$  bei tiefer Temperatur gegen den relativen Anteil der D-Phase, der hier magnetisch geordnet ist. Der Betrag von  $H_e$  nimmt mit höherer Substrattemperatur  $T_s$  ab, weil hier ein niedrigerer Anteil der D-Phase produziert wird. Die Néel-Temperatur der AF-Schicht reagiert sehr sensitiv auf einen Anstieg des relativen Anteils der D-Phase und fällt in quasi-kritischer Weise ab für Proben mit höherem  $W$ -Wert. Die durchgezogene Linie durch die  $T_N$ -Werte in Abb. 6.19 wird durch folgende Funktion beschrieben:

$$T_N = T_N^0 \left( 1 - \frac{W}{W_c} \right)^{\beta'}, \quad (6.9)$$

wobei  $T_N^0$  die Néel-Temperatur der komplett defektfreien FeSn<sub>2</sub>-Phase,

$W_c$  ein quasi-kritischer Anteil der D-Phase ( $W < W_c$ ) und  $\varphi$  ist ein effektiver Exponent. Die Fitresultate sind:  $\varphi=0.10(1)$ ,  $W_c=0.52(1)$  und  $T_N^0=367(5)\text{K}$ , wobei der letzte Wert nahe  $T_N$  des FeSn<sub>2</sub>-Vollmaterials liegt. Die hier gezeigte Abhängigkeit von  $T_N$  vom Anteil der D-Phase unterstützt unsere Annahme des Zweiphasenmodells aus Gl. 6.8, nämlich dass die ND-Phase durch eine sehr schmale Verteilung von Relaxationszeiten charakterisiert ist, und die D-Phase durch eine sehr viel breitere Verteilung angepasst werden muss. Der relative Anteil der D-Phase in Probe fs150 ist sehr nahe an der kritischen Konzentration  $W_c$ . Der quasi-lineare Anstieg von  $|H_e|$  in Abb. 6.19(c) zeigt, dass das Austauschfeld  $H_e$  dieser Probe das maximal erreichbare  $H_e$  in diesem System erzielt (bei dieser Probenstruktur und 10 K). Auf der anderen Seite nimmt  $T_B$  mit zunehmenden  $W$  auch zu, wohingegen  $T_N$  drastisch abnimmt, wenn  $W$  in die Nähe von  $W_c$  kommt. Letztlich muss die Blocking-Temperatur kleiner als  $T_N$  sein und nach einem anfänglichen Anstieg schnell gegen Null gehen, wenn  $w_c$  erreicht wird und somit  $T_N$  einbricht. Ein maximales  $H_e$  im System Fe/FeSn<sub>2</sub> kann somit durch sorgfältig gewählte Präparationsbedingungen des epitaktischen AF-Films erhalten werden.

Zusammenfassend können wir folgende Aussagen treffen:

Eine wesentliche Ursache für den Exchange-Bias-Effekt im System Fe/FeSn<sub>2</sub> mit epitaktischem FeSn<sub>2</sub>(001) sind Volumina oder Pfade einer Defektphase D im Antiferromagneten FeSn<sub>2</sub>, die durch eine Fehlbesetzung von Fe und Sn-Plätzen erzeugt werden. Identische Fe/FeSn<sub>2</sub>-Lagen mit einem unterschiedlichen D-Anteil wurden durch Verwendung unterschiedlicher Substrattemperaturen mittels MBE erhalten.  $H_e$  wurde sowohl im statischen Fall, d.h. bei tiefen Temperaturen, als auch temperaturabhängig mittels SQUID gemessen. Der relative Anteil der D-Phase und dessen magnetische Relaxation mit der Temperatur wurde mit CEMS bestimmt. Die CEM-Spektren wurden mit Hilfe eines vereinfachten Zweiphasenmodells beschrieben, das im AF eine Nichtdefektphase (ND) und eine Defektphase (D) berücksichtigt. Die magnetischen Momente der Defektphase relaxieren aufgrund der thermischen Anregung viel schneller als die Nichtdefektphase. Es wird angenommen, dass jede dieser Phasen im Falle ihrer Relaxation zur paramagnetischen zentralen Linie im CEM-Spektrum beiträgt (Dublett oder Singulett). Bei tiefen Temperaturen (d.h. im eingefrorenen Zustand) jedoch tragen beide Phasen zum gleichen Zeeman-Sextett bei. Erhöht man die Temperatur, relaxiert die D-Phase zuerst, wohingegen die Relaxation der ND-Phase erst nahe  $T_N$  beginnt. Somit gibt der relative Flächenanteil der paramagnetischen Komponente bei mittleren Temperaturen direkte Informationen über den relaxierten D-Anteil. Der relative D-Anteil  $W$  wurde mit Hilfe eines temperaturabhängigen Fit des mittleren Hyperfeinfeldes  $B_{av}$  und der paramagnetischen Komponente bestimmt. Ein linearer Zusammenhang zwischen  $H_e$  im statischen Fall und

dem rel. Anteil der D-Phase wurde gefunden.  $T_B$  scheint mit der Temperatur verknüpft zu sein, bei der ein gewisser Anteil der (anfänglich magnetischen) D-Phase nichtmagnetisch wird. Für das vorliegende System geht  $H_e$  bereits bei einer Relaxation von 16% der Defektphase gegen Null. Dieser kleine Wert erklärt sowohl die niedrigen Blocking Temperaturen im Vergleich zu  $T_N$  als auch den schnellen Abfall von  $H_e$  mit der Temperatur. Die Blocking Temperaturen steigen mit dem rel. Anteil der Defektphase, wohingegen  $T_N$  abfällt. Ein Exchange-Bias System mit einem maximalen  $H_e$  im magnetisch statischen Bereich und einer maximalen Blocking Temperatur entspricht einem kritischen relativen Anteil der D-Phase (im System Fe/FeSn<sub>2</sub> entspricht der kritische Anteil gerade 52%).

## 6.4 Simulation von Mössbauerspektren im Falle superparamagnetischer Relaxation

In diesem Kapitel soll gezeigt werden, dass die Interpretation von  $T_B^*$  in Gl. 6.8 als superparamagnetische Blocking-Temperatur gerechtfertigt ist. In Kap. 6.3 wurde angenommen, dass  $T_B^*$  dort gefunden werden kann, wo das mittlere Hyperfeinfeld  $\langle B_{hf} \rangle$  auf seinen halben Anfangswert abgesunken ist, oder (nahezu gleichwertig) am Wendepunkt der Temperaturabhängigkeit von  $\langle B_{hf} \rangle$ . Alternativ ist dies die Temperatur, bei der die Breite (Standardabweichung) der Hyperfeinfeldverteilung  $\Delta \langle B_{hf} \rangle$  ihr Maximum annimmt. Dies tritt gerade bei der Temperatur (Relaxationsfrequenz) auf, bei der man die Grenze von langsamer zu schneller Relaxation (bezogen auf die Larmorfrequenz des <sup>57</sup>Fe-Kerns) überschreitet. Im Folgenden soll zunächst die theoretische Beschreibung von Mössbauerspektren in Anwesenheit fluktuierender Hyperfeinfelder erläutert werden. Im Anschluss werden die simulierten Mössbauerspektren bei unterschiedlichen Relaxationsfrequenzen mit einer Hyperfeinfeldverteilung angepasst und die erhaltenen Werte für  $\langle B_{hf} \rangle$  und  $\Delta \langle B_{hf} \rangle$  diskutiert. Die folgende Diskussion folgt im Wesentlichen der Arbeit von [86].

Im Allgemeinen wird der Kern eines Mössbaueratoms durch die atomaren Elektronen über die Hyperfeinwechselwirkungen beeinflusst. Wechselwirken die Elektronen mit externen und internen Feldern oder dem Kristallgitter, werden Übergänge zwischen den elektronischen Eigenzuständen induziert. Die elektronischen Operatoren sind somit nicht statisch, sondern ändern sich stochastisch mit der Zeit. Die Form eines isotropen magnetischen Spin-Hamiltonoperators, in dem der nukleare und atomare Spin miteinander wechselwirken, hat eine analoge Form zu der Wechselwirkung eines magnetischen Moments in einem externen magnetischen Feld:  $H = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{B}$ . In unserem

Fall ist  $\mathbf{m} = \mathbf{m}_N = g_I \mu_N \mathbf{I}$ , wobei  $g_I$  der gyromagnetische Faktor des Zustands  $I$  ist,  $\mu_N$  das Kernmagneton und  $\mathbf{I}$  der Kerndrehimpuls. Weiterhin ist  $\mathbf{B} = \mathbf{B}_{hf} = (-\mathbf{A}/g_I \mu_N) \langle \mathbf{S} \rangle$ .  $\mathbf{A}$  ist der Hyperfeinwechselwirkungstensor und  $\langle \mathbf{S} \rangle$  ist der Erwartungswert des atomaren Spins [86].  $\langle \mathbf{S} \rangle$  ändert sich stochastisch mit der Zeit, was auch zur zufälligen Änderung von  $\mathbf{B}_{hf}$  führt. Somit „sieht“ der Kern ein sich zufällig veränderndes  $B_{hf}$ . In magnetisch geordneten Materialien wechselwirken die Elektronenspins sehr stark miteinander und fluktuieren, bezogen auf die Larmorpräzession des Kerns, sehr schnell. Dieser „sieht“ demnach nur die mittlere Spinkomponente der Elektronenspins in Feldrichtung, die ungleich Null und proportional zur Magnetisierung des Materials ist (z.B. in  $\alpha$ -Fe). Ein anderer Extremfall stellen in einer diamagnetischen Matrix verdünnte paramagnetische Mössbauerionen bei sehr tiefen Temperaturen und einem angelegten Feld dar. Die elektronischen Zustände sind hier nicht entartet und nur der Grundzustand ist besetzt. Die Übergänge zwischen den elektronischen Zuständen sind vernachlässigbar.  $B_{hf}$  ist hier konstant und proportional zum Erwartungswert des Grundzustandes in  $z$ -Richtung. Das Mössbauerspektrum besteht in beiden Extremfällen aus sechs lorentzförmigen Resonanzlinien der Linienbreite  $\Gamma = \hbar/\tau_N$  bei den Frequenzen  $\omega = \omega_h$ , wobei  $\omega_h$  der jeweiligen Übergangsfrequenz des angeregten Kernzustands zum Grundzustand entspricht.  $\tau_N$  ist die mittlere Lebensdauer des angeregten Kernzustands. Die normierte Intensitätsverteilung jeder Linie lautet dann (unter Weglassen des Debye-Waller-Faktors):

$$I(\omega) = \frac{\Gamma/2\pi}{(\omega - \omega_h)^2 + \Gamma^2/4}, \quad \text{mit} \quad \omega_h = (g_e m_1 - g_0 m_0) \mu_N B_{hf} \quad (6.10)$$

$g_e$  und  $g_0$  sind die gyromagnetischen Faktoren des angeregten Zustandes und des Grundzustands des Kerns,  $m_1$  und  $m_0$  sind die entsprechenden Spinkomponenten des Kerns in Feldrichtung.

Im Folgenden betrachten wir die magnetische Relaxation am Beispiel kleiner Partikel mit einer leichten Achse der Magnetisierung. Da die Anisotropieenergie proportional zum Volumen eines Partikels ist, gibt es eine kritische Grösse, unterhalb derer die Magnetisierung vergleichbar mit der thermischen Energie  $k_B T$  ist. Die Magnetisierung springt dann von einer leichten Achse zur anderen, bzw. (bei nur einer leichten Achse) sie wechselt ihr Vorzeichen. Das Mössbauerspektrum hängt dann ab vom Verhältnis der Frequenz der Feldfluktuationen  $\omega_c$  zur Larmorfrequenz  $\omega_h$  des Kerns. Für  $\omega_c \ll \omega_h$  findet eine Verbreiterung der Mössbauerlinien statt, aber deren Position bleibt unverändert. Für  $\omega_c \gg \omega_h$  (und wenn  $\omega_h$  den äusseren Linien des Sextetts entspricht) kollabiert das Sextett zu einer Einzellinie, weil  $B_{hf}$  im Mittel Null ist. Für uniaxiale Partikel hat die Anisotropieenergie die Form



$E(\theta) = KV \sin^2(\theta)$ . Die thermische Energie kann die Magnetisierung über die Barriere  $KV$  hinweg umkehren. Die Übergangswahrscheinlichkeit hierfür ist proportional zum Boltzmannfaktor  $\exp(-KV/k_B T)$ . Für  $KV \geq k_B T$  erhält man für die Frequenz  $\omega_c$  [86]:

$$\omega_c \approx \omega_0 \exp\left(-\frac{KV}{k_B T}\right) \quad (6.11)$$

$\omega_0$  liegt im Bereich von  $10^{-9}$ - $10^{-11}$ /s und wird bei steigender Temperatur etwas kleiner. Für sinkende Temperaturen nimmt  $\omega_c$  aber praktisch exponentiell ab. Wenn das magnetische Feld das Vorzeichen wechselt, ändert der Spin des Mössbauerkerns seine Drehrichtung. Die charakteristische Frequenz ist gerade durch die zweite Gleichung in (6.10) gegeben. Für ein Hyperfeinfeld von 15 T (FeSn<sub>2</sub> bei 4.2 K) erhält man aus  $\omega_h = 1/2(3g_e - g_0)\mu_N B_{hf}$ , mit  $\mu_N g_e = -0.1553$  und  $\mu_N g_0 = 0.0906$  für <sup>57</sup>Fe, einen Wert von  $\omega_h = 60$  MHz. Bei der Blocking-Temperatur  $T_b$  ist gerade die Bedingung  $\omega_c = \omega_h$  erfüllt. Wird die Temperatur über  $T_B$  hinaus erhöht, kommt man in den Bereich schneller Relaxation. Die Linienbreiten der Mössbauerpektren nehmen jetzt ab (statt zu wie unterhalb  $T_B$ ), und schliesslich erhält man eine Einzelinie. Die Zu- bzw. Abnahme der Linienbreiten kann man folgendermassen erklären:

1) langsame Relaxation,  $\omega_h \gg \omega_c \approx \tau_N^{-1}$ . Wenn  $B_{hf}$  sein Vorzeichen wechselt, ändert sich die Drehrichtung des Kernspins. Im Fall langsamer Relaxation präzediert der Kernspin in der Zeit  $\tau_c = \omega_c^{-1}$  viele Male, bevor er sich umkehrt. Somit sind die Präzessionsfrequenzen des Anfangs- und Endzustands präzise bestimmt und die Schwerpunkte der Mössbauerlinien ändern sich nicht. Aber die Heisenbergsche Unschärferelation  $\Delta\omega \cdot \omega_c^{-1} \approx 1$  führt zu einer Verbreiterung der Linien um  $\Delta\omega \approx \omega_c$ . Man erhält somit eine Gesamtliniensbreite von  $\Gamma = \Gamma_0 + \omega_c$ , wobei  $\Gamma_0$  die Linienbreite für den statischen Fall ist ( $\omega_c \ll \tau_N^{-1}$ ).

2) Schnelle Relaxation,  $\omega_c \gg \omega_h$  für alle Linien des Sextetts. Die Phasenverschiebung  $\varphi$  der Spinumkehr zwischen zwei kleinen Partikeln verhält sich hier wie eine Zufallsvariable. Der Mittelwert von  $\varphi$  ist null. Das Absolutquadrat aber ist ungleich null und bestimmt die Linienverbreiterung  $\Delta\omega$ , die ungefähr gleich  $t_{nc}^{-1}$  ist.  $t_{nc}$  ist die Zeit, nach der die Spins zweier verschiedener Partikel unkorreliert sind [86]. Zur Berechnung von  $\Delta\omega$  nimmt man an, dass das Hyperfeinfeld seine Richtung in  $n$  Intervallen  $t_1 < t_2 < \dots < t_n = t_{nc}$  umkehren kann.  $\varphi$  ist dann gegeben durch:

$$\varphi \approx \omega_h(t_1 - 0) - \omega_h(t_2 - t_1) + \dots + (-1)^{n-1} \omega_h(t_n - t_{n-1}) \quad (6.12)$$

$t_i - t_{i-1}$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) entspricht gerade dem Zeitintervall  $\tau_c$ . Das mittlere Quadrat von  $\phi$  ist gegeben durch:

$$\begin{aligned} \langle \phi^2 \rangle &= \omega_h^2 \tau_c^2 n = \omega_h^2 \tau_c^2 \frac{t_{nc}}{\tau_c} = \omega_h^2 \tau_c t_{nc}, \text{ Spins unkorreliert f\u00fcr } \langle \phi^2 \rangle \approx 1 \\ &\Rightarrow \Delta\omega \approx t_{nc}^{-1} \approx \omega_h^2 \tau_c \end{aligned} \quad (6.13)$$

Somit ist die Gesamtlinienbreite im Fall schneller Relaxation  $\Gamma = \Gamma_0 + \omega_h^2 \tau_c$ . F\u00fcr  $\omega_c \gg \omega_h$  kollabieren zun\u00e4chst die inneren Linien und zum Schluss die \u00e4usseren. Die Linienbreite der Einzellinie ist linear in  $\tau_c$ , d.h. mit zunehmender Frequenz nimmt die Linienbreite ab.

Im Folgenden will ich n\u00e4her auf die Theorie zur Linienform in Anwesenheit zuf\u00e4lliger Umkehrungen des internen Feldes eingehen. Es gibt zwei \u00e4quivalente Darstellungsformen f\u00fcr die Linienintensit\u00e4ten. Die erste wurde bereits in Gl. (6.10) eingef\u00fchrt, die zweite benutzt eine Integraltransformation [86]:

$$I(\omega) = \frac{\Gamma/2\pi}{(\omega - \omega_h)^2 + \Gamma^2/4} = \frac{1}{\pi} \Re \int_0^\infty \exp\left(i(\omega - \omega_h)t - \frac{\Gamma}{2}t\right) dt \quad (6.14)$$

Insbesondere ist  $\omega_h t$  die Phase des Kernspins des angeregten Zustands relativ zum Grundzustand des Kerns. Zun\u00e4chst wird vereinfachend angenommen, dass  $B_{hf}$  nur die zuf\u00e4lligen Werte  $\pm B_s$  annehmen kann. Dann kann die Phase aber nicht mehr als  $\omega_h t$  geschrieben werden, weil  $\omega_h$  nicht mehr konstant ist, sondern zwischen  $\pm\omega_s = \pm\alpha B_s$  springt, mit  $\alpha = (g_1 m_1 - g_0 m_0)\mu_N$ . Man teilt deshalb das Zeitintervall  $(0, t)$  in  $n$  gleiche Teile der Gr\u00f6sse  $\Delta t = t/n$  auf. Mit  $p_\alpha$  bezeichnet man die Wahrscheinlichkeit, dass  $\omega_h$  den Wert  $\omega_\alpha$  annimmt.  $W(\omega_\alpha, \omega_\beta; \Delta t)$  ist die Wahrscheinlichkeit, dass  $\omega_h$  im Intervall  $\Delta t$  von  $\omega_\alpha$  nach  $\omega_\beta$  springt. Mit diesen neuen Definitionen kann man nun den Term  $\exp(i\omega_h t)$  im Integral aus Gl. (6.14) durch die Reihe  $G(t)$  ausdr\u00fccken:

$$\begin{aligned} G(t) &= \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{(\omega_1 \dots \omega_n)} p_1 W(\omega_1, \omega_2; \Delta t) \cdots W(\omega_{n-1}, \omega_n; \Delta t) \\ &\quad \cdot \exp[i(\omega_1 + \omega_2 + \cdots \omega_n) t/n] \end{aligned} \quad (6.15)$$

Die Summe erstreckt sich \u00fcber alle Frequenzkombinationen  $\omega_1, \omega_2 \cdots \omega_n$  im Intervall  $(0, t)$ . Der Ausdruck in Gl. (6.14) wird hiermit zu:

$$I(\omega) = \frac{1}{\pi} \Re \int_0^\infty \exp(-pt) G(t) dt, \quad \text{mit } p = (-i\omega + \Gamma/2)t \quad (6.16)$$

Das Problem ist hiermit darauf reduziert,  $G(t)$  zu finden. In unserem einfachen Fall ist  $G(t)$  analytisch berechenbar und lautet [86]:

$$G(t) = \frac{\exp(-wt)}{2} \left[ \left( 1 - i \frac{w}{\sqrt{\omega_s^2 - w^2}} \right) \exp \left( i \sqrt{\omega_s^2 - w^2} t \right) + \left( 1 + i \frac{w}{\sqrt{\omega_s^2 - w^2}} \right) \exp \left( -i \sqrt{\omega_s^2 - w^2} t \right) \right] \quad (6.17)$$

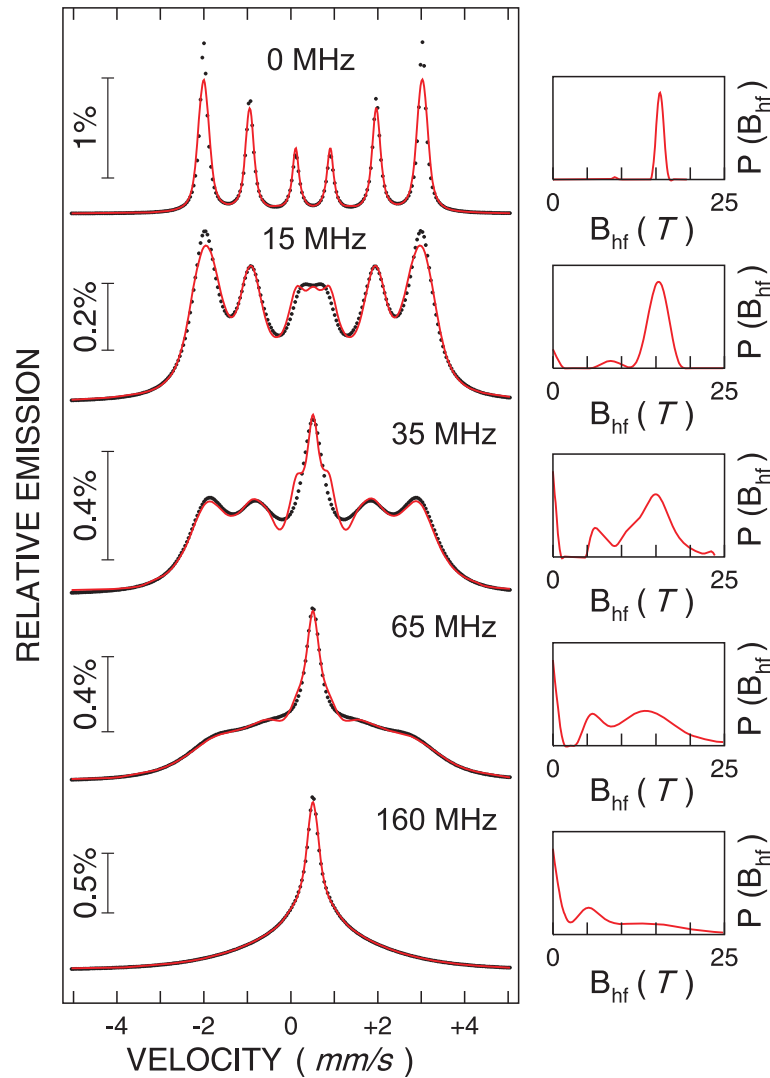
In dieser Gleichung bedeutet  $w$  die Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit, dass  $\omega_s$  nach  $-\omega_s$  übergeht, also die Fluktuationsfrequenz des Hyperfeinfeldes. Setzt man  $G(t)$  in Gl. (6.16) ein und löst das Integral, erhält man die Linienintensitäten in Abhängigkeit von  $\omega$ , mit  $w$  und  $\omega_s$  als Parameter. Man muss zwei Frequenzbereiche unterscheiden: Für  $w < \omega_s$  lauten die (normierten) Linienintensitäten:

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \left[ \frac{\frac{\Gamma}{2} + w + \frac{w}{\sqrt{\omega_s^2 - w^2}} \left( \omega + \sqrt{\omega_s^2 - w^2} \right)}{\left( \omega + \sqrt{\omega_s^2 - w^2} \right)^2 + \left( \frac{1}{2}\Gamma + w \right)^2} + \frac{\frac{\Gamma}{2} + w - \frac{w}{\sqrt{\omega_s^2 - w^2}} \left( \omega - \sqrt{\omega_s^2 - w^2} \right)}{\left( \omega - \sqrt{\omega_s^2 - w^2} \right)^2 + \left( \frac{1}{2}\Gamma + w \right)^2} \right] \quad (6.18)$$

Die zwei Summanden in Gl. (6.18) bestehen jeweils aus einer Lorentzlinie der Breite  $\frac{1}{2}\Gamma + w$  mit dem Maximum bei  $\omega = \pm \sqrt{\omega_s^2 - w^2}$ . Der zweite Term in den Summanden macht die resultierende Linie asymmetrisch. D.h. Fluktuationen von  $B_{hf}$  verursachen nicht nur eine Verschiebung und eine Verbreiterung der Resonanzlinien, sondern auch eine Deformation der Linien. Für  $w \ll \omega_s$  können allerdings die letzten zwei Effekte vernachlässigt werden (d.h. es tritt nur eine Verbreiterung der Linien auf).

Für den Fall  $w > \omega_s$  erhält man:

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \left[ \frac{\left( 1 + \frac{w}{\sqrt{w^2 - \omega_s^2}} \right) \left( \frac{1}{2}\Gamma + w - \sqrt{w^2 - \omega_s^2} \right)}{\omega^2 + \left( \frac{1}{2}\Gamma + w - \sqrt{w^2 - \omega_s^2} \right)^2} + \frac{\left( 1 - \frac{w}{\sqrt{w^2 - \omega_s^2}} \right) \left( \frac{1}{2}\Gamma + w + \sqrt{w^2 - \omega_s^2} \right)}{\omega^2 + \left( \frac{1}{2}\Gamma + w + \sqrt{w^2 - \omega_s^2} \right)^2} \right] \quad (6.19)$$

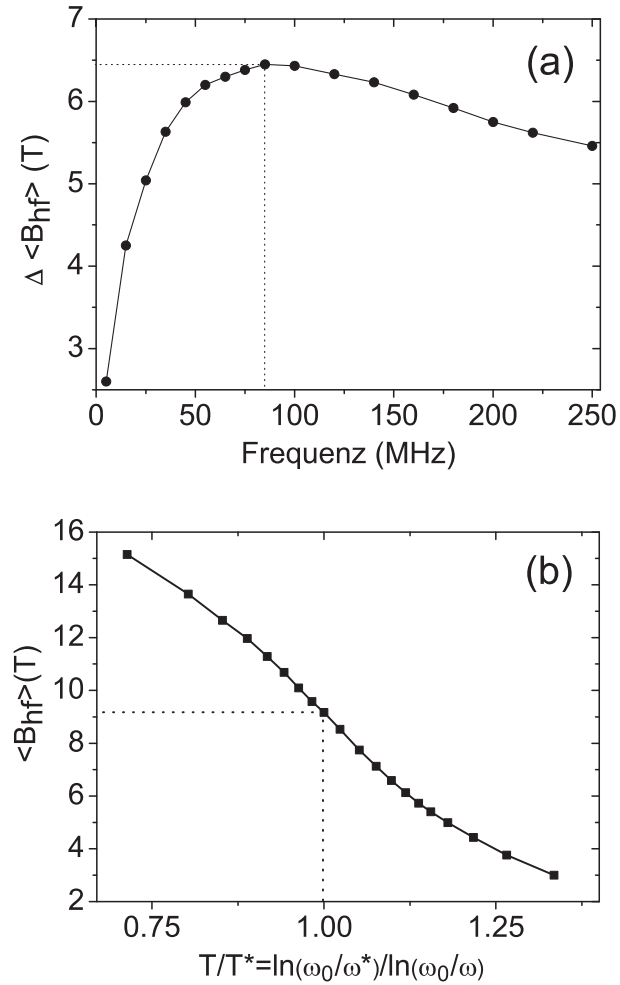


**Abb. 6.20:** Simulierte CEM-Spektren auf der Grundlage von Formeln (6.18) und (6.19) (Punkte), für unterschiedliche Relaxationsfrequenzen  $w$ . Die Anpassung der simulierten Spektren erfolgte mit einer effektiven Verteilung magnetischer Hyperfeinfelder,  $P(B_{hf})$ , (rote Kurven). Das Hyperfeinfeld bei 0 MHz entspricht dem von FeSn<sub>2</sub> bei tiefer Temperatur ( $\approx 15$  T). Die Einzellinie bei 160 MHz ist nicht um  $v = 0$  mm/s zentriert, da bei der Simulation die Isomeriever-schiebung  $\delta = 0.61$  mm/s von FeSn<sub>2</sub> bei 4.2 K verwendet wurde.

Hier stellen die beiden Terme in Klammern reine Lorentzlinien dar, mit Maxima bei  $\omega = 0$  und der Breite  $\frac{1}{2}\Gamma + w \pm \sqrt{w^2 - \omega_s^2}$ . Für sehr grosse  $w$  geht der zweite Summand gegen Null und die Linienbreite des ersten Summands geht gegen  $\Gamma = \Gamma_0 + \omega_s^2/w$ , was gerade mit  $\Gamma$  aus den Überlegungen am Anfang dieses Kapitels übereinstimmt, wenn man  $w = \tau_c^{-1}$  annimmt. Einige simulierte CEM-Spektren für unterschiedliche Relaxationsfrequenzen  $w$  und einem Fit mit einer effektiven Hyperfeinfeldverteilung,  $P(B_{hf})$ , sind in Abb. 6.20 gezeigt.

Wertet man die Verteilungen  $P(B_{hf})$  für verschiedene Frequenzen aus, erhält man die Verläufe der Standardabweichung des mittleren Hyperfeinfelds  $\Delta \langle B_{hf} \rangle$  und das mittlere Hyperfeinfeld  $\langle B_{hf} \rangle$  (Abb. 6.21). Das Maximum von  $\Delta \langle B_{hf} \rangle$  (Abb. 6.21(a)) befindet sich bei einem Wert von 85 MHz, was einer Zeit von  $1 \cdot 10^{-8} s$  entspricht. Dies entspricht wiederum sehr gut der Zeit  $\tau_N$  (dem Zeitfenster der Mössbauerspektroskopie). Die Definition der Blocking-Temperatur  $T_B^*$  ergibt sich aber gerade aus dem Gleichsetzen der Frequenz  $\omega_c$  aus Gl. 6.11 mit der Messfrequenz  $\tau_N^{-1}$ . Um jetzt mit dieser Frequenz eine Verbindung mit der Prozedur aus Kap.6.3 herzustellen, welches mit dem mittleren Hyperfeinfeld  $B_{av}$  arbeitet, was aus der Gewichtung mit der paramagnetischen Linie erhalten wurde, muss zuerst die x-Achse von einer Frequenzachse in eine Temperaturachse transferiert werden. Berücksichtigt man die Abhängigkeit  $\omega = \omega_0 \exp(-KV/k_B T)$ , so kann man zum einen  $\langle B_{hf} \rangle$  gegen  $1/\ln(\omega_0/\omega)$  auftragen. Hierbei ist  $1/\ln(\omega_0/\omega)$ , bis auf die Konstante  $k_B/KV$ , proportional zu  $T$ . Das kann man beheben, indem man folgende Gleichungen miteinander verknüpft: (i)  $\omega = \omega_0 \exp(-KV/k_B T)$  und (ii)  $\omega^* = \omega_0 \exp(-KV/k_B T^*)$ .  $KV/k_B$  wird eliminiert und man erhält  $T = T^*(\ln(\omega_0/\omega^*)/\ln(\omega_0/\omega))$ . Die Temperatur  $T^*$  entspricht der Frequenz  $\omega^*$ , die hier gerade  $\omega^*=85$  MHz entspricht (Abb. 6.21(a)).  $\omega^*$  entspricht sehr gut  $\tau^{-1}$ , weshalb man auch  $\tau_N = \tau_0 \exp(KV/k_B T)$  schreiben kann, wobei  $\tau_0$  gerade  $\omega_0^{-1}$  ist. Dies bedeutet, dass  $T^* = T_B^*$  gerade die Temperatur ist, bei der  $\tau_c$  gleich  $\tau_N$  ist.  $T^* = T_B^*$  hat somit die Bedeutung einer Blocking-Temperatur. Die Auftragung von  $\langle B_{hf} \rangle$  gegen das dimensionslose Verhältnis  $T/T_B^*$  ist in Abb. 6.21(b) gezeigt. Man erhält eine sigmoidale Abhängigkeit, die gerade bei  $T/T_B^* = 1$  einen Wendepunkt besitzt. Man erkennt, dass der Wendepunkt von  $\langle B_{hf} \rangle$  gegen  $T$  gerade die Blocking Temperatur  $T_B^*$  liefert. Man muss allerdings hierbei beachten, dass die erhaltenen Werte für die Blocking-Temperatur des Exchange-Bias,  $T_B$ , wesentlich tiefer liegen und nur einen Bruchteil der Relaxation des magnetischen Spektrums betreffen (16 % statt 50 % !), wie in Kap. 6.3 gezeigt wurde.

Es wurde somit gezeigt, dass die in Kap. 6.3 benutzte Annahme, dass  $T_B^*$  dort gefunden werden kann, wo das mittlere Hyperfeinfeld  $\langle B_{hf} \rangle$  auf seinen



**Abb. 6.21:** (a) Standardabweichung des mittleren Hyperfeinfelds  $\Delta \langle B_{hf} \rangle$ . Die Daten wurden aus der Anpassung der effektiven Hyperfeinfeldverteilungen  $P(B_{hf})$  an die simulierten CEM-Spektren für verschiedene Frequenzen  $\omega$  erhalten. (b) Mittleres Hyperfeinfeld  $\langle B_{hf} \rangle$ , aufgetragen gegen die dimensionslose Temperatur  $T/T^*$ .  $T^* = T_B^*$  ist die den Mössbauerspektren entsprechende Blocking-Temperatur.

halben Anfangswert abgesunken ist, oder (nahezu gleichwertig) am Wendepunkt der Temperaturabhängigkeit von  $\langle B_{hf} \rangle$ , gerechtfertigt ist. Simulationen der CEM-Spektren bei verschiedenen Relaxationsfrequenzen lieferten nach Anpassung mit einer effektiven Hyperfeinfeldverteilung  $P(B_{hf})$  bei einer bestimmten Frequenz ein Maximum in der Breite der  $B_{hf}$ -Verteilung bzw. einen Wendepunkt im Verlauf des mittleren Hyperfeinfeldes  $B_{hf}$  (bei einer Auftragung gegen die reduzierte Temperatur  $T/T_B^*$ ). Diese Frequenz (bzw. Temperatur) von  $1 \cdot 10^{-8}$  s entspricht aber gerade der Zeitskala des Mössbauerexperiments von  $\tau_N$ . Auf der anderen Seite ist die Blocking-Temperatur  $T_B^*$  im Rahmen des Néel-Formalismus (Gl. 6.11) gerade definiert durch die Gleichsetzung der Relaxationsfrequenz mit  $\tau_N^{-1}$ .

## 6.5 Zusammenfassung

In Kap. 5.2 wurde gezeigt, dass für FeSn<sub>2</sub>-Filme auf InSb(001) mit Dicken von 15 bis 100 nm und Wachstumstemperaturen grösser als 150 °C und kleiner als 300 °C gute Epitaxie erreicht werden kann. Die niedrigen Néel-Temperaturen der Filme ohne Wärmebehandlung sind hauptsächlich auf atomare Unordnung der Fe und Sn-Plätze zurückzuführen. Allerdings gibt es auch eine Dickenabhängigkeit von  $T_n$ . Die korrekte atomare Ordnung kann durch geeignete Wärmebehandlungen verbessert werden. Es wurde eine optimale Temperatur von  $T_s = 300$  °C-350 °C gefunden. Höhere Temperaturen zerstören die Epitaxie, während niedrigere Temperaturen keine gute atomare Ordnung erzeugen können. Die Fe-Spins liegen stets in der Ebene der Proben. Somit kann gesagt werden, dass epitaktische FeSn<sub>2</sub>(001)-Filme mit einem  $T_n$  oberhalb RT geeignete Antiferromagnete sind, um die Grenzflächenstruktur (insbesondere die Spinstruktur der Fe-Atome in der FeSn<sub>2</sub>-Schicht) am austauschgekoppelten Fe/FeSn<sub>2</sub>-System zu untersuchen.

In Kap. 6.1 wurden mittels MBE epitaktische FeSn<sub>2</sub>(001)-Filme und austauschgekoppelte Fe/FeSn<sub>2</sub>-Filme auf InSb(001)-Substraten hergestellt. <sup>57</sup>FeSn<sub>2</sub>- und <sup>57</sup>Fe-Sondenschichten wurden an der F/AF-Grenzfläche und weiter von ihr entfernt eingefügt, um die senkrechten Spinkomponenten mittels CEMS zu untersuchen. Die Messungen des R<sub>23</sub>-Verhältnisses lieferten  $\langle \cos^2(\alpha) \rangle$ , unabhängig von einem theoretischen Modell, wobei  $\alpha$  der Winkel zwischen der Filmnormalen und der Richtung des Fe-Spins ist. Um quantitative Aussagen über die Spinstruktur zu machen, wurden das unidirektionale Modell und das Fächermodell benutzt. Durch Aufbringen eines Fe-Films (nahezu vollständig in der Filmebene magnetisiert) wird eine hohe senkrechte Spinstruktur im FeSn<sub>2</sub> erzeugt. Weiter von der F/AF Grenzfläche entfernt nimmt

diese ab. Es wird angenommen, dass dieses Verhalten durch magnetoelastische Effekte verursacht wird. Die ihre Ursache liegt offensichtlich in den Verspannungen an der Grenzfläche vom Fe zum FeSn<sub>2</sub> (Gitterfehlpassung). Die Grenzflächenspins des Fe-Films liegen stets in der Filmebene und zeigen lediglich bei 10 K einen kleinen senkrechten Anteil, was auf eine stärkere Austauschkopplung zu den verkanteten AF-Spins zurückgeführt wird. Eine Alterung der Proben (Lagerung für zwei Monate bei RT) führt zu einer Rotation der FeSn<sub>2</sub>-Spins zurück in die Probenebene. Dieser Effekt wird mit einer zeitabhängigen Relaxation des Kristallgitters in Verbindung gebracht, welche die Verspannungen an der F/AF-Grenzfläche aufhebt. Durch SQUID-Messungen wurden, im Gegensatz zu den neu hergestellten Proben, grössere Exchange-Bias-Felder  $H_e$  in den gealterten Proben gefunden. Der Anstieg von  $H_e$  wird durch die Rotation der AF-Spins in die Probenebene erklärt. Man kann daraus schliessen, dass magnetoelastische Effekte im Antiferromagneten generell eine wichtige Rolle im Verhalten von Exchange-Bias-Systemen spielen.

In Kap. 6.2 wurden Fe(60Å)/FeSn<sub>2</sub>(200Å)-Bilagen mittels MBE und bei verschiedenen Substrattemperaturen (während des Wachstums der FeSn<sub>2</sub>-Schichten) präpariert. Das FeSn<sub>2</sub> wuchs für alle Temperaturen epitaktisch auf, während das Fe polykristallin wurde. <sup>57</sup>FeSn<sub>2</sub>(50Å)-Sondenschichten wurden an der F/AF-Grenzfläche plaziert. Magnetische Hysteresen bei 5 K zeigen eine Abnahme von  $|H_e|$  mit zunehmender Substrattemperatur,  $T_s$ , wohingegen das Koerzitivfeld zunimmt. Mittels <sup>57</sup>Fe-CEMS wurde eine Bestimmung des relativen Gehalts an chemisch ungeordneten, paramagnetischen FeSn<sub>2</sub>-Regionen (Defekten) vorgenommen. Die defektfreie FeSn<sub>2</sub>-Phase wird durch ein magnetisch aufgespaltenes Sextett charakterisiert, während die lokal ungeordneten FeSn<sub>2</sub>-Regionen eine paramagnetische „Defektlinie“ aufweisen (für Temperaturen kleiner  $T_N$ ). Die paramagnetische Defektlinie hat ihren Ursprung in der schnellen, thermisch aktivierten Relaxation (relativ zur Larmorfrequenz der <sup>57</sup>Fe-Kerne) der magnetischen Fe-Momente in diesen lokal ungeordneten FeSn<sub>2</sub>-Bereichen. Die Ergebnisse der Mössbauermessungen liefern einen Hinweis auf die Korrelation der Grösse des Exchange-Bias-Feldes,  $|H_e|$ , und dem Anteil der magnetischen Defekte im FeSn<sub>2</sub> (beobachtet durch die spektrale Fläche der Defektlinie). Domänenwände im AF können durch diese verlaufen und ein höherer Anteil an Defekten erhöht dementsprechend die Dichte der Domänen. Die CEMS-Resultate unterstützen somit das Domain-State-Modell von Nowak et al. [44], was eine direkte Korrelation zwischen  $H_e$  und der Dichte der Domänen im AF vorhersagt. Aufgrund der Dicke der Sondenschicht kann man als untere Grenze der Abmessungen der magnetischen Domänen (senkrecht zur F/AF-Grenzfläche) 50Å angeben.



Das Koerzitivfeld sollte von der Anisotropiekonstante des AF abhängen und somit von der defektfreien  $\text{FeSn}_2$ -Phase. Dies stimmt mit unserer Beobachtung überein, dass  $H_c$  mit abnehmender spektraler Fläche der Defektlinie zunimmt.

Im Gegensatz zu Kap. 6.2, in dem die statischen Eigenschaften der Defekte im AF untersucht wurden, wurde in Kap. 6.3 das dynamische Verhalten der Defekte im  $\text{FeSn}_2$  behandelt. Das wesentliche Ergebnis war, dass die Hauptursache, die für den Exchange-Bias im System  $\text{Fe}/\text{FeSn}_2$  mit epitaktischen  $\text{FeSn}_2$  verantwortlich ist, Volumina oder Pfade eine Defektphase D im Antiferromagneten ist, die durch eine Fehlbesetzung von Fe und Sn-Plätzen erzeugt werden. Identische  $\text{Fe}/\text{FeSn}_2$ -Lagen mit einem unterschiedlichen D-Anteil wurden durch Verwendung unterschiedlicher Substrattemperaturen mittels MBE erhalten.  $H_e$  wurde sowohl im statischen Fall (bei tiefen Temperaturen) als auch temperaturabhängig mittels SQUID gemessen. Der rel. Anteil der D-Phase und dessen magnetische Relaxation mit der Temperatur wurde mit CEMS bestimmt. Die CEM-Spektren wurden mit Hilfe eines vereinfachten Zweiphasenmodells beschrieben, das eine Nichtdefektphase (ND) und eine Defektphase (D) berücksichtigt. Die Defektphase relaxiert viel schneller als die Nichtdefektphase. Es wird angenommen, dass jede dieser Phasen im Falle ihrer Relaxation zur paramagnetischen Linie im CEM-Spektrum beiträgt (Dublett oder Singulett). Bei tiefen Temperaturen jedoch tragen beide zum gleichen Sextett bei. Erhöht man die Temperatur, relaxiert die D-Phase zuerst, wohingegen die ND-Phase erst nahe  $T_N$  zu relaxieren beginnt. Somit gibt der rel. Flächenanteil der paramagnetischen Komponente bei mittleren Temperaturen direkte Informationen über den relaxierten D-Anteil. Der relative D-Anteil  $w$  wurde mit Hilfe eines temperaturabhängigen Fits des mittleren Hyperfeinfeldes  $B_{av}$  und der paramagnetischen Komponente bestimmt. Ein linearer Zusammenhang zwischen  $H_e$  im statischen Fall und dem rel. Anteil der D-Phase wurde gefunden.  $T_B$  scheint mit der Temperatur verknüpft zu sein, bei der ein gewisser Anteil der (anfänglich magnetischen) D-Phase nichtmagnetisch wird. Für das vorliegende System geht  $H_e$  bereits bei einer Relaxation von 16% der Defektphase gegen Null. Dieser kleine Wert erklärt sowohl die niedrigen Blocking Temperaturen im Vergleich zu  $T_n$  als auch den schnellen Abfall von  $H_e$  mit der Temperatur. Die Blocking Temperaturen steigen mit dem rel. Anteil der Defektphase, wohingegen  $T_N$  abfällt. Ein Exchange-Bias System mit einem maximalen  $H_e$  im magnetisch statischen Bereich und einer maximalen Blocking Temperatur entspricht somit gerade einem kritischen rel. Anteil der D-Phase (in diesem System entspricht der kritische Anteil z.B. 52%).

In Kap. 6.4 wird durch Simulationen von Mössbauerspektren im Falle superparamagnetischer Relaxation gezeigt, dass die Interpretation der kritischen Temperatur  $T_B^*$  aus Gl. 6.4 als superparamagnetische Blocking-Temperatur gerechtfertigt ist. Ein wichtiges Ergebnis ist hier, dass die erhaltenen Werte für die Blocking Temperatur des Exchange-Bias,  $T_B$ , viel tiefer liegen als  $T_B^*$  und nur einen Bruchteil der Relaxation des magnetischen Spektrums involvieren (16% statt 50%), wie in Kap. 6.3 gezeigt wurde.

## **Teil II**

# **AUSTAUSCHKOPPLUNG IN VIELFACHSCHICHTEN**



# 7. Das System Fe/FeSi/Si

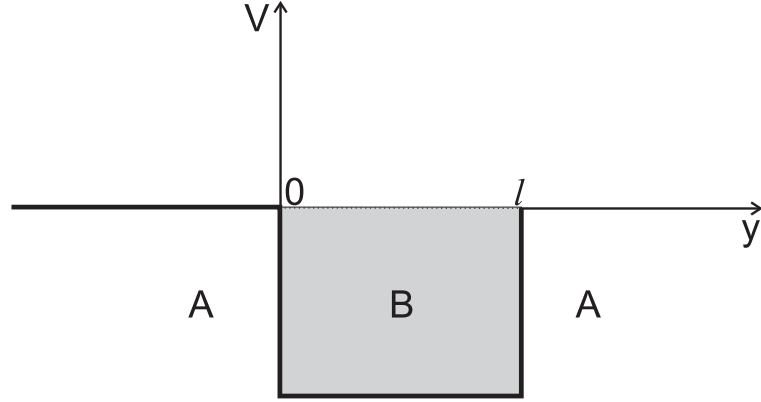
## 7.1 Theoretische Grundlagen der Austauschkopplung über Zwischenschichten

Die erste Beobachtung von antiferromagnetischer Austauschkopplung zwischen ferromagnetischen Schichten über eine nichtmagnetische, metallische Zwischenschicht wurde von Grünberg et al. an Fe/Cr/Fe(001)-Dreifachlagen gemacht [87]. Kurz darauf wurde nahezu zeitgleich von A. Fert [13] und P. Grünberg [14] der GMR-Effekt (Giant Magnetoresistance) im Fe/Cr-System entdeckt, für den sie 2007 den Nobelpreis für Physik erhielten. Parkin et al. [88] fanden dann in gesputterten Fe/Cr/Fe- und Fe/Ru/Fe-Multilagen, dass die Kopplung zwischen AF- und F-Zuständen oszilliert, wenn die nichtmagnetische Zwischenschichtdicke verändert wird. Im Folgenden wird ein vereinfachtes Modell eines Quantentopfs beschrieben [89], das die wesentlichen Eigenschaften für verfeinerte Modelle der Austauschkopplung liefert (z.B. das Modell von Bruno et al. [90]). Insbesondere wird gezeigt, dass die Zustandsdichte dieses Systems als Funktion der Topfbreite und als Funktion der Elektronenenergie in Bezug zum Nullpunkt der Energie des Topfes oszilliert. Man sieht dann, dass die Oszillation der Austauschkopplung mit der Veränderung der Zwischenschichtdicke und der Zustandsdichte im Quantentopf zusammenhängt. Es wird gezeigt, dass die Periode der Austauschkopplung mit den Extrempunkten der Fermioberfläche in den Zwischenschichten verknüpft ist. Dazu wird das freie Elektronenmodell einer A/B/A-Dreifachlage benutzt. Die potentielle Energie dieses Systems ist in Abb. 7.1 schematisch dargestellt:

Besitzt das Elektron Energien  $E' < V$ , weist es diskrete Energiezustände auf; für  $E' > V$  besitzt es ein Kontinuum von Zuständen. Die Schrödingergleichung des Elektrons lautet:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + V(y) \Psi = E \Psi \quad (7.1)$$

Da in der (x,z)-Ebene Translationsinvarianz besteht, kann man folgenden Lösungsansatz machen:



**Abb. 7.1:** Potentielle Energie  $V(y)$  eines Elektrons in einer A/B/A-Dreifachlage. Schicht B besitzt eine Ausdehnung der Länge  $l$  in  $y$ -Richtung.

$$\Psi = \exp(i\mathbf{k}_{\parallel}\mathbf{r})u(y), \quad (7.2)$$

mit  $\mathbf{k}_{\parallel} = (k_x, 0, k_z)$  und  $\mathbf{r} = (x, y, z)$ . Wenn  $E_F$  die Fermi-Energie des Systems ist, füllen die Elektronen den Topf bis zu einer Energie  $E'_F = E_F - \hbar^2\mathbf{k}_{\parallel}^2/2m$  auf. Wird  $\mathbf{k}_{\parallel}$  von Null auf endliche Werte erhöht, kann es zu einer Änderung von freien zu gebundenen Zuständen kommen. Die Zustandsdichte im Quantentopf ist definiert als:

$$\rho(E', l) = \int_0^l dy \sum_i |u_i(y)|^2 \delta(E' - E_i) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \int_0^l dy G(y, y', E'_+) \quad (7.3)$$

$G(y, y', E'_+) = \langle y | (E' - H)^{-1} | y' \rangle$  ist die Greensfunktion des Elektrons, wobei  $H$  der Hamiltonoperator ist (die zweifache Ortsableitung geschieht hier nur nach  $y$ ). Eine Lösung des Integrals führt auf:

$$\pi V \rho(E', l) = \frac{d(2\epsilon - 1)(\epsilon - 1)^{1/2}}{\sin^2(d\sqrt{\epsilon}) + 4\epsilon(\epsilon - 1)}, \quad (7.4)$$

mit  $\epsilon = E'/V$  und  $d = l(2mV/\hbar^2)^{1/2}$ . Wegen  $E = (\hbar^2/2m)(\mathbf{k}_{\parallel}^2 + k_y^2)$  kann man auch schreiben:

$$d\sqrt{\epsilon} = l\sqrt{\frac{2E'm}{\hbar^2}} = k_y l \quad (7.5)$$

Hieran erkennt man, dass  $k_y$  einen Punkt auf der Oberfläche konstanter Energie  $E$  mit einem bestimmten  $\mathbf{k}_{\parallel}$  beschreibt. Weiterhin sieht man

in Gl. 7.4, dass die Zustandsdichte eine periodische Funktion von  $l$  mit der Periode  $\pi/k_y$  ist. Die Zustandsdichte für konstantes  $\epsilon$  bzw.  $d$  ist in Abb. 7.2 gezeigt. In Abb. 7.2(a) sieht man, dass für Energien knapp oberhalb des Quantentopfes periodische und scharfe Resonanzen mit Variation von  $d$  auftreten ( $\epsilon = 1.01$ ), die für Werte unterhalb 1.0 in Deltafunktionen übergehen würden, da dann gebundene Zustände auftreten. Bei einer entsprechenden Erhöhung von  $\epsilon$  werden die Resonanzen breiter und sind schwächer ausgeprägt (z.B. für  $\epsilon=1.05$ ). In Abb. 7.2(b) ist die Zustandsdichte in Abhängigkeit von  $\epsilon > 1$  für konstantes  $d$  aufgetragen. Man erkennt, dass sich hier die Resonanzpositionen für eine erhöhte Breite des Quantentopfes nach aussen verschieben und ihre Intensität abnimmt. Um die Austauschkopplung  $J(l)$  zu berechnen, muss man die Energiedifferenz der thermodynamischen Potentiale  $\Omega$  einer Dreifachlage mit parallelen bzw. antiparallelen Konfigurationen der magnetischen Momente betrachten:

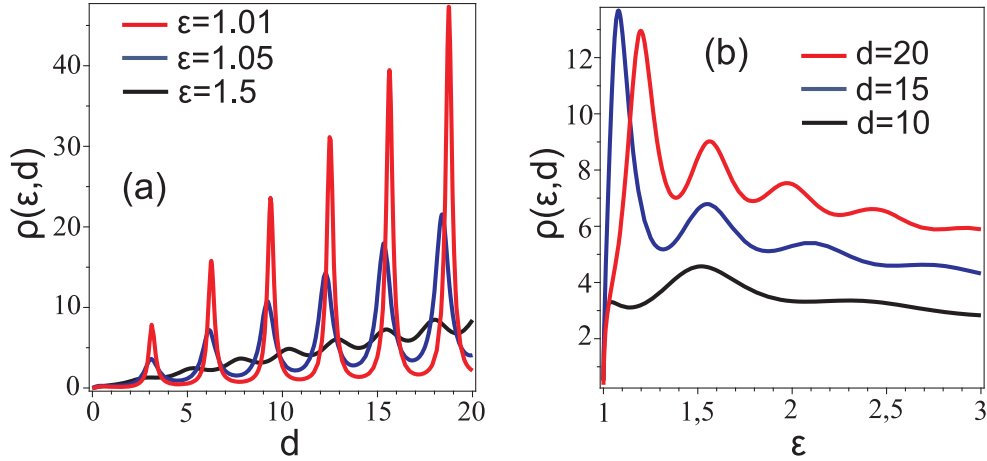
$$J(l) = \Omega_{\uparrow\uparrow} - \Omega_{\uparrow\downarrow} \quad (7.6)$$

Für  $T=0$  kann man mit Hilfe der Zustandsdichten schreiben:

$$J(l) = \sum_{\mathbf{k}_{\parallel}} \int_{-\infty}^{\mu} (E - \mu) [(\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow})_{FM} - (\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow})_{AF}] dE, \quad (7.7)$$

wobei  $\mu$  das chemische Potential ist und  $\rho_{\sigma} = \rho_{\sigma}(\mathbf{k}_{\parallel}, E, l)$  die Zustandsdichten mit einem bestimmten  $\mathbf{k}_{\parallel}$  und Spin  $\sigma = (\uparrow, \downarrow)$ . Der erste Term in eckigen Klammern wird für die FM Konfiguration berechnet, der zweite für die AF-Konfiguration. Da  $l^{-1}\rho_{\sigma} = \rho_{\sigma}(\mathbf{k}_{\parallel}, E, l)$  eine periodische Funktion von  $l$  mit der Periode  $\pi/k_y$  ist (siehe Gl. 7.4 und 7.5), kann man sie in eine Fourierreihe entwickeln und damit Gl. 7.7 lösen. Es stellt sich heraus, dass der Hauptbeitrag für  $E \approx \mu$  und  $\mathbf{k}_{\parallel} = \mathbf{k}_{\parallel}^0$  auftritt, wobei  $\mathbf{k}_{\parallel}^0$  die Punkte sind, bei denen die Funktion  $k_y(\mathbf{k}_{\parallel}, \mu)$  konstant ist [89]. Somit liefern die Oszillationen von  $\rho_{\sigma}(\mathbf{k}_{\parallel}^0, \mu, l)$ , die durch das Passieren der Quantentopfzustände durch die Fermienergie  $\mu$  herbeigeführt werden (durch Variation der Topfbreite  $l$ ) zu entsprechenden Oszillationen in  $J(l)$ . Die Amplituden der Oszillationen sind am stärksten ausgeprägt für stark eingeschlossene Quantentopfzustände (siehe Abb. 7.2(a)).

Abb. 7.3 zeigt einen Schnitt durch die Fermioberfläche von Kupfer.  $\mathbf{k}_{\parallel}$  zeigt in (110)-Richtung,  $\mathbf{k}_y$  in (001)-Richtung. Die gestrichelte Linie ist die Zonengrenze bei der Wellenzahl  $k_y = \pi/d$ , wobei  $d$  der Abstand der Netzebenen von Kupfer ist. Es gibt zwei Punkte für die die Funktion  $k_y(\mathbf{k}_{\parallel}, \mu)$  stationär wird (diese liefern, wie oben erwähnt, den Hauptbeitrag zur Austauschkopplung). Der erste findet sich bei  $\mathbf{k}_{\parallel} = 0$  und  $k_y^a$  und führt zu einer Oszillationsperiode von 5.0 ML (lange Periode) [91], der zweite Punkt findet

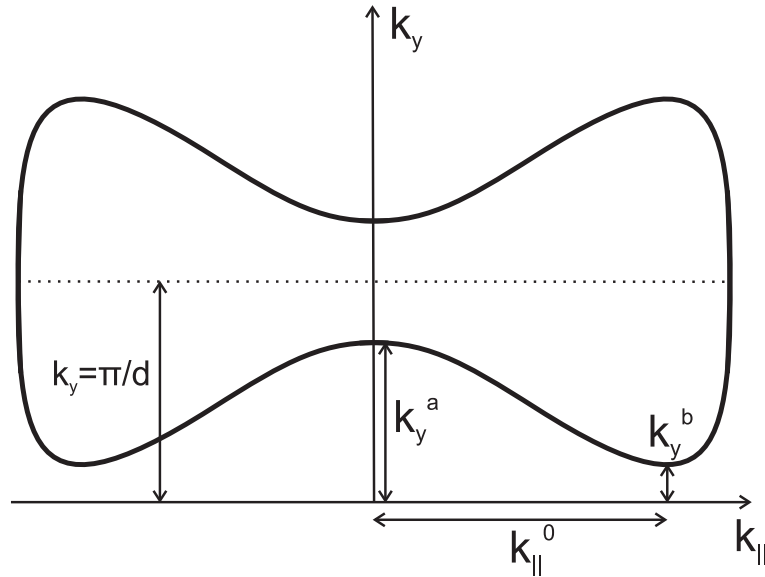


**Abb. 7.2:** Zustandsdichte im Quantentopf als Funktion der dimensionslosen Breite  $d$  für die reduzierten Energien  $\epsilon=1.5$ ,  $1.05$  und  $1.01$  (a) und in Abhängigkeit von  $\epsilon > 1$  für  $d=10$ ,  $15$  und  $20$  (b).

sich bei  $\mathbf{k}_{\parallel} = \mathbf{k}_{\parallel}^0$  und  $k_y^b$  und führt zu einer Oszillation der Austauschkopplung mit einer Periode von 2.6 ML (kurze Periode) [92, 93].

Theoretische Vorhersagen für Systeme mit metallischen oder isolierenden Zwischenschichten wurden von Slonczewski und Bruno gemacht [90, 94]. Für isolierende Zwischenschichten wurde gefunden, dass die Austauschkopplung entweder F oder AF ist, aber mit zunehmender Zwischenschichtdicke exponentiell abfällt. Das wurde auch experimentell bestätigt [95]. Für metallische Zwischenschichten wurde das bereits oben beschriebene oszillatorische Verhalten gefunden. Weiterhin wurde für die Temperaturabhängigkeit der Stärke der Austauschkopplung für metallische Zwischenschichten eine Abnahme mit zunehmender Temperatur gefunden, für isolierende Zwischenschichten nimmt die Stärke jedoch zu. Dies wird im letzten Fall durch eine Erhöhung der Tunnelwahrscheinlichkeit erklärt, die durch eine Besetzung von freien Elektronenzuständen über der Fermienergie erzeugt wird. Um die widersprüchlichen Ergebnisse an realen Systemen in Einklang zu bringen, führte eine neuere theoretische Arbeit von Zhuravlev et al. [96] Defektzustände nahe der oberen Grenze des Quantentopfes der Zwischenschicht ein. Diese erzeugen ein grosses (antiferromagnetisches) Maximum in der Austauschkopplung beim Durchschreiten der Fermienergie. Eine Erhöhung der Temperatur führt zu einer Reduktion dieses Maximums. Das steht zwar im Widerspruch zur Arbeit von Bruno et al. [90], findet aber seine Übereinstimmung mit einigen experimentellen Ergebnissen [97, 98]. Eine Voraussetzung für dieses Modell ist allerdings, dass man eine ausreichende Anzahl ein Defektzuständen in der





**Abb. 7.3:** Querschnitt durch die Fermifläche von Kupfer. Die Wellenvektoren  $k_y^a$  und  $k_y^b$  bei  $k_{||} = 0$  und  $k_{||} = k_{||}^0$  bei den Extrema der Fermifläche liefern die lange und kurze Periode der Austauschkopplung  $J(l)$  (nach [89]).

Nähe des Fermಿನiveaus des Ferromagneten findet.

## 7.2 Bisheriger Kenntnisstand über Fe/Si-Vielfachschichten

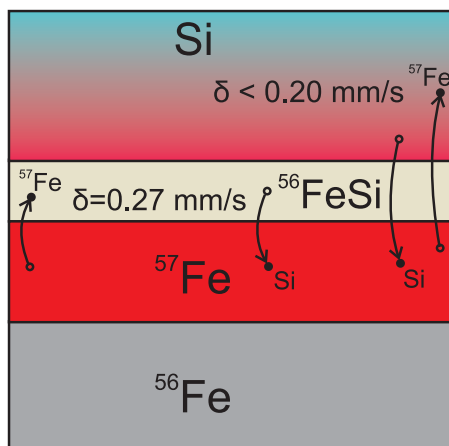
Aufgrund der starken antiferromagnetischen Austauschkopplung (AK) zwischen den Fe-Lagen in Fe/Si/Fe-Schichten, die sogar stärker als in rein metallischen Multilagen sein kann [99], gab es in den letzten Jahren ein verstärktes Interesse an diesen Systemen [100–102]. Der zugrunde liegende Mechanismus dieser ungewöhnlich starken Austauschkopplung ist jedoch bis heute ungeklärt. Die experimentellen Schwierigkeiten resultieren aus der hohen Reaktivität der Fe/Si-Grenzfläche, sogar bei Raumtemperatur. In den letzten Jahren wurden viele Untersuchungen zur Phasenbildung während der Abscheidung von Fe auf Si durchgeführt. Abhängig von der Dicke der Fe-Schicht werden verschiedene Phasen (stabile und metastabile) gebildet [103–107]. Die gemeinsamen Beobachtungen dieser Untersuchungen sind die Bildung einer ungeordneten Struktur für niedrige Fe-Bedeckungen (ca. 3 ML), die eine Zusammensetzung nahe FeSi besitzt. Bei weiterer Erhöhung der Fe-Dicke

(ausgehend von ca. 8 ML Fe) bildet sich eine amorphe  $\text{Fe}_3\text{Si}$ -Phase. Für 20 ML Fe oder mehr erhält man eine Struktur, die aus einer ungeordneten FeSi-Grenzfläche,  $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$  und reinem  $\alpha\text{-Fe}$  besteht. Bei Wärmebehandlungen im mittleren Temperaturbereich entsteht zunächst die metastabile  $c\text{-FeSi}$ -Phase. Bei höheren Temperaturen ( $> 300^\circ\text{C}$ ) bilden sich die  $\epsilon\text{-FeSi}$ - und die  $\beta\text{-FeSi}_2$ -Phase. Die direkte Beobachtung der metastabilen  $c\text{-Fe}_{1-x}\text{Si}$ -Phase an der Fe/Si-Grenzfläche war einer der Hauptgründe, der viele Forscher veranlasste zu glauben, dass gerade diese Phase für die Übertragung der AK über das Si hinweg in Fe/Si/Fe-Lagen verantwortlich ist [108]. Diese Vorstellung wurde unterstützt durch Bandstrukturrechnungen von Moroni et al. [109]. Deren Berechnungen zeigen 0.2 eV oberhalb der Fermienergie ein Maximum in der Zustandsdichte für sowohl stöchiometrisches  $c\text{-FeSi}$  als auch defektbehaftetes  $c\text{-Fe}_{1-x}\text{Si}$ . Die Austauschkopplung wird dann durch sd-Hybridisierung im Rahmen des Anderson-Modells erzeugt. Andererseits fanden Imazono et al. [110] mit Hilfe von SXF (soft x-ray fluorescence spectroscopy) an Fe/Si-Multilagen, durch Anwendung eines geeigneten Modells, die Bildung von amorphem  $\text{FeSi}_2$  und  $\text{Fe}_3\text{Si}$  in den nominell 13 Å dicken Si-Schichten. Die AK bei dieser Si-Dicke war AF, ebenso bei Dicken von 10 und 15 Å Si. Endo et al. zeigten, dass anfänglich ungekoppelte Fe/Si/Fe-Multilayer (mit einer dicken Si-Zwischenschicht) nach einer Wärmebehandlung in einen AF-gekoppelten Zustand übergehen [111]. Die Begründung dieses Effektes beruhte auf der Bildung von kristallinen Siliziden in der Zwischenschicht durch die Wärmebehandlung. In einer späteren Arbeit wurde das Quanteninterferenzmodell [90] erfolgreich auf diese Schichten angewandt und die bilinearen und biquadratischen Kopplungskonstanten berechnet, sowohl für Proben mit isolierendem als auch metallischen Charakters [112]. Andererseits fanden Bürgler et al. eine sehr starke AK für nominell reine Si-Zwischenschichten [113]. Eine Bildung von metallischem FeSi an den Grenzflächen wurde ausgeschlossen, jedoch wurden mittels SXE (soft x-ray emission) und NEXAFS (near-edge x-ray absorption spectroscopy)  $\text{Fe}_3\text{Si}$  und  $\text{FeSi}_2$  gefunden. Widerstandsmessungen senkrecht zur Schichtfolge resultierten in einer nichtlinearen I-V-Kurve, die der isolierenden Zwischenschicht zugeordnet wurde. Mittels keilförmigen Si-Schichten wurde auch die Abhängigkeit der AK im Verhältnis zur Dicke und Zusammensetzung der Zwischenschicht ( $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$ ,  $x = 0.5 - 1.0$ ) untersucht. Für  $x = 1$  (reines Si) ist die Kopplungsstärke exponentiell mit der Zwischenschichtdicke abfallend, für  $x = 0.5$  ( $\text{Fe}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ ) ist sie oszillierend und schwächer als für den vorigen Fall. Jedoch haben andere Gruppen auch Fe/ $\text{Fe}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ /Fe-Schichten oder Multilagen hergestellt und lediglich eine exponentielle Abnahme der AK bei zunehmenden  $\text{Fe}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ -Dicken beobachtet [114–117], im Gegensatz zu den Arbeiten [113] und [118]. Normalerweise werden diese Diskrepanzen mit Abweichungen in der Stöchiometrie der

Zwischenlagen und der Glattheit der Grenzfläche erklärt. Letztere soll in den Arbeiten [113,118] aussergewöhnlich gut gewesen sein. Es ist interessant zu sehen, wie kleine Abweichungen der Stöchiometrie in der Zwischenlage zu drastischen Effekten in der AK führen können. Beispielsweise arbeiteten Croonenborghs et al. [114] mit einer Zusammensetzung von  $\text{Fe}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ , wohingegen Gareev et al. eine Stöchiometrie von  $\text{Fe}_{0.56}\text{Si}_{0.44}$  verwendeten. Im ersten Fall wurde ein exponentieller Abfall der AK mit der FeSi-Schichtdicke beobachtet, aber im zweiten Fall ein oszillierendes Verhalten von F- nach AF-Kopplung. Da die maximale Kopplungsstärke immer für nominell reine Si-Zwischenschichten auftrat, verwarfen Gareev et al. die Annahme, dass die Eisensilizide an den Grenzflächen für die Interlagenkopplung verantwortlich sein sollen. Für nominell reine Si-Schichten sollte die AK (nach dem Quanteninterferenzmodell) AF, kurzreichweitig und exponentiell abfallend sein. In der Tat erzielten Gareev et al. [119,120] eine Rekordaustauschkopplung von  $> 8 \text{ mJm}^{-2}$  durch das Einbringen einer c-FeSi-Grenzschicht an der unteren Grenze einer Fe/Si/Fe-Struktur. Weiterhin war das AF-Kopplungsmaximum zu kleineren Schichtdicken hin verschoben. Der Grund für dieses Verhalten wurde der reduzierten Interdiffusion und der Vermeidung von Pinholes in der Si-Schicht aufgrund der eingefügten c-FeSi-Zwischenschicht zugeschrieben. Ein direkter experimenteller Hinweis war zu dieser Zeit jedoch nicht möglich, obwohl die Epitaxie aller Schichten mittels LEED nachgewiesen wurde. Interessanterweise hat eine Änderung der FeSi-Schichtdicke selbst keine Verschiebung des Kopplungsmaximums bewirkt und der Beginn einer FM-Kopplung (bei sehr dünnen Si-Schichten) wurde auch nicht verändert (was man bei einer Modifikation der Interdiffusion aufgrund der FeSi-Schichten erwarten würde).

In diesem Kapitel meiner Arbeit wird die Effektivität von FeSi-Diffusionsbarrieren in Fe/FeSi/Si-Multilagendetailliert untersucht und die kritische Dicke  $t(\text{FeSi})$  gefunden, ab der die Diffusion von Fe in die Si-Schicht vollständig unterbunden wird. Weiterhin wird untersucht, ab welcher FeSi-Dicke die metastabile c-FeSi-Phase gebildet wird und ob weitere Eisensilizide zu beobachten sind. Zusätzlich wird die resultierende Austauschkopplung mittels FMR (ferromagnetischer Resonanz) und SQUID charakterisiert. Wir führen eine systematische Untersuchung an Fe/ $\text{Fe}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ /Si Multilagendurch, die auf kommerziellen Si(111)-Substraten mittels MBE hergestellt wurden. Die nominelle  $\text{Fe}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ -Dicke der Schichten wurde von 0 – 24 Å variiert. CEMS, in Verbindung mit  $^{57}\text{Fe}$ -Sondenschichten, wird verwendet, um die Diffusion von Fe und Si an den Fe/ $\text{Fe}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ /Si-Grenzflächen zu untersuchen (Abb.7.4).

Wegen der isotopenselektiven Detektion der Konversionselektronen kann die atomistische Information über den Magnetismus und die Struktur in den mit  $^{57}\text{Fe}$  angereicherten Lagen mit hoher Tiefenauflösung bestimmt werden



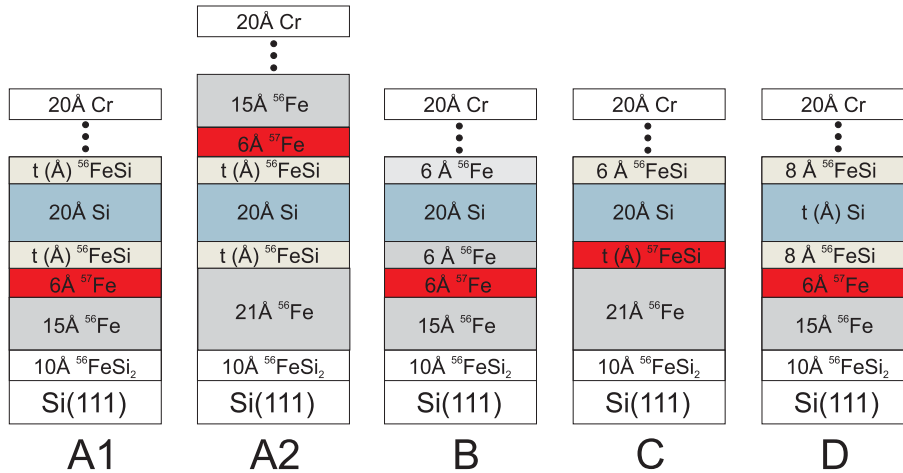
**Abb. 7.4:** Schema der Diffusionsprozesse an einer Fe/Fe<sub>0.5</sub>Si<sub>0.5</sub>/Si-Grenzfläche. Die <sup>57</sup>Fe-Sonden erfahren unterschiedliche Isomerieverschiebungen  $\delta$ , abhängig vom Si-Gehalt in ihrer Umgebung.

(typischerweise bis auf einige wenige Atomlagen) [7, 63, 64, 84]. Die verschiedenen Eisensilizide können dank ihrer unterschiedlichen Hyperfeinwechselwirkungen mit CEMS gut unterschieden werden. Komplementäre Resultate wurden mit Röntgenbeugung, RHEED, SQUID-Magnetometrie und FMR erhalten.

### 7.3 Probenherstellung und strukturelle Charakterisierung

Alle Proben wurden durch MBE im UHV (Basisdruck  $\sim 1 \cdot 10^{-10}$  mbar) unter denselben Bedingungen hergestellt. Für jede Probe wurden die relevanten Perioden der Vielfachschichten fünf mal wiederholt. Jede Probe enthält dementsprechend vier Paare Eisenschichten, die durch Zwischenschichten getrennt sind. Vor dem Aufbringen der Filme wurde das Si(111)-Substrat mit Aceton und Ethanol gereinigt und für ein bis zwei Minuten in 20 % HF-Säure gelegt. Danach wurde es umgehend in das UHV-System eingeschleust. Anschliessend wurde es im UHV auf 900 °C aufgeheizt, um das Siliziumoxid zu entfernen. Um eine Si-Diffusion vom Substrat zu unterbinden und epitaktisches Wachstum zu erzielen, wurde zunächst ein 10 Å dicker FeSi<sub>2</sub> Film bei RT aufgedampft, der anschliessend für 15 min auf 420 °C aufgeheizt wurde, was die Bildung der epitaktischen  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub>-Phase zur Folge hat [121]. Vier verschiedene Probentypen wurden hergestellt (Abb. 7.5).

Die Probentypen unterscheiden sich in der Position der <sup>57</sup>Fe-Sonde und der Variation der Schichtdicken. Probentypen A1 und A2 enthalten jeweils



**Abb. 7.5:** Schema der Probenstrukturen für Probenypen A1, A2, B, C und D.

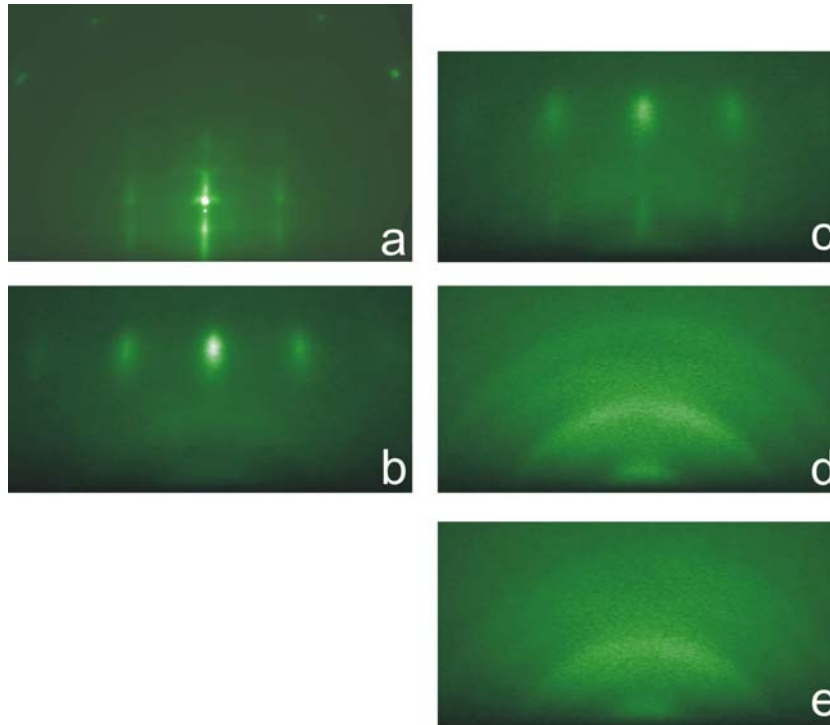
eine 6 Å dicke  $^{57}\text{Fe}$ -Sondenschicht direkt unterhalb der unteren  $^{56}\text{FeSi}$ -Lage (Probe A1) bzw. oberhalb der oberen  $^{56}\text{FeSi}$ -Lagen (Probe A2). Die Dicke  $t_{\text{FeSi}}$  wurde bei dieser Probenart zwischen 0 und 24 Å variiert. Bei Proben-  
 typ B wird die  $^{57}\text{Fe}$ -Sondenschicht von der Si-Schicht durch eine 6 Å dicke  $^{56}\text{Fe}$ -Schicht getrennt. Im Probentyp C wurde die FeSi-Schicht selbst mit  $^{57}\text{Fe}$  angereichert. Bei Probentyp D schliesslich wird nur die Si-Dicke variiert von 6 Å bis 16 Å. Die FeSi-Dicke  $t_{\text{FeSi}}$  wurde hier konstant auf 8 Å gehalten. Die Eisendicken wurden bei allen Proben konstant gehalten bei 21 Å ( $^{56}\text{Fe}+^{57}\text{Fe}$ ), bis auf Probentyp B. Probenypen A1 und A2 wurden benutzt, um die Diffusion von  $^{57}\text{Fe}$  in das a-Si zu untersuchen. Probentyp B wurde benutzt, um die Diffusion des Si in das  $^{57}\text{Fe}$  zu untersuchen. Probentyp C schliesslich diente dazu, die Phasenbildung im  $^{57}\text{FeSi}$  zu studieren. Die Probenserie D wurde benutzt, um die Veränderung der Austauschkopplung bei variabler Si-Dicke zu studieren.

Die Substrattemperatur während des Aufdampfens betrug 50 °C oder weniger. Die Aufdampfraten für Fe und Si betragen  $0.05 \text{ \AA s}^{-1}$  bzw.  $0.085 \text{ \AA s}^{-1}$  sowohl für die reinen Fe und Si-Schichten als auch die FeSi-Legierungen. Bei der Probenserie A1 wurde mit einem Wechselshutter gearbeitet, der periodisch (Periodendauer von 4 s) nur Fe oder Si auf die Probe kommen liess, was zu einer effektiven FeSi-Rate von  $0.133 \text{ \AA s}^{-1}$  führte. Serie D wurde durch echtes Koverdampfen von Fe und Si, mit den gleichen Raten wie oben, hergestellt.  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{56}\text{Fe}$  und Cr wurden aus resistiv geheizten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegeln verdampft, Si mit einer Elektronenkanone. Das an  $^{57}\text{Fe}$  verarmte  $^{56}\text{Fe}$  enthielt einen Restanteil an  $^{57}\text{Fe}$  von nur 0.2 % bei einer Reinheit von 99.94 at.%.

$^{57}\text{Fe}$  war zu 95.5 % angereichert und hatte eine Reinheit von 99.95 %. Die Filmdicken wurden mit unabhängig kontrollierten, kalibrierten Schwingquarzen gemessen. Die relativen Dicken besitzen einen Fehler von  $\pm 4$  %. Um die realen FeSi-Schichtdicken aus den nominellen Dicken  $t_{\text{FeSi}}$  (gemessen von den Schwingquarzen als Summe  $t(\text{Fe})+t(\text{Si})$ ) zu erhalten muss mit einem Faktor von 0.7 multipliziert werden. Dies berücksichtigt die unterschiedlichen Dichten von Fe, Si und FeSi. Im Folgenden und in der ganzen Arbeit werden immer nur die nominellen Dicken angegeben.

Das Filmwachstum wurde zusätzlich mit RHEED beobachtet. Der Elektronenstrahl besass hierbei eine Energie von 15 kV und einen Strom von 30  $\mu\text{A}$ . CEMS bei RT wurde in einem selbstgebauten Proportionalzähler mit He-CH<sub>4</sub>-Gasgemisch gemessen. Die CEM-Spektren wurden alle im Nullfeld und bei senkrechtem  $\gamma$ -Einfall aufgenommen. Der Mössbauerantrieb wurde im Modus konstanter Beschleunigung betrieben. Die CEM-Spektren wurden mit dem Programm NORMOS gefittet [58]. Alle Isomerieverschiebungen werden relativ zu  $\alpha$ -Fe bei RT angegeben. Die  $\theta - 2\theta$  Beugungsdiagramme der Weitwinkel- und Kleinwinkelmessungen wurden mit Cu  $K_\alpha$ -Strahlung aufgenommen. Die Magnetometrie wurde in einem kommerziellen SQUID-Magnetometer (Quantum Design MPMS) mit dem Magnetfeld in der Filmebene durchgeführt. FMR erfolgte bei einer Mikrowellenfrequenz von  $f_0 = 9.8$  GHz bei RT. Dabei wurde das Feld in der Probenebene im Bereich von 0.0 bis ca. 0.2 T variiert.

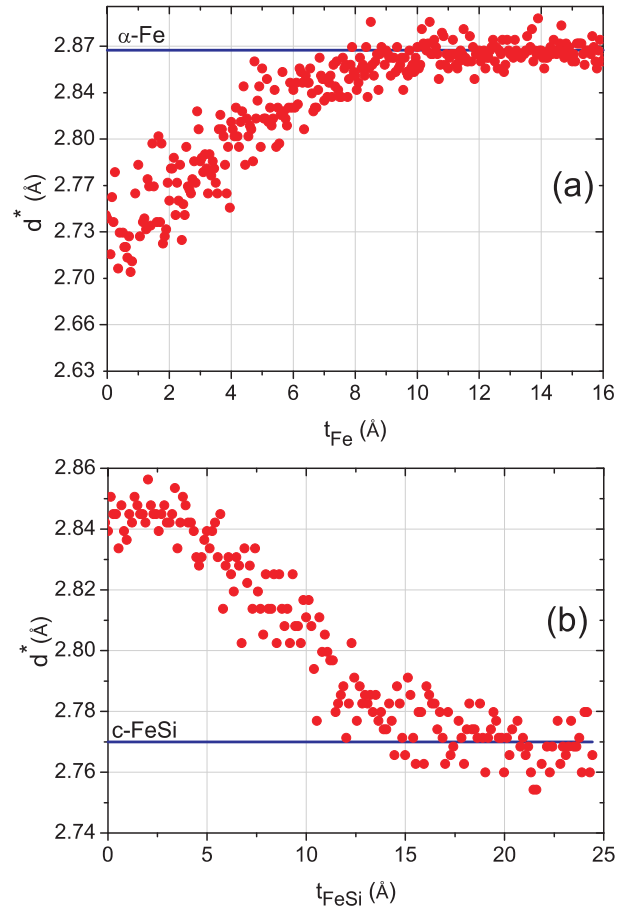
Röntgenbeugung im Weitwinkelbereich zeigen einen schwachen, verbreiterten Reflex bei  $2\theta \approx 45^\circ$ , welcher dem Fe(110)-Reflex mit einer leicht reduzierten Gitterkonstanten zugeordnet wurde. Bei Proben mit dickeren FeSi-Lagen nähert sich die Gitterkonstante des Eisens seinem Wert für das Vollmaterial von 2.87 Å an. Der gleiche Effekt wurde bei einer Erhöhung der Fe-Schichtdicke beobachtet. Das lässt den Schluss zu, dass eine Erhöhung der FeSi-Dicke eine Diffusion von Fe in die Si-Schicht erniedrigt. Dies wird auch durch die CEMS-Messungen bestätigt (siehe weiter unten). Alle Reflektivitätskurven im Kleinwinkelbereich weisen Überstruktureflexe aufgrund der Periodizität der Vielfachschichten auf und einen schnell oszillierenden Anteil aufgrund der Dickeninterferenzen. Beide Merkmale zeigen, dass die diskutierten Proben eine homogene Periodizität besitzen und die Rauigkeit klein ist. Für dickere FeSi-Schichten wird eine Verstärkung der Oszillationen beobachtet, was darauf hindeutet, dass die Grenzflächenqualität besser wird. Einige exemplarische RHEED-Aufnahmen sind in Abb. 7.6 dargestellt. Abb. 7.6(a) zeigt RHEED des sauberen Si(111)-Substrats nach der Wärmebehandlung im UHV. Vier punktförmige Reflexe des ersten Laue Kreises sind erkennbar und bestätigen die glatte Oberfläche. Der RHEED-Strahl fiel entlang der [112]-Kristallrichtung ein. Für die ersten beiden Lagen Fe und Fe



**Abb. 7.6:** RHEED-Aufnahmen der ersten Schichtfolgen: (a) Si(111)-Substrat, (b)  $15 \text{ \AA}$   $^{56}\text{Fe}$ , (c)  $22 \text{ \AA}$   $^{56}\text{FeSi}$ , (d)  $9 \text{ \AA}$  Fe (e)  $10 \text{ \AA}$  FeSi (Aufnahmen der  $\text{FeSi}_2$ -Schicht und der amorphen Si- und FeSi-Schichten sind nicht gezeigt).

Si ist epitaktisches Inselwachstum erkennbar (Abb. 7.6(b),(c)). Die folgende Si-Schicht wird amorph, ebenfalls die FeSi-Schicht oberhalb des amorphen Siliziums (beide hier nicht gezeigt). Interessanterweise wachsen die folgenden Fe- und FeSi-Schichten polykristallin auf, was durch die auftretenden Debye-Scherrer-Ringe angezeigt wird (Abb. 7.6(d),(e)). Diese Ergebnisse zeigen, dass die FeSi/Si- und Si/FeSi-Grenzflächen strukturell inäquivalent sind, was auch bereits in [108] beobachtet wurde.

Da die ersten beiden Fe- und FeSi-Schichten epitaktisch gewachsen sind, war es mittels RHEED möglich, Informationen über die Relaxation der jeweiligen planaren Gitterkonstanten als Funktion der Filmdicke zu gewinnen. Für diesen Zweck benutzten wir die Bragg-Formel  $d_f = (k_s/k_f)d_s$ , wobei  $d_f$  und  $d_s$  die Abstände der Atomreihen in der Probenebene senkrecht zum RHEED-Elektronenstrahl für Film und Substrat sind und  $k_f$  und  $k_s$  die entsprechenden Positionen der Beugungsreflexe erster Ordnung relativ zum Reflex nullter Ordnung im  $k$ -Raum von Film und Substrat sind. Die Ergebnisse



**Abb. 7.7:** Änderung der planaren Gitterkonstanten  $d^*$  des (a) ersten Fe-Films und des (b) ersten FeSi-Films auf  $\gamma\text{-FeSi}_2/\text{Si}(111)$  in Abhängigkeit der jeweiligen Schichtdicke.

sind in Abb. 7.7 gezeigt.

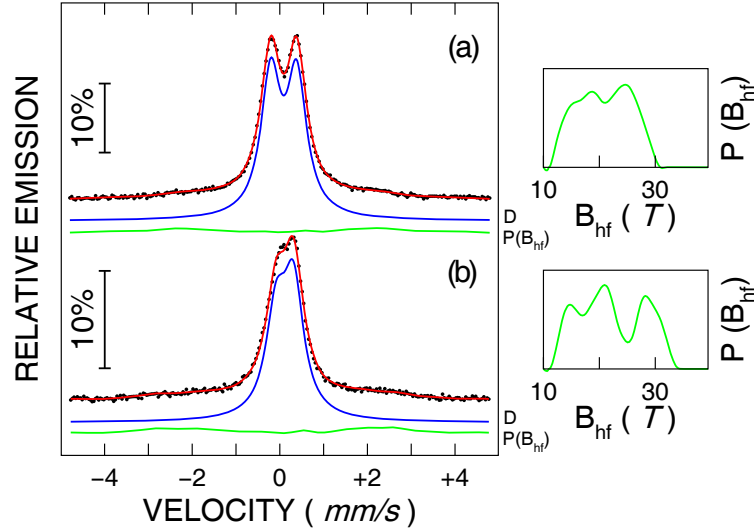
Für Fe wird gefunden, dass der Relaxationsprozess bereits nach  $10$  Å abgeschlossen ist (Abb. 7.7(a)), ausgehend von einem angenommenen Wert  $d_s$  von  $2.69$  Å für das  $\gamma\text{-FeSi}_2/\text{Si}(111)$ -Substrat [121]. Im Gegensatz hierzu benötigt der FeSi-Film eine Dicke von  $\sim 18$  Å bis eine vollständige Relaxation auf einen Wert der Gitterkonstanten von  $2.77$  Å eintritt, was nahe bei dem Wert von  $c\text{-FeSi}$  liegt [122, 123].

Um die strukturelle Phasenbildung in den FeSi-Schichten zu untersuchen, wurden diese mit  $^{57}\text{Fe}$  hergestellt (Probentyp C mit  $^{57}\text{FeSi}$ ). Die CEM-Spektren für zwei unterschiedliche  $^{57}\text{FeSi}$ -Dicken sind in Abb. 7.8 gezeigt. Sie wurden mit einem dominanten Quadrupoldublett D und einer magnetischen Hyper-



feinfeldverteilung  $P(B_{hf})$ , die einen sehr geringen Anteil ausmacht, angepasst. Für eine Dicke von  $t_{FeSi} = 6 \text{ \AA}$  (Abb. 7.8(a)) sind die Werte für die Isomerieverschiebung und die Quadrupolaufspaltung des Dubletts  $\delta = 0.20(1) \text{ mm/s}$  und  $\Delta E_Q = 0.60(1) \text{ mm/s}$ . Ein Dublett mit nahezu den gleichen Parametern wurde auch bei Fe/Si- und Fe/Fe<sub>x</sub>Si<sub>1-x</sub>-Vielfachschichten gefunden [100, 102]. Für eine Dicke von  $t_{FeSi} = 20 \text{ \AA}$  jedoch erhält man Werte von  $\delta = 0.22(1) \text{ mm/s}$  und  $\Delta E_Q = 0.39(1) \text{ mm/s}$ . Der relative spektrale Anteil (relative Intensität) der magnetischen Verteilung  $P(B_{hf})$  beläuft sich auf nur 10 % bzw. 18 %. Die spektralen Parameter der c-FeSi-Phase aus der Literatur sind  $\delta = 0.26(1) \text{ mm/s}$  und  $\Delta E_Q = 0.15(1) \text{ mm/s}$  [115, 123–127]. Diese metastabile Phase kristallisiert in der CsCl-Struktur mit der Raumgruppe  $Pm\bar{3}m$  [123]. Sie bildet ein bcc-Gitter mit Si-Atomen im Ursprung und Fe-Atomen bei  $(1/2, 1/2, 1/2)$  in den Elementarzellen. Fe und Si sind mit acht nächsten Nachbarn der jeweils anderen Atomsorte umgeben. Die entsprechende stabile Phase gleicher Zusammensetzung ist  $\epsilon$ -FeSi, das auch eine kubische Elementarzelle besitzt, aber eine lokal trigonale Symmetrie mit einem Si-Atom als nächsten Fe-Nachbarn und drei Si-Atomen als übernächste Fe-Nachbarn. Die Gitterkonstante ist hier  $4.5 \text{ \AA}$  und die Raumgruppe  $P2_13$ . Wegen der lokal trigonalen Symmetrie besitzt diese Phase eine grosse Quadrupolaufspaltung. Die Parameter für  $\epsilon$ FeSi sind  $\delta = 0.27 \text{ mm/s}$  und  $\Delta E_Q = 0.5 \text{ mm/s}$ .

Andererseits sollte in der idealen kubischen c-FeSi-Phase keine Quadrupolaufspaltung zu beobachten sein. Ein Versuch, die beobachtete grosse Quadrupolaufspaltung für Filmdicken von  $t_{FeSi} = 6 \text{ \AA}$  zu erklären, ist die Gitterverzerrung des Films, die aufgrund der nicht kubischen Fe-Umgebung einen elektrischen Feldgradienten erzeugt. Die Gitterverzerrung wird für diese Dicke durch RHEED bestätigt (Abb. 7.7(b)). In der Literatur [125] wurde eine lineare Korrelation zwischen Gitterverzerrung und Quadrupolaufspaltung für c-FeSi-Filme dünner als  $50 \text{ \AA}$  der Form  $-18.6\% / \text{mm s}^{-1}$  gefunden. Setzt man unsere Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_Q = 0.6 \text{ mm/s}$  ein, erhält man einen unrealistischen Wert der Verzerrung von  $-11.2 \%$ , im Vergleich zur maximal erreichbaren Fehlanpassung von  $-3.5 \%$  für FeSi auf Fe. Eine realistischere Erklärung für unseren hohen  $\Delta E_Q$ -Wert ist die Bildung einer defektbehafteten c-Fe<sub>0.5</sub>Si-Phase für sehr dünne FeSi-Filme [128]. Lokale Gitterdefekte, z.B. Leerstellen oder Fehlbesetzung von Atomen, führt zu lokalen Abweichungen von kubischer Symmetrie und somit zu einer Quadrupolaufspaltung  $\Delta E_Q$ . In der Literatur werden Defekte in c-FeSi und zugehörige  $\Delta E_Q$ -Werte beschrieben [127]. Die c-Fe<sub>0.5</sub>Si-Phase beinhaltet Defekte, die aus  $n = 0 - 6$  Leerstellen als nächste Nachbarn des zentralen  $^{57}\text{Fe}$ -Atoms bestehen. Die Mössbauerparameter der Literatur für  $n = 3$  ( $\delta = 0.24(1) \text{ mm/s}$ ,  $\Delta E_Q = 0.54 \text{ mm/s}$ ) [127] sind ähnlich unseren Werten für  $t_{FeSi} = 6 \text{ \AA}$  ( $\delta =$



**Abb. 7.8:** CEM-Spektren von Probenotyp C mit  $t_{\text{FeSi}} = 6 \text{ \AA}$  (a) und  $t_{\text{FeSi}} = 20 \text{ \AA}$  (b). Sie wurden jeweils mit zwei Unterspektren angepasst, einem dominanten Quadrupoldublett D und einem geringen Anteil einer magnetischen Hyperfeinfeldverteilung  $P(B_{\text{hf}})$ .

0.20(1) mm/s bzw.  $\Delta E_Q = 0.60(1)$  mm/s). Die starke Abnahme von  $\Delta E_Q$  und die leichte Zunahme von  $\delta$  für dickere FeSi-Filme (Abb. 7.8(b)) wird einer besseren Ordnung und Homogenität der Kristallstruktur zugeschrieben, die zu einer weniger gestörten c-FeSi-Phase führt. Der Ursprung des sehr intensitätsschwachen spektralen Anteils mit der magnetischen Verteilung  $P(B_{\text{hf}})$  in Abb. 7.8 kann zwei Ursachen haben. Ein kleiner Fe-Überschuss während des Aufdampfens der FeSi-Filme kann zu nichtstöchiometrischen Regionen führen, die dann ferromagnetisch sind. Walterfang et al. [126] beobachteten mittlere Hyperfeinfelder  $\langle B_{\text{hf}} \rangle$  von 3 T bei RT und einem Fe-Überschuss von 4.5 at% in dünnen c-FeSi-Filmen auf MgO. Dies wurde einer nichtstöchiometrischen c- $\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x}$ -Phase im FeSi-Film zugeordnet. Wir beobachten aber viel grössere  $\langle B_{\text{hf}} \rangle$ -Werte ( $\langle B_{\text{hf}} \rangle = 20.9 \text{ T}$  und  $\langle B_{\text{hf}} \rangle = 22.6 \text{ T}$  für  $t_{\text{FeSi}} = 6 \text{ \AA}$  und  $20 \text{ \AA}$ ). Dies wiederum würde einem viel höheren Fe-Überschuss entsprechen als 4.5%, da das Hyperfeinfeld mit annehmenden Si-Gehalt zunimmt [129]. Dies ist sehr unwahrscheinlich, da kalibrierte Schwingquarze zum Audampfen benutzt wurden. Es ist wahrscheinlicher, dass es aufgrund einer leichten Durchmischung an der  $^{56}\text{Fe}/^{57}\text{FeSi}$ -Grenzfläche zur Bildung ferromagnetischer Legierungen gekommen ist, ähnlich der Bildung von  $\text{Fe}_3\text{Si}$  während des Aufdampfens von Fe auf Si, wenn eine gewisse Fe-Dicke überschritten

wird.

## 7.4 Ergebnisse und Diskussion

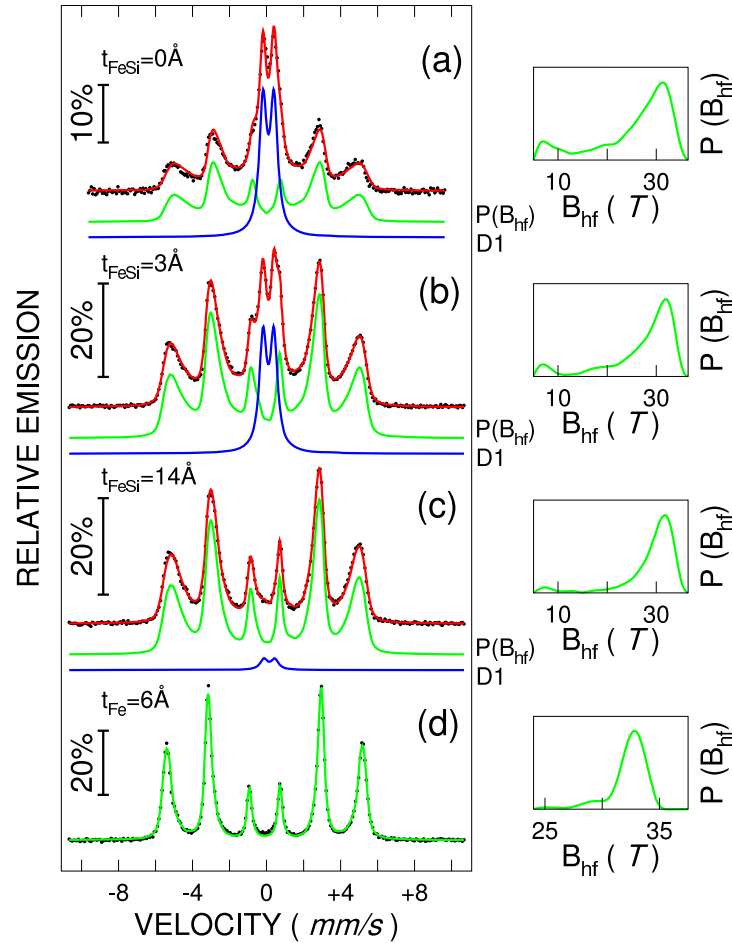
### 7.4.1 Untersuchung der FeSi-Diffusionsbarrieren mittels $^{57}\text{Fe}$ -CEMS

Um zunächst die Funktionalität der unteren (näher am Substrat gelegenen) FeSi-Diffusionsbarrieren zu untersuchen, wurden die Spektren für Probenotypen A1 und B aus Abb. 7.9 ausgewertet. Die CEM-Spektren von Probenotyp A1 wurden mit einem Quadrupoldublett D1 und einer magnetischen Hyperfeinfeldverteilung  $P(B_{hf})$  angepasst (Abb. 7.9(a)-(c)).

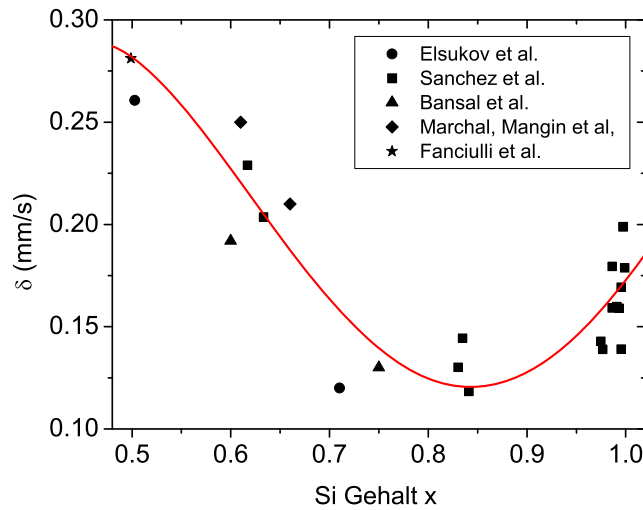
Die magnetischen Verteilungen stammen von  $^{57}\text{Fe}$ -Atomen an der  $^{57}\text{Fe}/^{56}\text{FeSi}$ -Grenzfläche, die eine eisenreiche Umgebung besitzen und somit ein magnetisches Hyperfeinfeld aufweisen. Die relativen spektralen Flächen des unmagnetischen Dubletts D1 stammen von zwei Anteilen: Der Erste stammt von  $^{57}\text{Fe}$ -Atomen, die in die FeSi-Schicht diffundiert sind. Der Zweite stammt von  $^{57}\text{Fe}$ -Atomen, die durch die  $^{56}\text{FeSi}$ -Schicht hindurch in die a-Si-Schicht diffundiert sind. Man beobachtet in Abb. 7.9, dass für steigende FeSi-Dicken die rel. spektrale Fläche des Dubletts D1 stark abnimmt, angefangen von 39 % für  $t_{FeSi} = 0 \text{ \AA}$  bis auf 3 % für  $t_{FeSi} = 14 \text{ \AA}$  (Abb. 7.9(a),(c)). Die Interpretation dieses Ergebnisses ist, dass für dickere und weniger defektbehaftete FeSi-Lagen die Diffusion von  $^{57}\text{Fe}$  in die c-FeSi-Schicht und in die a-Si-Schicht fast vollständig unterbunden wird. Auch genügen bereits ultradünne FeSi-Lagen von  $3 \text{ \AA}$ , die eine höhere Defektkonzentration aufweisen, um die Diffusion schon stark zu unterbinden.

Für das CEM-Spektrum von Probenotyp B (Abb. 7.9) mit einem  $6 \text{ \AA}$  dicken  $^{56}\text{Fe}$ -Films anstatt  $^{56}\text{FeSi}$  war es zum Anpassen des Spektrums ausreichend einen einzigen spektralen Anteil einer relativ scharfen magnetischen Hyperfeinfeldverteilung  $P(B_{hf})$  zu benutzen. Das Maximum dieser Verteilung liegt bei  $B_{hf} = 33 \text{ T}$ , was mit dem  $B_{hf}$ -Wert von reinem  $\alpha\text{-Fe}$  identisch ist. Die Schärfe der Verteilung und das Ausbleiben eines Dubletts zeigen, dass die Diffusion von Fe getragen wird und nicht durch Si. Dies wurde auch mittels LEED gezeigt in [108]. CEMS-Messungen an amorphen  $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$ -Schichten und  $^{57}\text{Fe}$ -ionenimplantierten Silizium [130–134] zeigen eine Korrelation zwischen der Isomerieverschiebung  $\delta$  und der Si-Konzentration  $x$ , wie sie in Abb. 7.10 dargestellt ist.

Mit abnehmendem  $x$ , also ausgehend von einer hohen Si-Konzentration, nimmt  $\delta$  zunächst leicht ab von  $\sim 0.2$  auf  $\sim 0.13 \text{ mm/s}$ . Danach steigt  $\delta$  wieder an und erreicht einen hohen Wert von  $\sim 0.28 \text{ mm/s}$  für kristallines  $\epsilon\text{-FeSi}$ , was

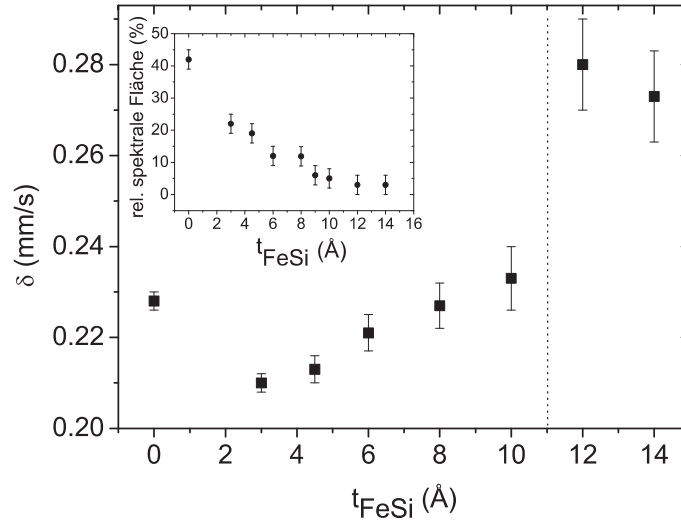


**Abb. 7.9:** CEM-Spektren von Proben A1 und B. Die nominelle FeSi-Dicke für Proben A1 war  $t_{FeSi} = 0 \text{ \AA}$  (a),  $t_{FeSi} = 3 \text{ \AA}$  (b),  $t_{FeSi} = 14 \text{ \AA}$  (c). Die  $^{56}\text{Fe}$ -Dicke für Proben B war  $t_{Fe} = 6 \text{ \AA}$  (d). Die CEM-Spektren von Proben A1 wurden mit einem Quadrupoldublett D1 und einem Anteil mit magnetischen Hyperfeinfeldverteilungen  $P(B_{hf})$  angepasst (rechts). Das Spektrum von Proben D wurde lediglich mit einer magnetischen Verteilung  $P(B_{hf})$  angepasst.



**Abb. 7.10:** Korrelation zwischen Isomerieverschiebung  $\delta$  und Siliziumgehalt  $x$  in  $\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x$  Legierungen. Die Linie dient lediglich der Führung der Augen.

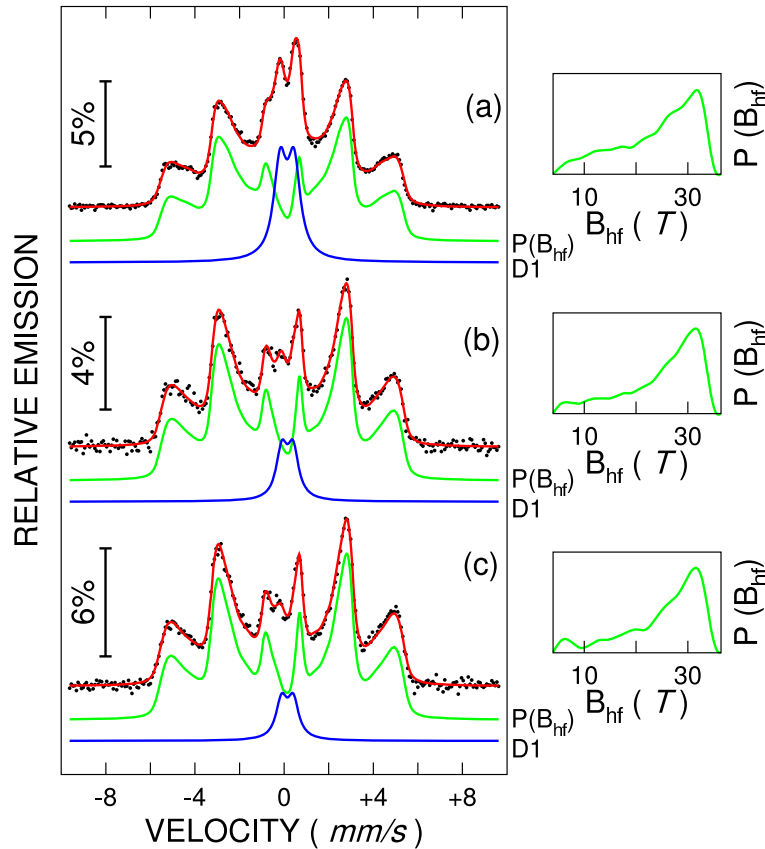
einer Konzentration von  $x = 0.5$  entspricht. Abb. 7.10 kann zur Interpretation unserer Isomerieverschiebungsdaten  $\delta$  herangezogen werden. Unsere Ergebnisse für die Isomerieverschiebung  $\delta$  und die relativen spektralen Flächen (inset) von Dublett D1 als Funktion von  $t_{\text{FeSi}}$  sind in Abb. 7.11 (bzw. im Fenster der Abb. 7.11) gezeigt. Ausgehend von  $t_{\text{FeSi}} = 0 \text{ \AA}$  fällt  $\delta$  mit zunehmender FeSi-Dicke zunächst leicht ab (von 0.23 auf 0.21 mm/s), um dann wieder auf 0.235 mm/s bei  $t_{\text{FeSi}} = 10 \text{ \AA}$  anzusteigen. Eine weitere Erhöhung von  $t_{\text{FeSi}}$  führt zu einem Sprung bei  $t_{\text{FeSi}} \approx 11 \text{ \AA}$  (vertikale, punktierte Linie) von  $\delta$  auf 0.27–0.28 mm/s. Gleichzeitig fällt die relative spektrale Fläche des Dubletts D1 monoton von 42 % (bei  $t_{\text{FeSi}} = 0 \text{ \AA}$ ) auf 3% (bei  $t_{\text{FeSi}} = 14 \text{ \AA}$ ) ab (Fenster in Abb. 7.10). Wir interpretieren diese Ergebnisse folgendermassen: Für die Region  $t_{\text{FeSi}} = 0 - 10 \text{ \AA}$  liegt eine Überlagerung von Quadrupoldubletts mit Isomerieverschiebungen  $\delta$  von (im Mittel) weniger als 0.2 mm/s vor, die einerseits von  $^{57}\text{Fe}$ -Atomen in der  $\alpha$ -Si-Schicht stammen (Si-reiche Umgebung) und andererseits von  $^{57}\text{Fe}$ -Atomen in der  $^{56}\text{FeSi}$ -Schicht stammen, welche ein Dublett mit  $\delta = 0.27 \text{ mm/s}$  liefern. Dies führt zu einer gesamten gemittelten Isomerieverschiebung von  $\delta = 0.23 \text{ mm/s}$ . Eine Erhöhung von  $t_{\text{FeSi}}$  führt zu einer zunehmenden Unterdrückung der Diffusion von  $^{57}\text{Fe}$ -Atomen in die  $\alpha$ -Si-Schicht, was zu einem kontinuierlichen Anstieg von  $\delta$  führt. Man kann



**Abb. 7.11:** Isomerieverschiebung  $\delta$  des Dubletts D1 (Probentyp A1) als Funktion der nominellen FeSi-Dicke  $t_{\text{FeSi}}$ . Das Fenster zeigt die Abnahme der relativen spektrale Fläche (relative Intensität) des Dubletts D1 mit steigender FeSi-Dicke  $t_{\text{FeSi}}$ .

dieses Verhalten direkt mit Abb. 7.10 vergleichen, jedoch startet man von hohem Si-Gehalt (rechte Seite von Abb. 7.10) und bewegt sich mit zunehmender FeSi-Dicke nach links (geringerer Si-Gehalt). Der Sprung von  $\delta$  bei  $t_{\text{FeSi}} \approx 11$  Å auf  $\sim 0.27$  mm/s in Abb. 7.11 entspricht einer abrupten Änderung im Si-Gehalt der Umgebung der  $^{57}\text{Fe}$ -Atome zum Wert  $x = 0.5$  (c-FeSi). Der Sprung markiert die kritische FeSi-Dicke, ab der kein  $^{57}\text{Fe}$  mehr durch die FeSi-Schicht hindurch in die a-Si-Schicht diffundiert. Da auch die relative spektrale Fläche des Dubletts D1 für diese Dicken  $t_{\text{FeSi}} > 11$  Å sehr klein wird (Abb. 7.11, Fenster), heisst dies auch, dass die Menge an  $^{57}\text{Fe}$ , die in die  $^{56}\text{FeSi}$ -Schicht selbst diffundiert, vernachlässigbar klein wird. Die verbleibende magnetische  $P(B_{hf})$ -Verteilung bei grossen  $t_{\text{FeSi}}$ -Dicken gehört zu leicht gestörtem  $\alpha$ -Fe und einem kleinen Anteil von FeSi-Legierungen mit einer nominellen Zusammensetzung von  $\text{Fe}_{55}\text{Si}_{45}$  bis  $\text{Fe}_{65}\text{Si}_{35}$  in der  $^{57}\text{Fe}$ -Sonde der Probe A1. Diese Abschätzungen wurden aus der Lage der Maxima der Hyperfeinfeldverteilungen und einem Vergleich mit dem allgemeinen Verlauf von  $B_{hf}$  als Funktion des Si-Gehalts in FeSi-Legierungen gewonnen [126].

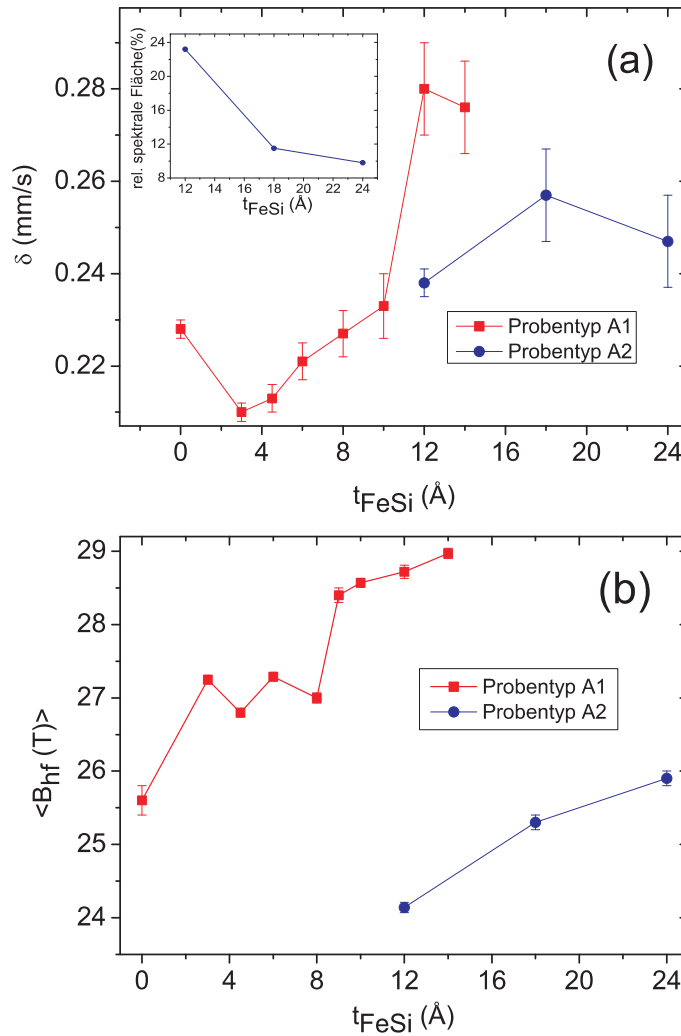
Typische CEM-Spektren mit 6 Å dicken  $^{57}\text{Fe}$ -Sondenschichten oberhalb der FeSi- und Si-Schichten (Probentyp A2) sind in Abb. 7.12 zu sehen. Die magnetischen Hyperfeinfeldverteilungen  $P(B_{hf})$  sind im Gegensatz zu  $P(B_{hf})$  des Probentyps A1 (Abb. 7.9(a)-(c)) breiter und haben ausgeprägte Ausläufer



**Abb. 7.12:** CEM-Spektren von Probenotyp A2. Die nominelle FeSi-Dicke für Probenotyp A2 war  $t_{FeSi} = 12 \text{ \AA}$  (a),  $t_{FeSi} = 18 \text{ \AA}$  (b),  $t_{FeSi} = 24 \text{ \AA}$  (c). Die CEM-Spektren wurden mit einem Quadrupoldublett D1 und einer magnetischen Hyperfeinfeldverteilung angepasst.

zu kleineren Feldern  $B_{hf}$ .

Die auffälligen Änderungen von  $P(B_{hf})$  bei Probenotyp A1, die zu einem Anstieg des mittleren Hyperfeinfeldes  $\langle B_{hf} \rangle$  führen (vgl. Abb. 7.9(a) mit (b)), finden hier nur marginal statt (vgl. Abb. 7.12(a) mit (b)). Das Dublett D1 besitzt bei Probenotyp A2 bei einer Dicke von  $t_{FeSi} = 12 \text{ \AA}$  noch eine relative spektrale Fläche von nahezu 24 %, im Gegensatz zu 3 % bei gleicher Dicke  $t_{FeSi}$  des Probenotyps A1. Ein Vergleich der  $t_{FeSi}$ -Abhängigkeit von  $\delta$  und  $\langle B_{hf} \rangle$  zwischen Probenotyp A1 und A2 ist in Abb. 7.13 gezeigt.



**Abb. 7.13:** Isomerieverschiebung  $\delta$  des Dubletts D1 (a) und mittleres Hyperfein-  
feld  $\langle B_{hf} \rangle$  (b) in Abhängigkeit von der FeSi-Dicke  $t_{\text{FeSi}}$ . Das Fenster  
in (a) zeigt die relative spektrale Fläche des Dubletts D1 als Funk-  
tion von  $t_{\text{FeSi}}$  für den Probenotyp A2.

Im Gegensatz zum Sprung von  $\delta$  auf  $\approx 0.28$  mm/s ab einer Dicke von  $t_{\text{FeSi}} \approx 11$  Å bei Probenotyp A1, gibt es bei Probenotyp A2 lediglich einen kontinuierlichen Anstieg auf  $\delta \approx 0.26$  mm/s (Abb. 7.13(a)). Das mittlere Hyperfein-  
feld  $\langle B_{hf} \rangle$  von Probenotyp A1 ( $^{57}\text{Fe}$ -Sonde an unterer Grenzfläche) steigt, ausgehend von 25.6 T  $t_{\text{FeSi}} = 0$  Å, auf 29 T bei  $t_{\text{FeSi}} = 14$  Å an (Abb. 7.13 (b)). Im Gegensatz dazu ändert sich  $\langle B_{hf} \rangle$  von Probenotyp A2 nur gering und bleibt auch für dicke FeSi-Schichten deutlich kleiner als bei Probe A1

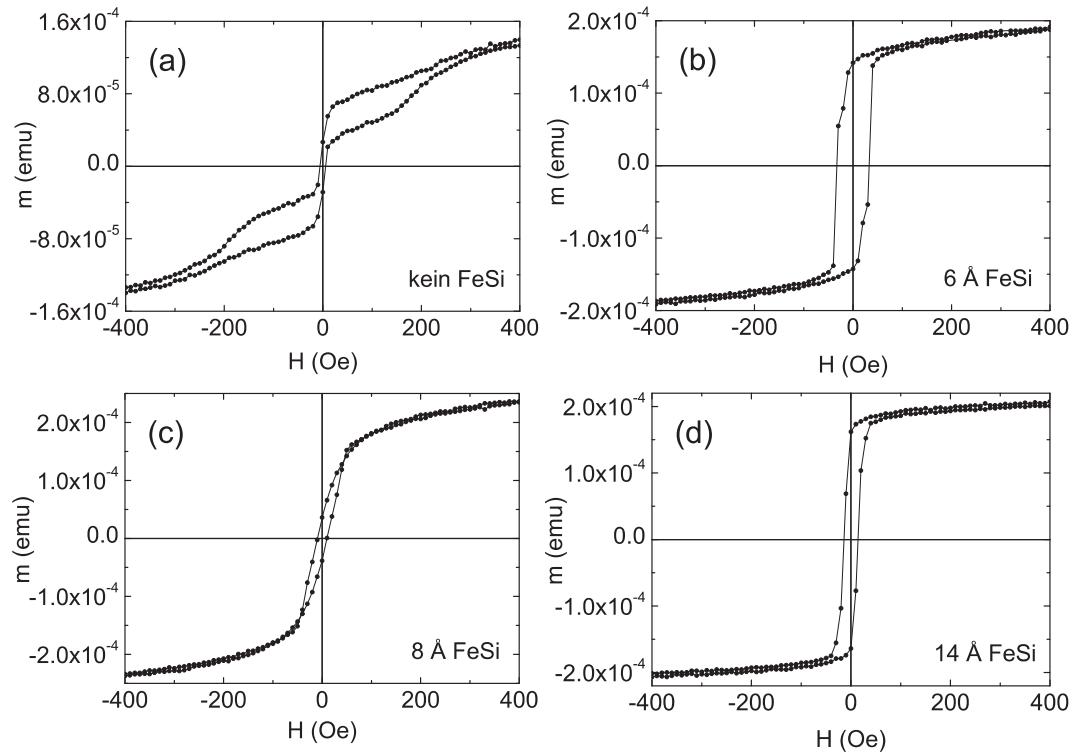


(24 T bei  $t_{FeSi} = 12 \text{ \AA}$ , bzw. 25.8 T bei  $t_{FeSi} = 24 \text{ \AA}$ ). Die Interdiffusion ist also an der oberen Grenzfläche (Probe A2) deutlich ausgeprägter als an der unteren Grenzfläche (Probe A1). Während  $^{57}\text{Fe}$ -Diffusion in die FeSi und a-Si-Schicht in Probe A1 oberhalb  $t_{FeSi} \approx 11 \text{ \AA}$  unterbunden ist, findet sie in Probe A2 auch bei FeSi-Dicken bis zu  $24 \text{ \AA}$  noch statt. Die beiden Grenzflächen verhalten sich asymmetrisch.

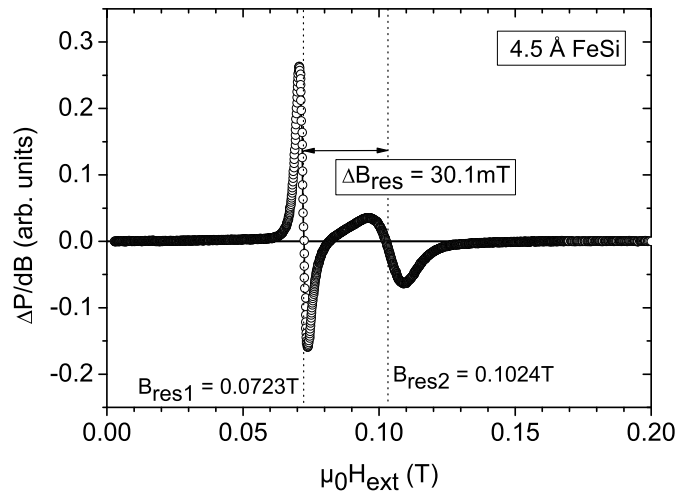
### 7.4.2 Zwischenschicht-Austauschkopplung

Um die Stärke und das Vorzeichen der Austauschkopplung zwischen den Fe-Schichten als Funktion von  $t_{FeSi}$  zu bestimmen, wurden SQUID und FMR-Messungen durchgeführt. Typische Hysteresekurven sind in Abb. 7.14 gezeigt. Die Hysteresen für  $t_{FeSi} = 0 \text{ \AA}$  und  $t_{FeSi} = 8 \text{ \AA}$  (Abb. 7.14(a),(c)) zeigen eine verschwindend kleine remanente Magnetisierung  $M_R$  und ein grosses Sättigungsfeld  $M_S$ , was typisch für antiferromagnetisch (AF-)gekoppelte Systeme ist. Im Gegensatz hierzu ist für die Dicken  $t_{FeSi} = 6 \text{ \AA}$  und  $t_{FeSi} = 14 \text{ \AA}$  (Abb. 7.14(b),(d)) die Remanenz gross und die Magnetisierung sättigt bereits bei kleinen Feldern. Dieses Verhalten deutet bereits auf eine Oszillation in der Stärke der Austauschkopplung als Funktion von  $t_{FeSi}$  hin. Aus der Analyse der Hysteresekurven konnte der Parameter  $F_{AF} = 1 - M_R/M_S$  ermittelt werden.  $M_S$  wurde für alle Proben bei einem externen Feld von 2 T bestimmt. Die übliche Auffassung ist, dass dieser Parameter  $F_{AF}$  ein Maß für die AF-gekoppelten Bereiche in der Probe ist [135]. Für  $F_{AF} = 1$  ist die gesamte Probe AF-gekoppelt, für  $F_{AF} = 0$  ist sie ferromagnetisch (F-)gekoppelt. Die Stärke der AF-Kopplung kann in der Regel nicht aus diesen Werten abgeschätzt werden. Es wurde bereits von den Broeder et al. [136] angemerkt, dass der  $F_{AF}$ -Parameter eher ein Mass für die nicht vollständige AF-Ausrichtung der beiden ferromagnetischen Schichten ist, die oft durch „pinholes“ verursacht werden kann, welche entsprechende F-Kopplung vermitteln. Eine direkte Bestätigung des Vorzeichens der Austauschkopplung kann durch FMR erhalten werden. Aufgrund der Kopplung der Fe-Schichten über die Zwischenschichten werden bei der Präzession der magnetischen Momente in den Fe-Schichten sowohl eine optische als auch eine akustische Mode beobachtet. Da deren Dispersionsrelationen ( $\omega$  in Abhängigkeit vom externen Feld  $H$ ) für AF- oder F-Kopplung unterschiedlich sind, kann durch Beobachten der relativen Lagen der Absorptionslinien zueinander, und unter Berücksichtigung, dass die optische Mode eine kleinere Intensität besitzt, eine Entscheidung über das vorliegende Vorzeichen der Austauschkopplung getroffen werden [137, 138].

Die absolute Grösse der Verschiebung  $\Delta B_{res}$  zwischen den beiden Moden liefert ein Mass für die Stärke der Kopplung. Ein typisches FMR-Spektrum



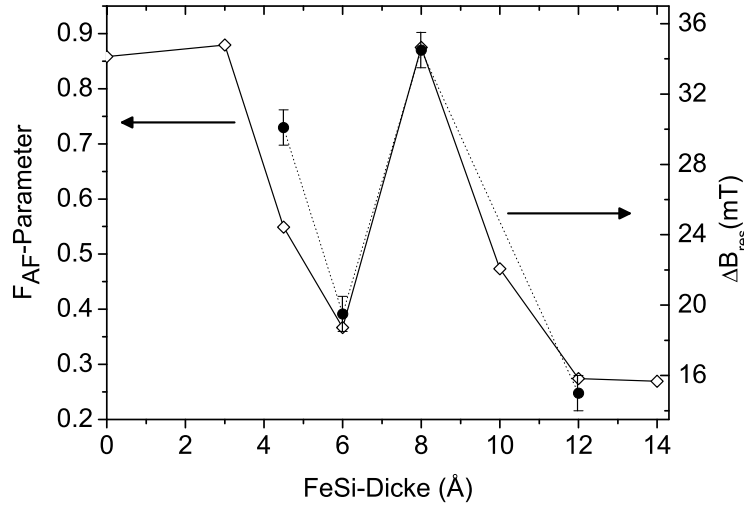
**Abb. 7.14:** Hysteresekurven für Proben typ A1 bei RT. Die unterschiedlichen  $t_{\text{FeSi}}$ -Dicken sind in den Abbildungen angegeben.



**Abb. 7.15:** FMR-Spektrum von Proben A1 ( $t_{\text{FeSi}} = 4.5 \text{ \AA}$ ), gemessen bei RT, mit zwei Resonanzfeldern bei  $B_{\text{res1}}$  und  $B_{\text{res2}}$  ( $f_0 = 9.8 \text{ GHz}$ ). Das Magnetfeld lag in der Probenebene.

ist in Abb. 7.15 gezeigt. Da das externe Feld mit einer Frequenz von 100 kHz moduliert ist, um die Sensitivität der Messung mit der Lock-in-Technik zu erhöhen, beobachtet man zwei differenzierte lorentzförmige Absorptionslinien. Das Absorptionsspektrum aus Abb. 7.15 wurde mit einer Summe von zwei differenzierten Lorentzlinien angepasst. Die Resonanzfelder werden bei den Nulldurchgängen des Fits gefunden ( $B_{\text{res1}}$  und  $B_{\text{res2}}$ , siehe Abb. 7.15). Man beobachtet, dass die optische Mode (geringere Intensität) bei höheren Feldern vorhanden ist, was bedeutet, dass die Fe-Filme AF-gekoppelt sind [137, 138]. Dies wurde in allen Proben des Typs A1 gefunden.

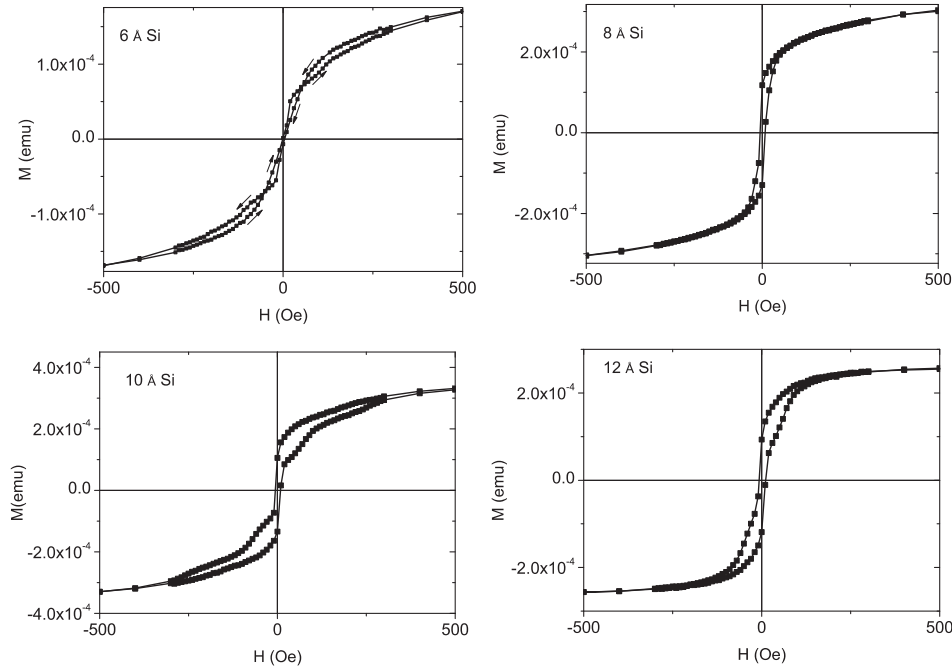
Die Stärke der Kopplung kann für symmetrische Multilagen durch die Formel  $\Delta B_{\text{res}} = J_{\text{EC}}/M_S d$  berechnet werden [137], wobei  $\Delta B_{\text{res}}$  das effektive Austauschfeld ist,  $J_{\text{EC}}$  die Austauschkonstante,  $M_S$  die Sättigungsmagnetisierung und  $d$  die Dicke einer Fe-Lage ist. Da wir aber asymmetrische Multilagen mit inäquivalenten FeSi/Si- und Si/FeSi-Grenzflächen vorliegen haben, wie durch RHEED und CEMS gezeigt wurde, können wir für eine Berechnung von  $J_{\text{EC}}$  nicht mehr diese einfache Formel verwenden (wie in [137] gezeigt). Die erhaltenen  $\Delta B_{\text{res}}$ -Werte liefern jedoch ein Maß für die relative Kopplungsstärke. Die kombinierten Resultate aus SQUID- und FMR-Messungen sind in Abb. 7.16 gezeigt. Es ist bemerkenswert, dass beide Parameter sehr



**Abb. 7.16:**  $F_{AF}$ -Parameter aus SQUID Hysteresekurven (offene Rauten) und Aufspaltung der Resonanzfelder  $\Delta B_{res}$  aus FMR-Messungen gegen die nominelle FeSi-Dicke  $t_{FeSi}$ .

gut miteinander korrelieren. Man beobachtet eine klare Oszillation der AF-Kopplungsstärke mit Maxima bei  $t_{FeSi} \approx 3.5 \text{ \AA}$  und  $t_{FeSi} = 8 \text{ \AA}$ . Es gibt eine Dämpfung der Oszillation, was gut an dem tiefer liegenden Minimum bei  $t_{FeSi} = 12 \text{ \AA}$  zu erkennen ist. Da das wesentliche Ziel unserer Untersuchung auf die Diffusion des Eisens abzielte, wurden keine Proben von Typ A1 mit  $t_{FeSi} > 14 \text{ \AA}$  untersucht. Die beobachteten Oszillationen in Abb. 7.16 sind in qualitativer Übereinstimmung mit theoretischen Vorhersagen von Herper et al. [139]. In Ref. [139] wurde auch eine inhomogene Legierungsbildung bei Fe/Si/Fe-Trilagen berücksichtigt. Das Si-Gitter wurde mit einer bcc-Struktur simuliert bei einer Gitterkonstanten von  $5.27 \text{ \AA}$ . Das wiederum produzierte ein metallisches Si-Gitter.

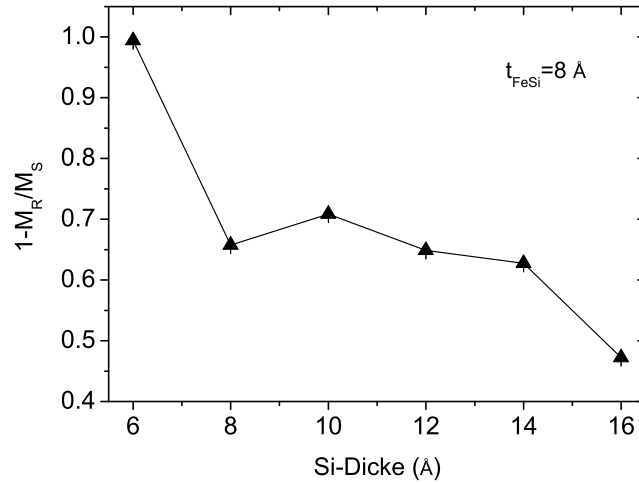
Vergleicht man unsere Resultate in Abb. 7.16 mit denen an reinen FeSi-Zwischenschichten von Bürgler et al. [113], so erkennt man einige Unterschiede. Die zwei Maxima in [113] wurden bei  $t_{FeSi} = 18$  und  $39 \text{ \AA}$  beobachtet. Unser Maximum ist zu einer höheren Gesamtdicke von  $t_s = 26 \text{ \AA}$  hin verschoben ( $t_s = 2t_{FeSi} + t_{Si}$ ). Unser zweites Maximum bei  $t_s = 2 \cdot 8 \text{ \AA} + 20 \text{ \AA} = 36 \text{ \AA}$  ist jedoch nur geringfügig gegenüber dem in [113] verschoben. Ein Versuch der Erklärung besteht in der Annahme, dass bei unseren Proben die Unordnung an



**Abb. 7.17:** Hysteresekurven für Proben Typ D, gemessen bei RT. Die unterschiedlichen Dicken  $t_{Si}$  der a-Si-Schicht sind in den Abbildungen angegeben. Die FeSi-Dicke war  $t_{FeSi} = 8 \text{ \AA}$ .

der Grenzfläche für sehr dünne FeSi-Schichten eine Phasenverschiebung oder und/oder einen Wechsel der Amplituden der Austauschkopplung verursacht. Der physikalische Grund ist ein zusätzlicher cosinus-ähnlicher Term in der Austauschkopplung, der von der spekularen Reflexion der Elektronenwellen an der ungeordneten Grenzfläche herrührt [140]. Bei dickeren Schichten ist dieser Effekt vernachlässigbar, da hier die Unordnung durch die Bildung der c-FeSi-Phase unterdrückt wird. Um den Einfluss der a-Si-Schicht auf das Kopplungsverhalten zu studieren, wurde SQUID-Magnetometrie an Proben vom Typ D durchgeführt, in denen bei konstanter FeSi-Dicke die Dicke der Si-Schicht  $t_{Si}$  variiert wurde. Abb. 7.17 zeigt typische Hystereseschleifen an Proben vom Typ D für  $t_{Si} = 6, 8, 10$  und  $12 \text{ \AA}$  Si.

Die FeSi-Dicke  $t_{FeSi}$  war bei allen Proben gleich  $8 \text{ \AA}$ , also etwas unterhalb der kritischen Dicke von ca.  $11 \text{ \AA}$ , bei der an der „unteren“ Grenzfläche keine  $^{57}\text{Fe}$ -Diffusion mehr beobachtet wurde. Man muss hier also mit Fe-Diffusion in die a-Si-Schicht sowohl von der „unteren“ als auch von der „oberen“ Grenzfläche rechnen. Der aus den Hysteresekurven ermittelte Parameter  $F_{AF} = 1 - M_R/M_S$  ist in Abb. 7.18 als Funktion der a-Si-Dicke  $t_{Si}$



**Abb. 7.18:** Der Parameter  $F_{AF} = 1 - M_R / M_S$  aus SQUID-Hysteresekurven bei  $RT$  als Funktion der  $a$ -Si-Schichtdicke  $t_{Si}$  bei einer FeSi-Dicke von  $t_{FeSi} = 8 \text{ \AA}$ .

aufgetragen. Man erkennt einen erwarteten Abfall von  $F_{AF}$  mit zunehmender Dicke  $t_{Si}$  und möglicherweise deuten sich auch schwache Oszillationen an. Die Kopplung scheint über den ganzen Dickenbereich antiferromagnetisch zu bleiben. Allerdings entspricht die  $t_{Si}$ -Abhängigkeit auf keinen Fall einem exponentiellen Abfall, wie er für isolierende oder halbleitende Zwischenschichten theoretisch vorhergesagt wird [90]. Der Grund dafür könnte in der Tatsache liegen, dass hier trotz der FeSi-Barrieren Fe-Atome in die  $a$ -Si-Zwischenschicht eindiffundiert sind (wie es die CEMS-Spektren suggerieren) und daher die Austauschkopplung nicht mehr typisch für eine rein halbleitende Si-Zwischenschicht ist. Ihr AF-Kopplungscharakter scheint aber bis zu grossen Dicken von  $t_{Si} = 16 \text{ \AA}$  bestehen zu bleiben.

## 7.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden erfolgreich die Interdiffusionsprozesse in Fe/FeSi/Si-Multilagern auf Si(111) mittels CEMS untersucht. Wir zeigen, dass das Einbringen von FeSi-Zwischenschichten die Fe/Si-Interdiffusion unterdrückt und zu besser definierten Grenzflächen führt. Eine komplette Unterdrückung der Fe-Diffusion für die untere FeSi-Schicht (Probentyp A1) wurde für eine no-

---

minelle Dicke von  $t_{FeSi} = 10 - 12 \text{ \AA}$  gefunden. Für diese oder grössere FeSi-Dicken sollten somit zuverlässigere Untersuchungen zur Austauschkopplung am Fe/Si-System möglich sein. Die Bildung der defektbehafteten c-FeSi-Phase wurde für dicker Filme ( $t_{FeSi} \approx 20 \text{ \AA}$ ) mittels RHEED und CEMS bestätigt. Alle unsere Proben zeigen eine oszillatorische antiferromagnetische Austauschkopplung zwischen den Fe-Schichten, was mittels FMR gezeigt wurde. Die Oszillationsperiode ist  $\approx 6 \text{ \AA}$ , was auch durch SQUID-Messungen bestätigt wurde. Unsere Ergebnisse sind in qualitativer Übereinstimmung mit theoretischen Vorhersagen von H. Herper et al. [139].





**Teil III**

**IONENIMPLANTATION IN  
HALBLEITER**



## 8. <sup>57</sup>Fe-Implantation in 6H-Siliziumkarbid

### 8.1 Ionenimplantation

Die erste erfolgreiche Ionenimplantation in einen Halbleiter wurde 1954 von Shockley durchgeführt. Der Titel seiner Patentanmeldung hiess „Forming semiconductive devices by ionic bombardment“ [141]. Unter Verwendung von BF<sub>3</sub>-Gas als Quelle der Ionen, konnte er in einem n-dotierten Ge-Kristall einen pn-Übergang erzeugen. In der gleichen Patentschrift wird besonders darauf hingewiesen, dass es wichtig ist, nach der Implantation eine Wärmebehandlung durchzuführen, um Strahlenschäden auszuheilen und eine elektrische Aktivierung der implantierten Ionen zu erreichen. Nach der Implantation befinden sich die Dotierstoffe meist auf Zwischengitterplätzen und sind somit elektrisch inaktiv. Die Wärmebehandlung veranlasst diese auf substitutionelle Plätze zu wandern und somit elektrisch aktiv zu werden. Grundlegende Arbeiten zur Reichweitenverteilung von Ionen in Festkörpern stammen von Lindhard, Scharff und Schiøtt [142] aus dem Jahre 1963 (LSS-Theorie). Diese bauen auf Arbeiten von Bohr auf [143].

Das Verfahren der Ionenimplantation wird hauptsächlich in zwei unterschiedlichen Bereichen eingesetzt. Zum einen in der Halbleiterindustrie, um die elektrischen Eigenschaften der Bauteile zu beeinflussen. Zur Zeit gibt es kein alternatives Verfahren in der Halbleiterindustrie, das ähnlich effizient und wirtschaftlich ist. So können z.B. vergrabene SiO<sub>2</sub>-Schichten erzeugt werden, indem man Si-Wafer mit Sauerstoff-Ionen implantiert und dann eine entsprechende Wärmebehandlung durchführt. Der andere Einsatzbereich findet sich in der Veränderung der Oberflächeneigenschaften von mechanischen Bauteilen und Werkzeugen. Mit einer Bombardierung von Ionen der leichten Elementen, insbesondere B<sup>+</sup>, C<sup>+</sup> und N<sup>+</sup> auf die Oberflächen von Übergangsmetallen und deren Legierungen kann eine merkliche Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit, Verschleissfestigkeit und eine Verringerung der Ermüdungserscheinungen erzielt werden.

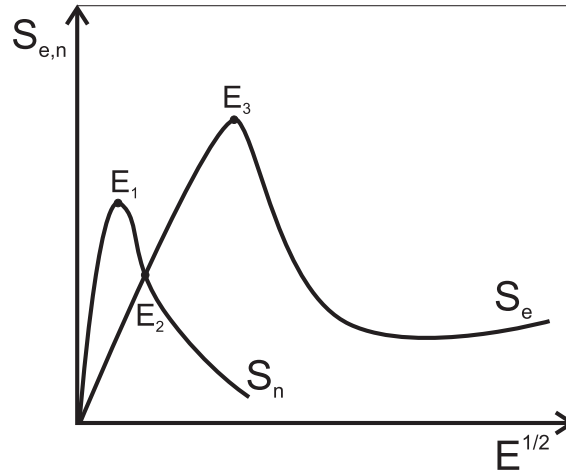
Es hat sich weiterhin gezeigt, dass granulare Filme, die durch Ionenimplantation erzeugt wurden, Vorteile gegenüber herkömmlich präparierten Filmen besitzen (z.B. durch Herstellung mittels Sputtern). Insbesondere wurden in

einer neueren Arbeit Fe-Co-Cluster in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  mittels Ionenimplantation erzeugt, die ein TMR(Tunneling Magneto Resistance)-Verhältnis von 13.2% aufweisen [144]. Das ist mehr als doppelt so hoch wie in den durch herkömmliches Sputtern hergestellten Fe/Al/O-Filmen [145].

Die Energien der implantierten Ionen bewegen sich in Bereichen von einigen keV bis hin zu MeV. Bei höheren Energien dringen die Ionen entsprechend tiefer in das Material ein, bevor sie durch Stöße ihre Energie abgegeben haben und zur Ruhe kommen. Eine Separierung der Ionensorten geschieht mit Hilfe eines Magnetfelds, das ungewünschte Ionen ausblendet. Elektrostatische Linsen können den Ionenstrahl auf jede beliebige Stelle des Wafers oder Bauteils lenken. Neben den Vorteilen der Ionenimplantation, wie z.B. die Schnelligkeit und Reproduzierbarkeit des Dotiervorgangs, die Vermeidung hoher Temperaturen oder die genaue Kontrolle des Dotierungsprofils, gibt es auch Nachteile. Der schwerwiegendste Nachteil ist die negative Auswirkung auf die elektrischen Eigenschaften des Halbleiters durch Strahlenschäden, die mit Wärmebehandlungen ausgeheilt werden müssen. Insbesondere muss beachtet werden, dass die Energieabgabe der Ionen an das Gitter und die maximale Konzentration der Ionen i.A. unterschiedlich sind. Die meisten Strahlenschäden sind weiter zur Oberfläche hin zu finden, da die meiste Energie beim Abbremsvorgang abgegeben wird. Weiterhin gibt es den Effekt des Oberflächenabtrags („Sputtering“) bei schweren Ionen. Das Implantationsprofil verschiebt sich dabei so weit zur Oberfläche bis ein Gleichgewicht zwischen Abtrag und Implantation gefunden ist. Quantitativ wird dies durch den sogenannten „Sputtering Yield“ beschrieben, der angibt wieviele Targetatome pro Ion im Mittel herausgeschlagen werden.

### 8.1.1 Reichweite der Ionen im Target

Die Eindringtiefe der Ionen in das Target hängt von deren Masse und Energie ab. Ebenso ist natürlich die Masse der Target-Atome und deren Dichte von Bedeutung. Im Folgenden beschränkt sich die Diskussion auf die oben erwähnte LSS-Theorie [142], die sich auf eine Wechselwirkung mit einem amorphen Festkörper beschränkt. Effekte wie z.B. die Diffusion der implantierten Ionen oder Defekte, oder das Channeling (die Bewegung der Ionen entlang von Gitterkanälen, die wenig Wechselwirkung mit den Atomen des Targets erfährt) werden vernachlässigt. Es gibt im wesentlichen zwei Anteile, die für die Abbremsung der Ionen verantwortlich sind, der elektronische und der nukleare Anteil [146]. Die elektronische Wechselwirkung betrifft die inelastische Streuung an den Elektronen des Targets, die entweder ionisiert oder in höhere Energiezustände angeregt werden. Die nukleare Wechselwirkung ist die elastische Streuung an den Kernen des Targetmaterials. Die Bremsquer-



**Abb. 8.1:** Prinzipieller Verlauf der Bremsquerschnitte  $S_e$  und  $S_n$ , abhängig von der Energie.

schnitte sind folgendermassen definiert [146]:

$$S_{e,n} = -\frac{1}{N} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{e,n} \quad (8.1)$$

$N$  ist die atomare Dichte,  $x$  der zurückgelegte Weg und  $E$  die Energie. Der Verlauf der Bremsquerschnitte ist in Abb. 8.1 schematisch skizziert.  $E_1$ ,  $E_2$  und  $E_3$  sind charakteristische Energien. Die Energien der Ionenimplantation liegt stets unterhalb  $E_3$  (ca. 1 MeV). Oberhalb  $E_3$  muss die Bethe-Bloch-Theorie verwendet werden. Diese beschreibt den Energieverlust eines Ions, das aufgrund der hohen Energie bereits alle seine Hüllenelektronen verloren hat.

Der Anstieg bei sehr hohen Energien kommt von einer relativistischen Korrektur. Die elektronische Wechselwirkung dominiert für hohe Energien. Eine Erzeugung von Defekten kann erst bei derart kleinen Energien auftreten, die eine elastische Wechselwirkung mit den Atomkernen erlauben, welche dann bei  $E_1$  maximal wird. Für die interessierenden Energien sind sowohl der elektronische als auch der nukleare Bremsquerschnitt wichtig. Nimmt man an, dass die Bremsquerschnitte  $S_n$  und  $S_e$  voneinander unabhängig sind, kann man schreiben:

$$-\frac{dE}{dx} = N [S_n(E) + S_e(E)] \quad (8.2)$$

Kennt man  $S_e$  und  $S_n$ , so kann diese Gleichung integriert werden:

$$R = \frac{1}{N} \int_0^E \frac{dE}{S_n(E) + S_e(E)} \quad (8.3)$$

$R$  ist die mittlere Gesamtweglänge des Ions mit der Anfangsenergie  $E$ . Praktisch messbar sind allerdings nur die Projektionen des Wegs in Einfallrichtung des Ionenstrahls  $R_p$  und die projizierte Standardabweichung  $\Delta R_p$ . Im Rahmen der LSS-Theorie lässt sich die Reichweitenverteilung mit einer Gaußschen Normalverteilung angeben:

$$N(x) = N_{max} \cdot \exp\left(-\frac{(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2}\right) \quad (8.4)$$

$N_{max}$  ist die maximal erreichbare Dotierung und beträgt

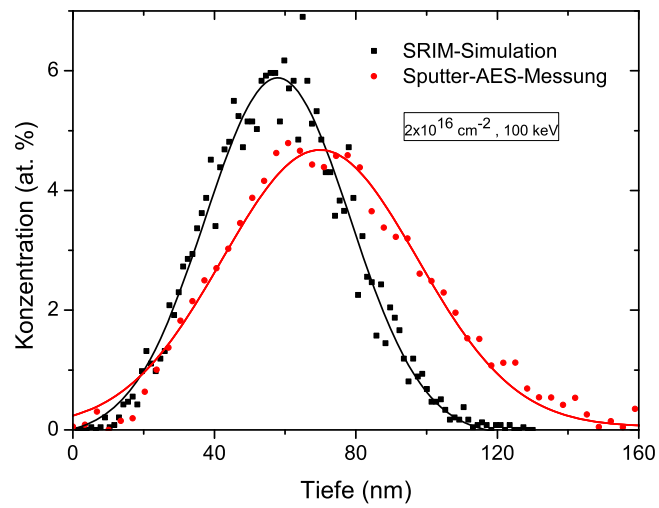
$$N_{max} = \frac{\Phi}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} \quad (8.5)$$

Die Annahme hierbei ist, dass das Integral von  $-\infty$  bis  $+\infty$  gleich der Ionendosis  $\Phi$  ist. Rückgestreute Ionen werden vernachlässigt. Man kann diesen Anteil allerdings durch Monte Carlo Simulationen finden. Bei theoretischen Beschreibungen wird er aber meist vernachlässigt.

### 8.1.2 TRIM

TRIM (Transport of Ions in Matter) ist ein Programm, das durch Monte-Carlo Simulationen die Wechselwirkungen simuliert, die ein Ion bei der Implantation in einen amorphen Festkörper erfährt. Es kann die Verteilung der Ionen berechnen und auch Phänomene wie Strahlenschäden oder Erzeugung von Phononen.

Das Programm wurde von Biersack und Haggmark [147] entwickelt und erfuhr durch Ziegler [148] eine Weiterentwicklung zum Programm SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter), das frei erhältlich und weit verbreitet ist [149]. In dieser Arbeit wurde SRIM hauptsächlich dazu benutzt, um die Tiefenverteilung der implantierten  $^{57}\text{Fe}$ -Ionen abzuschätzen, bevor die eigentlichen Implantationen durchgeführt wurden. Das Programm benutzt den BCA (Binary Collision Approximation)-Ansatz. Das heisst, die Bewegung eines Ions setzt sich zusammen aus der Summe von vielen Einzelstößen mit anderen Atomen. Es werden bei jedem Stoss drei Parameter berechnet:  $\lambda$  ist die mittlere freie Weglänge zwischen zwei Stößen,  $\theta$  und  $\phi$  sind die beiden Streuwinkel.  $\theta$  wird aus einem Stossparameter  $P$  berechnet, der für kleine Energien die Form  $P = [R_n/(\pi N^{2/3})]^{1/2}$  hat.  $R_n$  ist eine Zufallszahl, die



**Abb. 8.2:** Simulation des Konzentrationsprofils der Implantation von  $^{57}\text{Fe}$ -Ionen in ein SiC-Substrat mit einer Energie von 100 keV und einer Dosis von  $2 \times 10^{16}$  Ionen  $\text{cm}^{-2}$  (schwarze Quadrate) und experimentell erhaltene Tiefenverteilung (rote Kreise).

Werte von 0 bis 1 einnehmen kann, und  $N$  ist die Dichte des Targets. Ein wichtiger Parameter ist weiterhin die Versetzungsenergie  $E_d$  (displacement energy). Die Gitteratome werden versetzt, wenn die Energie des Ions grösser als  $E_d$  ist. Sind die Energien von Ion und Target-Atom beide grösser als  $E_d$ , entsteht eine Leerstelle. Ist die Energie des Ions kleiner als  $E_d$ , kommt es auf einem Zwischengitterplatz zur Ruhe und erzeugt Phononen. Wenn das Ion seine gesamte Energie abgegeben hat, wird die Berechnung gestoppt. In Abb. 8.2 ist exemplarisch das  $^{57}\text{Fe}$ -Konzentrations-Tiefenprofil einer Sputter-AES-Messung mit einer SRIM-Simulation gezeigt. Zum Vergleich wurde auch das  $^{57}\text{Fe}$ -Tiefenprofil eingezeichnet, wie es mittels Sputter-AES-Messungen erhalten wurde.

## 8.2 DMS (Diluted Magnetic Semiconductors)

Die Ausnutzung des Elektronenspins neben der Elektronenladung verspricht neue Funktionalität in nanoelektronischen Bauteilen. Um magnetische Materialien mit hochgradig spinpolarisierten Elektronen herzustellen, haben sich viele Anstrengungen auf die Fabrikation von verdünnten magnetischen Halbleitern konzentriert (DMS, Diluted Magnetic Semiconductor). In diesen werden Metallatome in die halbleitende Matrix eingebracht [150]. Die hohe Spinpolarisation wird durch die Austauschwechselwirkung zwischen den Elektronen des sp-Bands und den d-Elektronen der lokalisierten Momente der Übergangsmetalle (z.B.  $\text{Mn}^{2+}$ ) erzeugt, was zu einer extrem grossen Zeeman-Aufspaltung der elektronischen Niveaus führt. Sie sind vielversprechende Kandidaten für eine effiziente Spininjektion in halbleitende Materialien, um z.B. Spin-FETs (Feldeffekt-Transistoren) and verwandte Bauelemente herzustellen [151]. Es wurden z.B. bereits Versuche zur elektrischen und optischen Spininjektion mit GaMnAs, GaMnN, ZnMnSe und CdMnTe durchgeführt [152–158]. Der grosse Vorteil dieser Materialien (im Gegensatz zu ferromagnetischen metallischen Kontakten) ist das Fehlen des Widerstandsproblems [159], das zur Zerstörung der Spinpolarisation im Halbleiter führt. Dies kann alternativ nur mit Tunnelbarrieren oder Schottky-Kontakten gelöst werden [160–166]. Es wurde unter anderem eine erfolgreiche Spininjektion bei RT von einem auf GaAs epitaktisch gewachsenen  $\text{Fe}_3\text{Si}$ -Film gezeigt [167]. Das ist ein Beispiel einer ferromagnetischen heuslerartigen Verbindung ( $\text{Fe}_2\text{FeSi}$ ), die vorteilhaft für eine Spininjektion ist. Die Experimente in [167] lieferten eine Spinpolarisation von 45% mit Hilfe der Andreev-Reflektionsmethode. Für praktische Anwendungen benötigt man DMS mit einem  $T_c$  überhalb RT. Das Problem ist es, genug Atome in die Halbleitermatrix einzubringen, um Ferromagnetismus bei RT zu erzielen. Während es für II-VI-Halbleiter



relativ unproblematisch ist hohe Dotierungen zu erreichen, ist es für III-V-Halbleiter wegen der geringen Löslichkeitsgrenze nicht so einfach. Ein Ansatz zur Lösung dieses Problems ist es bei tiefen Temperaturen MBE zu betreiben, weil hier fernab vom thermodynamischen Gleichgewicht gearbeitet werden kann. Mit dieser Methode wurde 1989 von Munekata et al. einer der ersten III-V-DMS hergestellt; es handelte sich um InMnAs [168]. Allerdings besaß dieser DMS noch eine sehr niedrige Curie-Temperatur. Der erste DMS mit einem  $T_c$  von 60 K [169] auf der Grundlage von GaAs wurde von Ohno et al. 1996 hergestellt. Die höchsten  $T_c$ -Werte für dieses System bewegen sich in Bereichen um 160 K, sind also stets weit unterhalb von RT [170]. Nachdem theoretische Arbeiten von Dietl et al. [171] die Wichtigkeit von p-Dotierung und grosser Bandlücke für ein hohes  $T_c$  betonten, konzentrierten sich viel Arbeiten auf Halbleiter wie GaN oder ZnO [172–175]. Sasaki et al. [176] fanden für eine Dotierung von 3 at.% Mn in GaN eine Curie-Temperatur von 740 K. Dieses System wurde mittels MBE auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hergestellt. EXAFS und RBS zeigten, dass das Mn uniform auf den Ga-Plätzen substituiert war. Kuwabara et al. [177] dotierten das gleiche System mit 2 % Fe oder Mn. Für die Fe-Dotierung stellten sie allerdings mittels TEM und SQUID Fe-Cluster fest, wohingegen die Mn-Dotierung zwar eine homogene Verteilung des Mn zeigte, aber nur paramagnetisches Verhalten aufwies. Ploog et al. [178] wiederum stellten GaMnN mittels MBE auf 4H-SiC her. Bei einer Konzentration von 7.6 % Mn wurden keine Ausscheidungen gefunden und ein (im Sinne der elektrischen Leitfähigkeit zu verstehen) isolierendes Spinglas-Verhalten unterhalb von 10 K festgestellt. Für 13.7 % Mn wurden Mn-reiche Cluster mit einem  $T_c > RT$  gebildet. Wenig Aufmerksamkeit wurde bis jetzt dem Halbleiter SiC geschenkt, der auch eine grosse Bandlücke besitzt ( $E_g=3.0$  eV für die 6H-Modifikation). Weiterhin findet SiC Anwendung in der Hochtemperatur- und Hochleistungselektronik. SiC hat hervorragende Transporteigenschaften und hohe Dotierungsfähigkeit. Eine theoretische Studie [179] zeigte, dass Cr und Mn in 3C-SiC eine ferromagnetische Legierung bildet mit Cr und Mn auf den Si- oder C-Plätzen, wobei die magnetischen Momente unterschiedlich sind. Fe jedoch bleibt in dieser SiC-Modifikation paramagnetisch. Wird es allerdings auf dem Si-Platz in 6H-SiC eingebaut, führt es bereits bei Konzentrationen von nur 2 % zu einem ferromagnetischen Grundzustand, wobei das Fe ein Moment von  $2.76\mu_B$  pro Fe-Atom erhält. Dieses Verhalten wird auch von einer anderen theoretischen Arbeit bestätigt [180], die Berechnungen für alle Übergangsmetalle anstellte.

Ein essentielles Problem bei der Dotierung von Halbleitern mit 3d-Übergangsmetallatomen ist die Gefahr der Bildung von Ausscheidungen, welche die Übergangsmetallatome enthalten, sog. Sekundärphasen. Die Bildung von Ausscheidungen in SiC wurde experimentell für ionenimplantiertes SiC mit

XAS an den K-Kanten der interessierenden Elemente untersucht. Es wurde Fe, Ti oder Co mit Konzentrationen von jeweils 10% über eine Tiefe von 50-60 nm implantiert [181]. Man fand, dass Co die Verbindung CoSi bildet, wohingegen Fe sowohl Fe-Cluster als auch FeSi erzeugt. Ti bildet mit dem Kohlenstoff des Siliziumkarbids TiC. Theodoropolou et al. [182] implantierten Mn-, Fe- und Ni-Ionen in SiC. Mit 5 at.% Fremdatomen implantierte 6H-SiC-Substrate ergaben Ferromagnetismus für alle Elemente bis auf Ni, welches paramagnetisch blieb. Bei einer Konzentration von 3 at.% blieben alle drei Ionensorten paramagnetisch. Bei beiden Konzentrationen konnten keine sekundären Phasen mit SADP (Selected Area Diffraction Pattern) und TEM entdeckt werden.

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse einer strukturellen und magnetischen Untersuchung von  $^{57}\text{Fe}$ -ionenimplantierten 6H-SiC-Substraten vorgestellt. Mittels  $^{57}\text{Fe}$ -CEMS wurde die lokale Umgebung der  $^{57}\text{Fe}$ -Kerne untersucht. Hiermit konnten Aussagen über die lokale Symmetrie, chemische Wertigkeit und den magnetischen Zustand der Fe-Atome getroffen werden. Die CEMS-Messungen wurden mit Röntgendiffraktometrie, tiefenselektiver Augerelektronen-Spektroskopie, Elektronenmikroskopie (TEM) und SQUID-Magnetometrie ergänzt. Es wird gezeigt, dass die Bildung von Sekundärphasen der Hauptgrund für die ferromagnetischen Eigenschaften der ionenimplantierten SiC-Substrate ist.

### 8.3 Probenpräparation

Polierte und gereinigte Einkristalle vom 6H-Typ des  $\alpha$ -SiC(0001) (Cree Corp., USA) wurden mit Energien von 100 und 200 keV mit einem DANFYS 1090 Hochstromimplantationsgerät (Danfysk, Dänemark) im Forschungszentrum Dresden/Rossendorf implantiert. Alle Substrate hatten dieselbe Fläche von  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  und eine Dicke 0.5 mm. Die Implantation fand über die gesamte Probenfläche statt. Die Substrate wurden während der Implantation auf  $350^\circ\text{C}$  gehalten, um eine Amorphisierung zu minimieren. Vier verschiedene  $^{57}\text{Fe}$ -Dosen wurden verwendet (Tab. 8.1), wobei die Notation „n“ für n-dotierte und „p“ für p-dotierte SiC-Substrate steht. Eine Probe wurde mit einer sehr hohen Dosis von  $2 \times 10^{17}$  Ionen  $\text{cm}^{-2}$  implantiert (Probe p-hd) (hd: high dose). Im gesamten Teil III dieser Arbeit steht der verwendete Begriff „Dosis“ gleichbedeutend für die „Teilchendosis“, englisch „fluence“ (ions/ $\text{cm}^2$ ). In diesem Kapitel werden vornehmlich die Eigenschaften der p-dotierten Proben ( $p \approx 3.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ ) behandelt. Die  $^{57}\text{Fe}$ -Tiefenprofile wurden durch Sputter-AES bei den n-Typ Proben ermittelt. Die Tiefenprofile sollten von der Art der Dotierung unbeeinflusst sein. Alle Messungen (ausser SQUID und

TEM) wurden direkt nach der Implantation und nach RTA-Behandlungen (Rapid Thermal Annealing) vorgenommen. RTA wurde nach der Implantation unter Ar-Schutzgas bei 1000 °C für 2 min mit einer Halogenlampe durchgeführt. Wenn im Folgenden von Wärmebehandlungen gesprochen wird, ist immer RTA gemeint. SQUID und TEM wurden nur bei den wärmebehandelten Proben durchgeführt. Das Sputtern während der Aufnahme der Tiefenprofile geschah mit 3 keV Ar-Ionen und einer Stromdichte von  $1\mu\text{A mm}^{-2}$ . Hiermit erreichte man Sputter-Raten von ca.  $0.3\text{ nm s}^{-1}$ . Die Sputter-Auger Messungen wurden freundlicherweise von Herrn Dr. H. Reuther (Forschungszentrum Dresden/Rossendorf) vorgenommen. CEMS bei RT wurde in einem selbstgebauten Proportionalzähler mit He-CH<sub>4</sub> gemessen. Die CEM-Spektren wurden alle im Nullfeld und bei senkrechtem  $\gamma$ -Einfall gemessen. Die Tiefentemperaturspektren wurden mit Hilfe eines Channeltrons gemessen, was sich zusammen mit der Probe in der inneren Kammer eines Heliumbadkryostaten befand. Die 14.4 keV  $\gamma$ -Strahlen einer <sup>57</sup>Co-Quelle in einer Rh-Matrix fielen senkrecht auf die Probenoberfläche ein. Der Mössbauerantrieb wurde im Modus konstanter Beschleunigung betrieben. Die CEM-Spektren wurden mit dem Programm NORMOS angepasst [58]. Alle Isomerieverschiebungen werden relativ zu  $\alpha$ -Fe bei RT angegeben.

Proben #	<sup>57</sup> Fe-Dosis ( $10^{16}\text{ cm}^{-2}$ )	Max. <sup>57</sup> Fe Konz. (at.%)	E (keV)	T <sub>B</sub>
p1,n1	0.55	1.1	100	-
p2,n2	1.0	2.1	100	-
p3,n3	2.0	4.6	100	p3:>400 K
p-hd	20.0	27.6	100	-
p4,n4	1.0	1.2	200	n4,p4:~20 K
p5,n5	3.0	3.8	200	p5:~220 K

**Tab. 8.1:** Erste Spalte: Probenbezeichnungen für n- bzw. p-dotierte SiC-Substrate. Zweite Spalte: <sup>57</sup>Fe-Dosis. Dritte Spalte: Maximale <sup>57</sup>Fe-Konzentration im Tiefenprofil. Vierte Spalte: Implantationsenergie E. Fünfte Spalte: Blocking-Temperatur T<sub>B</sub>.

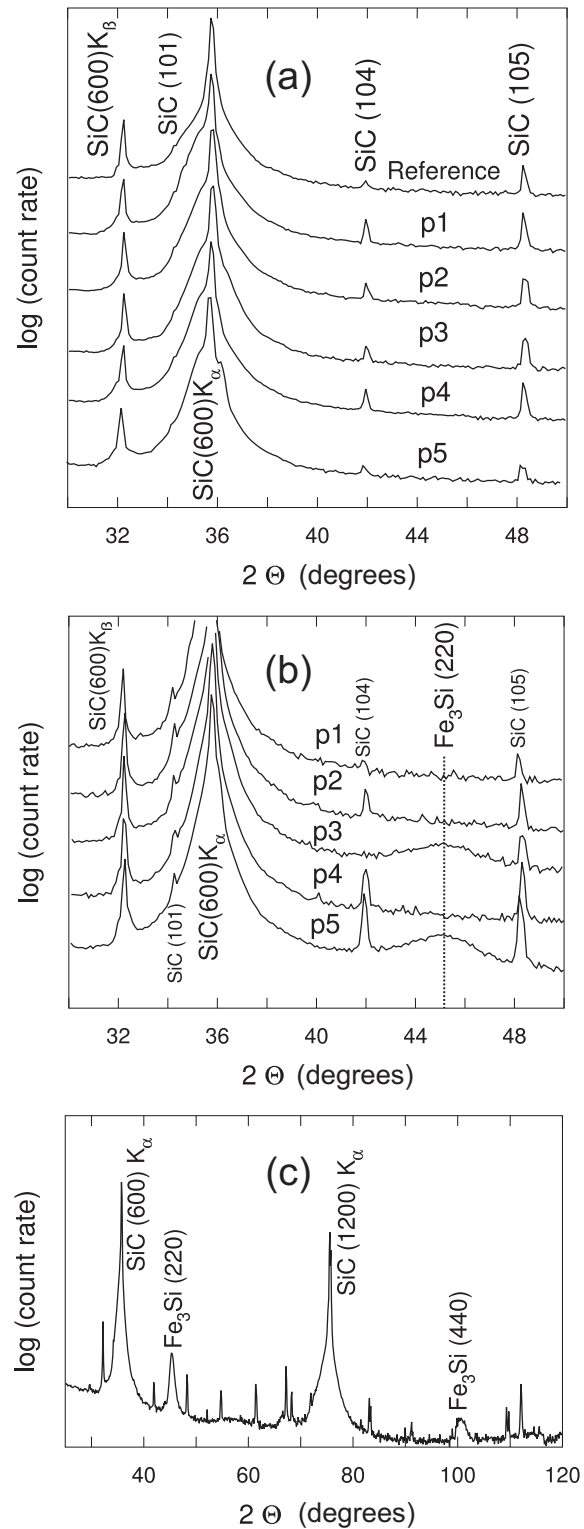
## 8.4 XRD- und TEM-Ergebnisse

$\theta$ -2 $\theta$ -Röntgenbeugung an den implantierten Substraten ohne und mit Wärmebehandlung wurden in einem Winkelbereich von 20°-120° aufgenommen (Cu-K <sub>$\alpha$</sub> -Strahlung) Abb. 8.3. Die Proben ohne Wärmebehandlung zeigten keine

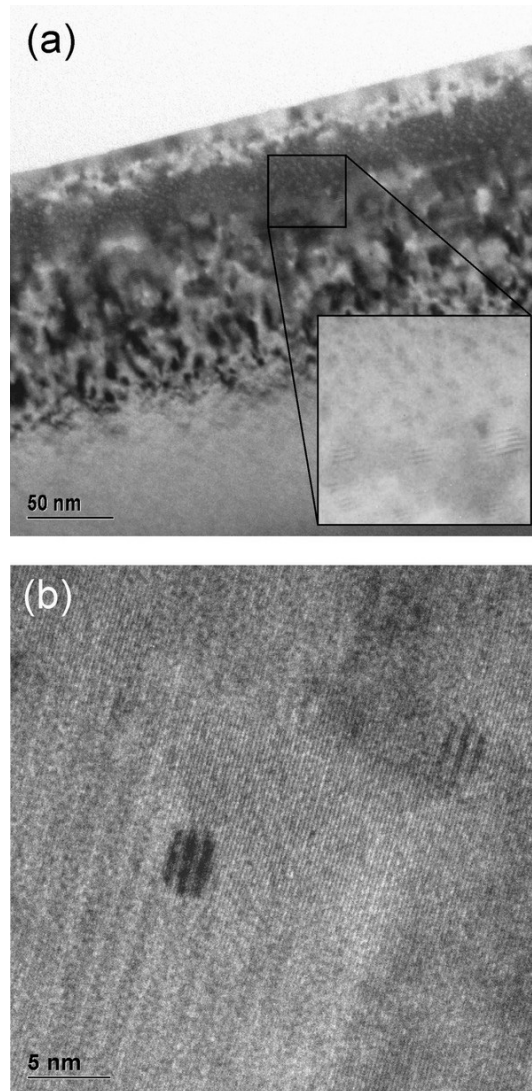
zusätzlichen Reflexe, was durch einen Vergleich mit einem nichtimplantierten Substrat bestätigt wurde („Reference“ in Abb. 8.3(a)). Nach der Wärmebehandlung zeigen zwei Proben einen breiten zusätzlichen Reflex bei  $44.81^\circ$  (Probe p3) und  $45.03^\circ$  (Probe p5) mit einer Halbwertsbreite von mehr als  $2^\circ$ , der als die (220)-Reflexion der  $\text{Fe}_3\text{Si}$ -Phase identifiziert wird (Abb. 8.3(b)). Die mit der Höchstdosis implantierte Probe p-hd weist direkt nach der Implantation Reflexe bei  $45.26^\circ$  und  $100.52^\circ$  auf. Diese lassen sich ebenfalls als die (220)- und (440)-Reflexe des  $\text{Fe}_3\text{Si}$  identifizieren (Abb. 8.3(b)).

Die Halbwertsbreite des (220)-Reflexes ist bei Probe p-hd drei mal kleiner als bei den Proben p3 und p5. Die (220)- und (440)-Reflexe sind die Fundamentalreflexe der  $\text{Fe}_3\text{Si}$ -Struktur ( $h + k + l = 4n$ ), wobei  $n$  ungleich Null und ganzzahlig ist [183]. Es muss erwähnt werden, dass diese Reflexe auch von  $\alpha$ -Fe stammen können, weil  $\text{Fe}_3\text{Si}$  ungefähr die doppelte Gitterkonstante von Fe besitzt. Die leicht positive Isomerieverschiebung in den CEM-Spektren deutet jedoch jedoch eher auf  $\text{Fe}_3\text{Si}$  hin (siehe CEMS-Kapitel 8.7.3). Die Überstrukturreflexe der  $\text{D0}_3$ -Struktur von chemisch geordnetem  $\text{Fe}_3\text{Si}$  ( $h, k, l$  alle ungerade) sind nicht vorhanden. Auch die Reflexe der B2-Struktur sind nicht vorhanden (alle Werte  $h, k, l$  gerade und  $h + k + l = 4n + 2$ , wobei  $n$  ganzzahlig ist, inklusive Null). Wendet man die Debye-Scherrer-Formel für die Relation zwischen Partikelgrösse und der Halbwertsbreite der Reflexe an, erhält man mittlere Teilchengrößen von 3.3, 3.4 und 12.1 nm für Proben p3, p5 und p-hd. Das Auftreten von nur einer Art von Reflex 220 weist auf eine epitaktische Beziehung zwischen den  $\text{Fe}_3\text{Si}$ -Nanoclustern und der SiC-Matrix hin, d.h. das  $\text{Fe}_3\text{Si}$ -Gitter ist kohärent mit dem SiC-Gitter. Weiterhin weisen die Proben mit den kleineren Partikelgrößen eine leicht vergrösserte  $\text{Fe}_3\text{Si}$ -Gitterkonstante auf, im Vergleich zum Vollmaterial ( $a_0 = 0.570$  nm für Probe p3 bzw.  $0.572$  nm für Probe p5, im Vergleich zu  $0.566$  nm im Vollmaterial [128]).

Querschnitts-TEM-Aufnahmen von Probe p3 (Implantationsdosis von  $2 \times 10^{16}$  Ionen  $\text{cm}^{-2}$ ) nach Wärmebehandlung sind in Abb. 8.4 gezeigt. Die Aufnahmen wurden freundlicherweise von Herrn Dr. A. Mücklich (Forschungszentrum Dresden/Rossendorf) vorgenommen. Die Übersichtsaufnahme in Abb. 8.4(a) zeigt im wesentlichen drei unterschiedlich Regionen. Angefangen bei der Oberfläche der Probe (im oberen Teil der Abbildung 8.4) erkennt man die implantierte Region, die bis zu einer Tiefe von ca. 100 nm reicht und die maximale  $^{57}\text{Fe}$ -Konzentration bei ungefähr 40 nm Tiefe besitzt. In der folgenden Schicht ab 100 nm (dunkler Kontrast) hat eine Amorphisierung der SiC-Matrix stattgefunden (bis ca. 175 nm Tiefe). Die letzte Region zeigt schliesslich das ungestörte Substrat. Das Fenster in Abb. 8.4(a) zeigt eine Vergrösserung der kristallinen Region, und man kann eine Verteilung von kleinen (oberer Teil des Fensters) und grossen (unterer Teil des Fensters) Nanoclu-



**Abb. 8.3:** (a)  $\theta$ - $2\theta$ -Röntgenbeugungsdiagramme der  $^{57}\text{Fe}$ -implantierten  $p$ -dotierten SiC-Proben p1, p2, p3, p4 und p5 ohne Wärmebehandlung („Reference“ bezeichnet einen nichtimplantierten SiC-Wafer). (b) Für Dieselben Proben nach Wärmebehandlung (RTA) bei 1000 °C. (c) Für die Probe mit der höchsten  $^{57}\text{Fe}$ -Dosis ( $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ) (p-hd) ohne Wärmebehandlung.



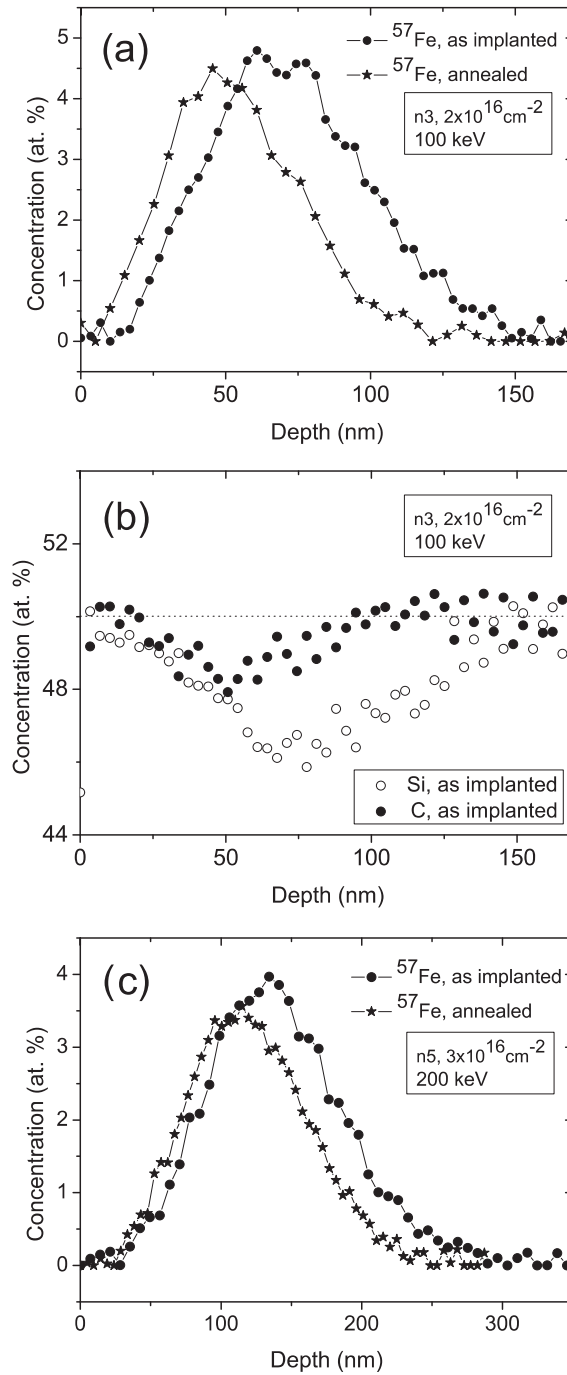
**Abb. 8.4:** TEM-Aufnahme eines Querschnitts von Probe p3 (Implantationsdosis von  $2 \times 10^{16}$  Ionen  $\text{cm}^{-2}$ ) nach RTA. (a) Übersicht mit der Probenoberfläche im oberen Teil des Bildes. Drei Hauptregionen sind zu unterscheiden: Die erste Region bis zu einer Tiefe von ca. 100 nm beinhaltet das Maximum der  $^{57}\text{Fe}$ -Konzentration und weist kristallisierte Bereiche auf; die zweite Region (dunkler Bereich) besteht aus amorphem Material; die dritte Region ist das darunterliegende Substrat, das nahezu ungestört vorliegt. Das Fenster (invertierter Kontrast) zeigt eine vergesserte Region mit einer typischen Tiefenabhängigkeit der Grössenverteilung der Nanocluster. (b) Hochauflösender Ausschnitt in einer Tiefe von ca. 40 - 50 nm. Kleine, epitaktische Partikel von  $\sim 50 \text{ \AA}$  Durchmesser sind sichtbar.

stern sehen. Der Kontrast im Fenster wurde umgekehrt, um die Sichtbarkeit der Cluster zu verbessern. Das hochauflösende TEM-Bild in Abb. 8.4(b) aus einer Tiefe von ca. 50 nm unter der Oberfläche zeigt sehr deutlich kleine kristalline Cluster, die mittlere Grössen von  $\leq 5$  nm aufweisen. Sie sind epitaktisch in die SiC-Matrix eingebettet. Eine Auswertung hinsichtlich der Gitterkonstanten anhand dieser TEM-Bilder liefert Werte von 0.204 - 0.210 nm. Diese Werte können verglichen werden mit  $\alpha$ -Fe in (110)-Orientierung (0.2027 nm),  $\gamma$ -Fe in (111)-Orientierung (0.2072 nm) oder Fe<sub>3</sub>Si in (220)-Orientierung (0.2001 nm). Die mögliche Bildung des Karbids Fe<sub>3</sub>C kann ausgeschlossen werden, da es eine abweichende Gitterkonstante aufweist [184].

## 8.5 Sputter-Auger-Tiefenprofile

Um die Verteilung der <sup>57</sup>Fe-Atome in der SiC-Matrix nach der Implantation und nach RTA in Erfahrung zu bringen, wurden Tiefenprofile mit Hilfe der Sputter-AES Methode aufgenommen (von Dr. H. Reuther, Forschungszentrum Dresden/Rossendorf). Hierbei wird mit Ar-Ionen ein Krater in die Probe gesputtert und gleichzeitig ein Augerelektronenspektrum der interessierenden Elemente aufgenommen. Der einfallende Elektronenstrahl wird hierbei derart fokussiert, dass er nur den tiefsten Punkt des Sputterkraters trifft. So wird es vermieden fehlerhafte Informationen durch Schichten am Rand zu erhalten, die noch nicht vollständig abgesputtert wurden. Typische Tiefenprofile für <sup>57</sup>Fe, die durch die Auswertung der LMM-Augerlinien gewonnen wurden, sind in Abb. 8.5 (a), (c) gezeigt.

Nur n-dotierte Substrate wurden untersucht. Die generelle Beobachtung in allen Proben (bis auf Probe n2) war, dass sich der Schwerpunkt des Fe-Konzentrationsprofils nach RTA zur Probenoberfläche hin verschoben hat. Diese Verschiebung war nahezu unabhängig von Dosis und Implantationsenergie und besitzt einen Wert von ca. 20 nm. Das Maximum und die Breite der <sup>57</sup>Fe-Konzentration wurden nach RTA nur leicht verändert. Diese Abschätzung beruht auf einer Anpassung von Gausskurven an die jeweiligen Tiefenprofile. Berücksichtigt man die Diffusionskonstanten von verschiedenen Atomen in SiC, so sind sie um Größenordnungen kleiner als beispielsweise in Si [185]. Die Diffusion von schweren Atomen in SiC ist nahezu vernachlässigbar. Leichtere Atome bewegen sich hauptsächlich auf interstitiellen Plätzen fort, während schwerere Atome durch Leerstellen von Si oder C wandern. Da der kovalente Radius von Fe 0.117 nm ist, und der von Si 0.111 nm bzw. der von C gleich 0.060 nm, ist der wahrscheinlichste Mechanismus für eine Diffusion von Fe in SiC über Si-Leerstellen, die während der Implantation erzeugt werden. Ein Modell für die Diffusion von Bor in SiC [186] beschreibt



**Abb. 8.5:** Tiefenprofile von  $^{57}\text{Fe}$  in Probe n3 ( $2 \times 10^{16} \text{ Ionen cm}^{-2}$ , 100 keV) (a) und n5 ( $3 \times 10^{16} \text{ Ionen cm}^{-2}$ , 200 keV) (c) vor RTA (ausgefüllte Kreise) und danach (Sterne). (b) Si- und C-Tiefenprofile von Probe n3 ohne Wärmebehandlung.



die Diffusion mittels des sogenannten „kick-out“ Mechanismus. Hierbei wird ein substitutionelles Bor-Atom durch ein interstitielles Si-Atom verdrängt, welches das Bor auf interstitielle Plätze zwingt. Dieser Mechanismus wird auch in Silizium beobachtet und es wird angenommen, dass er auch für Fe anwendbar ist. In den implantierten Regionen ist die Verteilung von interstitiellem Si und C gestört, und aufgrund der höheren Masse sammelt sich Si in der oberflächennahen Region an. Durch die Wärmebehandlung werden diese Atome mobil und verstärken so die Diffusion von Fe zur Oberfläche, was eine Erklärung für die Verschiebung der Fe-Konzentrationsprofile wäre. Ein zusätzliches Argument ist in der Verteilung von Si und C zu finden. Bereits vor einer Wärmebehandlung war die Si-Konzentration in den implantierten Bereichen stärker reduziert als die C-Konzentration (Abb. 8.5). Das deutet darauf hin, dass Fe vorzugsweise Si substituiert, was auch in Übereinstimmung mit den unterschiedlichen Bildungsenergien auf C- und Si-Plätzen ist (die Bildungsenergie ist für eine Substitution auf einem Si-Platz um einen Faktor von drei kleiner) [180].

## 8.6 Magnetometrie

Mittels SQUID wurden lediglich Proben nach RTA-Wärmebehandlung vermessen. Die Messungen wurden freundlicherweise von Herrn Dr. S. Bedanta (ehemals Laboratorium für angewandte Physik, Universität Duisburg-Essen). Da bei einigen Proben bereits die Bildung von Nanoclustern (Sekundärphase) festgestellt worden war, führte man zunächst (field cooled)-(zero field cooled) FC-ZFC-Messungen durch, um Aussagen über die möglichen Blocking-Temperaturen  $T_B$  machen zu können (Proben n4, p3, p5). Die Ergebnisse sind in Abb. 8.6 gezeigt. Für die Messungen wurden stets Probenstücke gleicher Grösse benutzt. Die implantierten Regionen hatten nahezu die gleiche Oberfläche bei allen Proben. Die Hystereskurven sind in Abb. 8.7 gezeigt, und wurden nach Subtraktion des linearen Untergrunds eines nichtimplantierten SiC-Wafers (Referenz-Messung) erhalten. Für die FC-ZFC-Messungen wurde Probe n3 nach 30 K, Probe p3 nach 20 K und Probe p5 nach 5 K heruntergekühlt (ausgehend von 400 K). Die Messungen wurden durch Heizen auf 400 K (ZFC) und anschliessendes Herunterkühlen auf die oben angegebenen Temperaturen (FC) durchgeführt. Das in der Probenebene angelegte Feld für Feldkühlung und Messung hatte eine Grösse von 2000 Oe.

Die FC-ZFC-Kurven von Probe n4 überlagern sich auch noch bei der tiefsten Temperatur (Abb. 8.6(a)). Berücksichtigt man noch die verschwindend kleine Koerzitivität bei 20 K (Abb. 8.7(a1)) kann man schliessen, dass Probe n4 aus kleinen superparamagnetischen Partikeln besteht, die ein  $T_B$  von kleiner als

20 K besitzen. Die gleiche Aussage kann für Probe p4 getroffen werden (Abb. 8.7(a2)). Die Magnetisierungskurven beider Proben zeigen eine S-Form, die ein typisches Zeichen von Superparamagnetismus ist. Probe p3 zeigt eine Aufspaltung der FC-ZFC-Kurven (Abb. 8.6(b)). Allerdings konvergieren die Kurven auch bei 400 K noch nicht (die höchste Temperatur, die mit dem SQUID erreicht werden konnte), was ein  $T_B > 400$  K impliziert. Das stimmt mit den Resultaten aus Abb. 8.7(b1) und Abb. 8.7(b2) überein, wo man Koerzivitäten von  $H_c \approx 42$  Oe bei 5 K und  $H_c \approx 69$  Oe bei 300 K findet. Das heisst, in Probe p3 liegen bei allen Temperaturen grössere Partikel unterhalb ihrer Blocking-Temperatur vor. Wie aus den TEM-Aufnahmen ersichtlich ist, liegt in dieser Probe eine weite Verteilung an Partikelgrössen vor. Die grösseren Partikel verhalten sich bereits unterhalb  $\sim 400$  K ferromagnetisch. Für Probe p5 ist die Aufspaltung der FC-ZFC-Kurven bei 220 K zu beobachten (Abb. 8.6(c)). Hier liegt eine begrenztere Grössenverteilung der Cluster vor, allerdings sind sie kleiner als in Probe p3 (wegen des kleineren  $T_B$ ). Das  $T_B$  von 220 K korreliert gut mit den Hysterekurven aus Abb. 8.7(c1), (c2). Bei 5 K ist noch eine Koerzivität von 198 Oe zu beobachten, bei 300 K allerdings ist  $H_c$  im Rahmen des Fehlerbalkens gleich Null, was ein  $T_B$  von 220 K unterstützt. Die Hystereskurven der hochimplantierten Probe p-hd zeigt sowohl bei 20 K ( $H_c = 408$  Oe) als auch bei 300 K ( $H_c = 236$  Oe) eine ausgeprägte Hysterese. In Verbindung mit den scharfen Röntgenreflexen (Abb. 8.3(c)) kann man davon ausgehen, dass hier keine Nanopartikel vorliegen, sondern bereits eine ausgedehnte, kohärente  $\text{Fe}_3\text{Si}$ -Phase. Die Schlussfolgerung ist, dass hier die Koerzivität von Domänenwandbewegung und Pinning herrührt, wohingegen  $H_c$  für Proben p3 und p5 bei tiefen Temperaturen durch die endliche Anisotropie der blockierten superparamagnetischen Partikel verursacht wird. Betrachtet man die Form der FC-ZFC-Kurven, so fällt auf, dass sie nach aussen gekrümmt sind und bei tiefen Temperaturen nicht sättigen (8.6(b),(c)). Das weicht vom gewöhnlichen Verhalten von superparamagnetischen Nanopartikeln ab [187]. Die Form der Magnetisierungskurven wird verständlich, wenn man neben dem  $\text{Fe}_3\text{Si}$ -Beitrag zur Magnetisierung noch einen zweiten Anteil berücksichtigt, der von der Austauschwechselwirkung zwischen den  $\text{Fe}_3\text{Si}$ -Clustern (und zwischen den substitutionellen Fe-Atomen auf Si-Plätzen) durch die Ladusträger der SiC-Matrix herrührt. DMS-Systeme weisen in der Regel keine mean-field typische Abhängigkeit der Magnetisierung auf [188, 189]. Der fehlende konvexe Teil bei Probe p3 kann daran liegen, dass  $T_c$  überhalb 400 K liegt. Die exakte Form der Magnetisierungskurve hängt von dem Verhältnis von Dichte der Löchern zur Dichte der lokalen magnetischen Momente ab, und ob die Ladungsträger nicht entartet (isolierende Systeme) oder entartet sind (metallische Systeme) [188, 189]. Um diese Aussagen treffen zu können, muss die elektrische

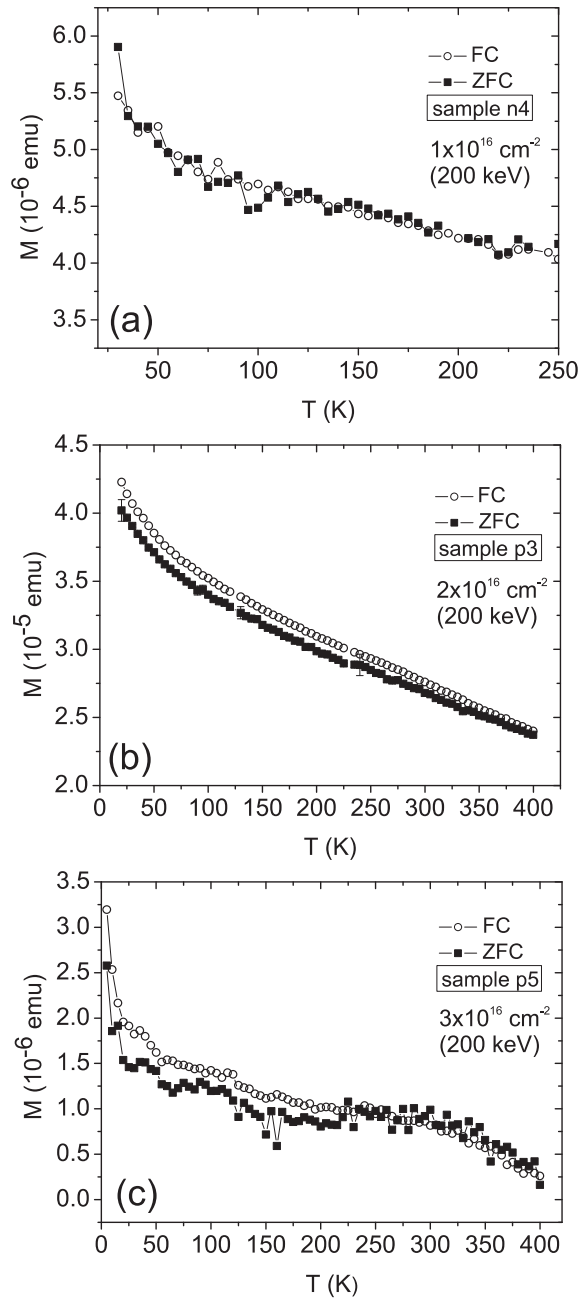
Leitfähigkeit der Proben bekannt sein. Sie konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht bestimmt werden.

## 8.7 $^{57}\text{Fe}$ -CEMS

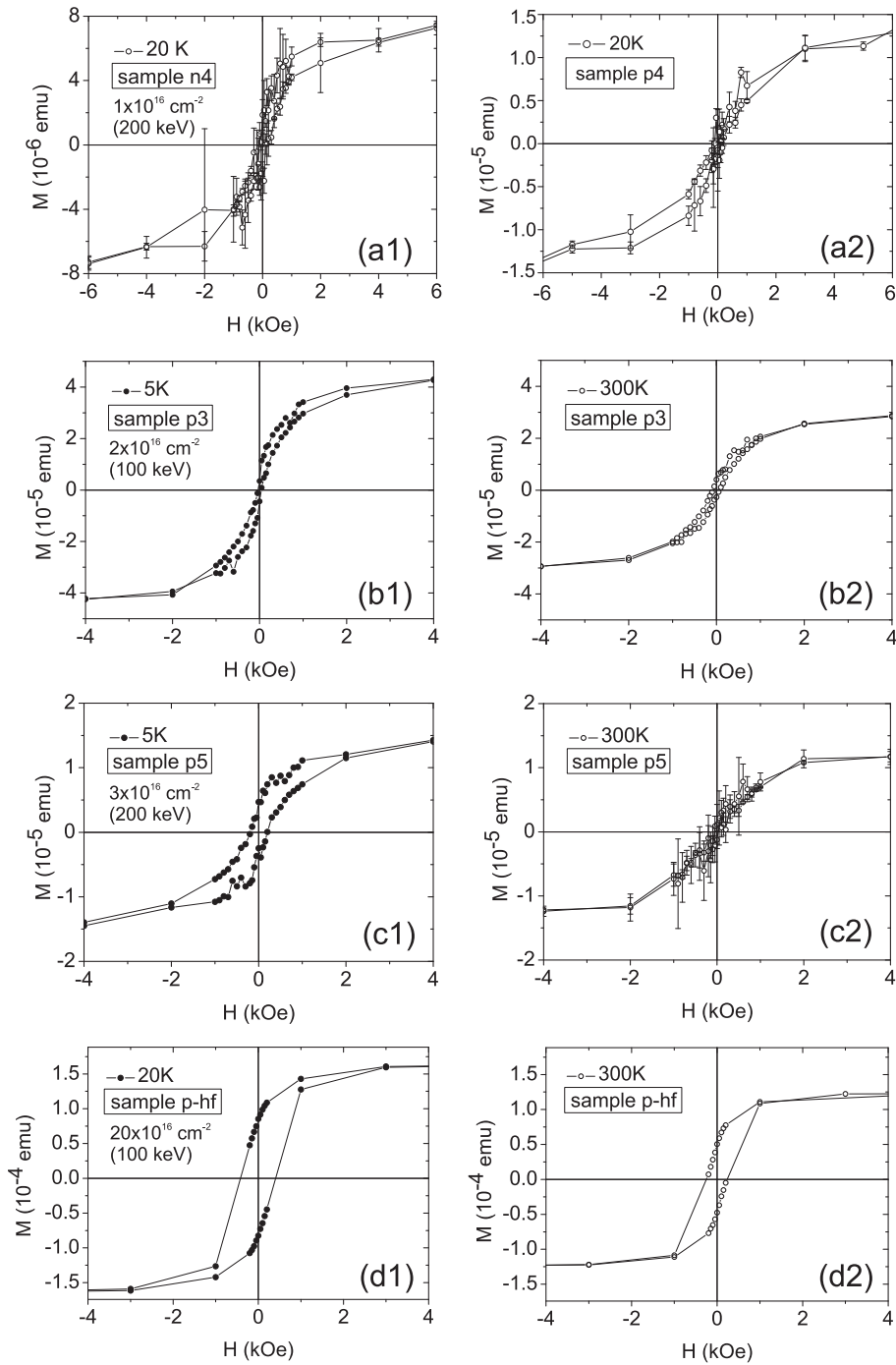
### 8.7.1 Implantationsdosis $\geq 2 \times 10^{16}$ Ionen $\text{cm}^{-2}$

CEM-Spektren der Proben p3 und p5 bei RT, vor und nach Wärmebehandlung (RTA), sind in Abb. 8.8 zu sehen (senkrechter  $\gamma$ -Einfall und ohne externes Magnetfeld). Abb. 8.9 zeigt die CEM-Spektren von Probe p4 bei 4.2 K. Die aus den Anpassungen erhaltenen spektralen Parameter sind in Tab. 8.2 aufgeführt. Da bei diesen Proben offensichtlich kein magnetisches Hyperfeinfeld auftrat, wurden die Spektren in Abb. 8.8 mit einer Verteilung  $P(QS)$  von Quadrupolaufspaltungen QS ( $= \Delta E_Q$ ) angepasst. Um eine gute Anpassung zu erhalten, wurde eine lineare Korrelation zwischen Quadrupolaufspaltung QS und Isomeriewerschiebung  $\delta$  angenommen, was oft der Fall ist bei ungeordneten Festkörpern (siehe z.B. [190]). Die Fitprozedur spiegelt die bereits diskutierte Beobachtung einer grössenverteilten Ansammlung von superparamagnetischen Partikeln wieder. Abhängig von der Grösse und Zusammensetzung eines Partikels erfährt das  $^{57}\text{Fe}$ -Atom in der äusseren Hülle des Teilchens eine unterschiedliche Symmetrie und Anzahl von Si-, C-, oder Fe-Nachbarn. Dies führt zu einer Verteilung von Quadrupolaufspaltungen und Isomeriewerschiebungen. Die Summe dieser Effekte führt zu einem asymmetrischen Dublett. Deshalb sind die erhaltenen Verteilungen  $P(QS)$  breit und reichen von  $0 \text{ mm s}^{-1}$  bis zu sehr hohen Werten von  $\sim 2.5 \text{ mm s}^{-1}$ . Dies lässt sich wiederum mit der strukturellen Inhomogenität, die bereits mit den TEM-Untersuchungen festgestellt wurde (Abb. 8.4 (a)) verstehen. Weiterhin führt das  $^{57}\text{Fe}$ -Konzentrationsprofil (Abb. 8.5 (a)) zu einer Verteilung von unterschiedlichen Umgebungen, auch in den Nanoclustern selbst. Das und die Grössenverteilung der Partikel trägt zur Breite in der Verteilung  $P(QS)$  bei. Unsere Verteilungen sehen ähnlich denen aus in den Arbeiten von McHargue et al. [191] und Horton et al. [192], obwohl deren Proben bei RT implantiert wurden. Unsere Proben wurden während der Implantation auf  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  gehalten. Weiterhin wurde in diesen Arbeiten auch keine RTA-Behandlung durchgeführt.

Aus Tab. 8.2 ist zu ersehen, dass die mittlere Isomeriewerschiebung  $\langle \delta \rangle$  bei RT positiv und relativ klein ist (ca.  $0.12\text{-}0.13 \text{ mm s}^{-1}$ ). Dieser Wert deutet auf das Vorhandensein metallischen Eisens im  $\text{Fe}^0$ -Zustand hin, sowie in der  $\text{Fe}_3\text{Si}$ -Phase [193]. Andererseits besitzen die Low-Spin-Valenzzustände von  $\text{Fe}^{II}$  ( $S = 0$ ) oder  $\text{Fe}^{III}$  ( $S = 1/2$ ) ähnlich kleine Isomeriewerschiebungen ( $S$



**Abb. 8.6:** Temperaturabhängigkeit der ZFC-(Zero-Field Cooled, gefüllte Quadrate) und FC-(Field-Cooled, Kreise) Magnetisierungskurven von Proben n4 (a), p3 (b) und p5 (c) nach RTA. Ein Feld von 2000 Oe wurde in der Probenebene für das Feldkühlen und für die Messung angelegt.

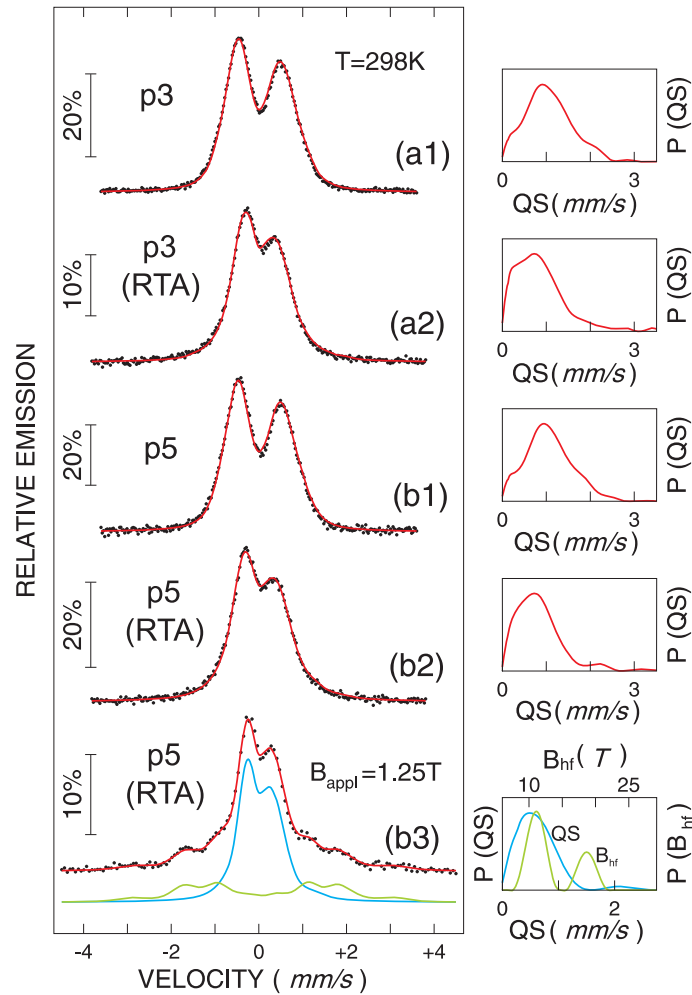


**Abb. 8.7:** Magnetische Hystereskurven bei tiefen Temperaturen ((a1), (a2), (b1), (c1), (d1)) und  $300 \text{ K}$  ((b2), (c2), (d2)) für Proben n4, p4, p3, p5 und p-hf. Alle Messungen fanden nach RTA statt.

ist das Gesamtspinmoment des Fe-Atoms) [194]. Die mittlere Quadrupolaufspaltung  $\langle QS \rangle = 1.0 - 1.2 \text{ mm s}^{-1}$  zeigt nahezu keine Temperaturabhängigkeit (siehe Tab. 8.2), was typisch ist für metallisches  $\text{Fe}^0$  oder Low-Spin  $\text{Fe}^{II}$ . Das  $\text{Fe}^{II}$  in der  $t_{2g}^6$ -Konfiguration besitzt keinen intrinsischen Valenzbeitrag zum elektrischen Feldgradienten (EFG) und zeigt eine nahezu temperaturunabhängige Quadrupolaufspaltung, die nur vom Gitterbeitrag des EFG herrührt. Die  $t_{2g}^5$  Konfiguration des  $\text{Fe}^{III}$  Low-Spin Zustands hingegen weist eine thermische Besetzung von nahe beieinander liegenden, angeregten elektronischen Zuständen auf, wenn die Umgebung von einer kubischen Symmetrie abweicht (Gitterverzerrung). Demzufolge tritt eine starke Temperaturabhängigkeit der Quadrupolaufspaltung auf [194]. Implantation mit höheren Dosen oder Wärmebehandlung führt zu einer Reduktion der Quadrupolaufspaltung (Abb. 8.8(a2),(b2) und Tab. 8.2). Die Isomerieverschiebungen sind jedoch keiner Änderung unterworfen. Da heisst, dass der Ladungszustand der  $^{57}\text{Fe}$ -Atome unverändert bleibt, aber die Symmetrie der Kristallstruktur zunimmt. Man kann somit nahezu sicher von einem metallischen  $\text{Fe}^0$ -Zustand der  $^{57}\text{Fe}$ -Atome ausgehen.

Die Asymmetrie in den Quadrupoldubletts kann möglicherweise von einer kristallographischen Textur herrühren, die eine Vorzugsrichtung der Hauptkomponente  $V_{zz}$  des elektrischen Feldgradienten erzeugt. Um dies zu überprüfen, führten wir winkelabhängige CEMS-Experimente bei RT für Probe p5 (nach RTA) durch (nicht gezeigt). Es wurden zwei breite Lorentzlinien für die Fitprozedur verwendet. Man beobachtete keine Veränderung im Verhältnis der linken und rechten Linienintensität für verschiedene Einstrahlwinkel des  $\gamma$ -Strahls relativ zur Probenebene (es wurde unter  $90^\circ$ ,  $70^\circ$ ,  $50^\circ$  und  $30^\circ$  gemessen). Ein Textureffekt kann somit ausgeschlossen werden. Die  $V_{zz}$ -Richtungen sind also statistisch zufällig verteilt. Da man für Probe p5 eine Blocking-Temperatur  $T_B$  von 220 K gefunden hat (Abb. 8.6(c)), stammt das Dublett bei RT von  $^{57}\text{Fe}$ -Atomen in den superparamagnetischen  $\text{Fe}_3\text{Si}$ -Nanoclustern, die verschiedene Umgebungen besitzen und evtl. ein verzerrtes Gitter spüren (z.B. an der Oberfläche der Partikel). Die Breite der Verteilung weist auf eine grosse Variation der Umgebungen hin. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass auch kleine bcc-Fe-Partikel vorhanden sind. Die Rotation der Probe ändert das Linienverhältnis der Verteilung  $P(QS)$  nicht, weil diese bei der Drehung effektiv gleich bleibt.

Ein direkter Beweis des Superparamagnetismus in Probe p5 bei RT wird in Abb. 8.8(b3) gezeigt. Sie zeigt das CEM-Spektrum von Probe p5 bei RT nach RTA in einem externen Feld von 1.25 T. Dieses Spektrum wurde mit zwei Anteilen angepasst. Mit einer Quadrupolverteilung  $P(QS)$  und einer magnetischen Hyperfeinfeldverteilung  $P(B_{hf})$  für die Ausläufer bei höheren Geschwindigkeiten. Da die Maxima dieser  $P(B_{hf})$ -Verteilung bei 10.8 bzw.



**Abb. 8.8:** CEM-Spektren bei RT von Proben p3 ( $2 \times 10^{16}$  Ionen  $\text{cm}^{-2}$ ) und p5 ( $3 \times 10^{16}$  Ionen  $\text{cm}^{-2}$ ). (a1),(b1) nach Implantation, (a2)(b2) nach RTA, (b3) nach RTA in einem externen Feld von 1.25 T. Die Spektren wurden mit einer Verteilung von Quadrupoldoublets  $P(QS)$  angepasst; für (b3) wurde zusätzlich eine magnetische Verteilung  $P(B_{\text{hf}})$  benutzt.

	p1	p2	p3	p4	p5
T=RT, nach Implantation					
$\langle\delta\rangle(\text{mm s}^{-1})$	0.12(3)	0.12(4)	0.13(3)	0.12(3)	0.13(3)
$\langle QS\rangle(\text{mm s}^{-1})$	1.25(3)	1.18(4)	1.06(2)	1.23(3)	1.07(3)
T=4.2 K, nach Implantation					
$\langle\delta\rangle(\text{mm s}^{-1})$	-	-	0.23(4)	0.21(2)	0.24(3)
$\langle QS\rangle(\text{mm s}^{-1})$	-	-	1.11(4)	1.23(4)	1.12(3)
T=RT, nach RTA					
$\langle\delta\rangle(\text{mm s}^{-1})$	0.13(6)	0.14(5)	0.15(4)	0.15(7)	0.15(5)
$\langle QS\rangle(\text{mm s}^{-1})$	1.13(4)	0.93(4)	0.88(3)	1.01(1)	0.85(4)
T=4.2 K, nach RTA					
$\langle\delta\rangle(\text{mm s}^{-1})$	-	-	-	0.25(3)	-
$\langle QS\rangle(\text{mm s}^{-1})$	-	-	-	1.12(1)	-

**Tab. 8.2:** Mössbauer-Parameter bei RT und 4.2 K für Proben p1, p2, p3, p4 und p5. Die Spektren wurden mit einer Verteilung von Quadrupoldoublets  $P(QS)$  angepasst. Für Proben p3 und p5 bei 4.2 K, bei denen auch eine magnetische Verteilung auftrat, beziehen sich die Angaben in dieser Tabelle lediglich auf den Quadrupolananteil.  $\langle\delta\rangle$  = mittlere Isomeriewerschiebung, relativ zu  $\alpha\text{-Fe}$  bei RT,  $\langle QS\rangle$  = mittlere Quadrupolaufspaltung, RTA = Rapid Thermal Annealing.

18.8 T liegen, also bei  $B_{hf}$ -Werten, die sehr viel grösser sind als das externe Feld von 1.25 T, ist hiermit gezeigt, dass sich 30 % (erhalten aus der relativen spektralen Fläche von  $P(B_{hf})$ ) der  $^{57}\text{Fe}$ -Atome in superparamagnetischen Partikeln aufhalten, deren Relaxation durch das angelegte Feld geblockt wird. Die anderen 70 % der  $^{57}\text{Fe}$ -Atome befinden sich in derart kleinen Partikeln, dass die Fluktuation ihrer Magnetisierung immer noch zu schnell ist, als dass man sie im Rahmen des Zeitfensters der Mössbaueremethode als Hyperfeinfeld beobachten könnte. Das externe Feld von 1.25 T ist für diese sehr kleinen Partikel zu gering, um die Blocking-Temperatur unter RT abzusenken. Ohne externes Feld ist die gesamte Probe bei RT im superparamagnetischen Zustand, in Übereinstimmung mit dem SQUID-Resultat, welches  $T_B = 220$  K lieferte.

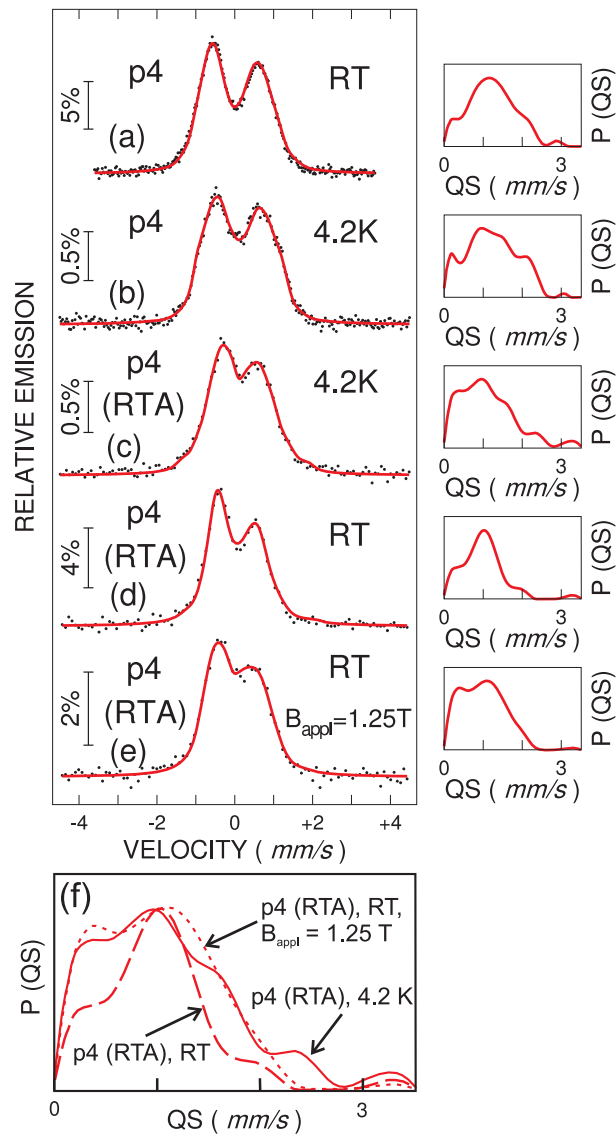
### 8.7.2 Implantationsdosis $1 \times 10^{16}$ Ionen $\text{cm}^{-2}$

Für Proben n4 und p4 wurden mit XRD keine  $\text{Fe}_3\text{Si}$ -Nanopartikel als Sekundärphasen entdeckt (Abb. 8.3(a),(b)). Die Hysteresekurven von Proben



n4 und p4 bei 20 K sehen zudem sehr ähnlich aus (Abb. 8.7(a1),(a2)). Man muss beachten, dass beide Proben die gleiche Dosis von  $1 \times 10^{16}$  Ionen  $\text{cm}^{-2}$  erhielten (bei 200 keV Ionenenergie). Beide Proben sind den SQUID-Messungen zufolge bei 20 K nicht ferromagnetisch, sondern superparamagnetisch. CEM-Spektren im Nullfeld von Probe p4 bei RT und 4.2 K (sowohl nach Implantation, als auch nach RTA) weisen offensichtliche kein magnetisches Hyperfeinfeld auf, auch nicht bei 4.2 K (Abb. 8.9(b),(c)). Jedoch zeigen sie eine auffällige Verbreiterung der Quadrupolverteilung  $P(QS)$ . Weiterhin erzeugt das Anlegen eines externen Feldes keine sichtbar grosse magnetische Aufspaltung bei RT (Abb. 8.9(e)), wie z.B. bei Probe p5 (Abb. 8.8(b3)).

Dies zeigt, dass Probe p4 (nach RTA) bei RT paramagnetisch zu sein scheint. Anders jedoch bei 4.2 K. Die Verteilung bei 4.2 K weist in der Quadrupolverteilung Merkmale auf (Schultern) (Abb. 8.9(b),(c); rechte Seite), die bei RT fehlen (Abb. 8.9(a),(d)) und für Proben p3 und p5 nicht auftreten (Abb. 8.8). Bei Probe p4 gibt es zudem beim Abkühlen auf 4.2 K eine Vergrößerung der mittleren Quadrupolaufspaltung  $\langle QS \rangle$  um  $0.11 \text{ mm s}^{-1}$  (Tab. 8.2), was bei den anderen Proben auch nicht auftritt. Beide Beobachtungen können ein Anzeichen für ein kleines magnetisches Hyperfeinfeld in Probe p4 sein, dass sich aufgrund magnetischer Ordnung bei 4.2 K ausbildet. In Abb. 8.9(f) vergleichen wir die Quadrupolverteilungen  $P(QS)$  von Probe p4 (nach RTA) bei RT, 4.2 K und bei RT in einem externen Magnetfeld. Im Vergleich zu  $P(QS)$  bei RT treten bei 4.2 K Anteile bei kleinen und hohen Feldern auf. Das zeigt sich auch in ansteigender Breite der Verteilung von  $\Delta QS = 0.84 \text{ mm s}^{-1}$  auf  $\Delta QS = 1.65 \text{ mm s}^{-1}$  bei 4.2 K (FWHM, Full Width at Half Maximum). Während der Anstieg bei hohen  $QS$ -Werten durch die gewöhnliche Erhöhung der Quadrupolaufspaltung beim Abkühlen ( $T^{3/2}$ -Gesetz) erklärt werden kann (obwohl klein bei  $\text{Fe}^0$  und low-spin  $\text{Fe}^{II}$ , siehe oben), ist diese Erklärung für den Anteil bei  $\sim 0 \text{ mm s}^{-1}$  nicht möglich. Es würde bedeuten, dass es einige Fe-Atome gibt, für die die Quadrupolaufspaltung bei abnehmender Temperatur kleiner wird, was physikalisch nicht sinnvoll ist. Demzufolge muss ein anderer Mechanismus für das gleichzeitige Auftreten dieser Veränderungen von  $P(QS)$  beim Abkühlen verantwortlich sein. Die einzige Erklärung ist das Auftreten eines schwachen magnetischen Hyperfeinfelds, das zu klein ist, um es als Sextett aufzulösen. Es liegt also eine starke Quadrupolwechselwirkung vor (Dublett), die durch ein schwaches Magnetfeld gestört wird (Verbreiterung des Dubletts). Dieser Effekt ist von der Literatur her bekannt [195]. Vergleicht man die Verteilungen  $P(QS)$  für Probe p4 bei 4.2 K und bei RT im externen Feld von 1.25 T sieht man, dass sie sich sehr ähnlich sehen (Abb. 8.9(f)). Insbesondere ihre Breiten von  $\Delta QS = 1.65 \text{ mm s}^{-1}$  sind nahezu gleich, ausser bei hohen  $QS$ -Werten, wo bei 4.2 K zusätzliche schwache Oszillationen auftreten. Das heisst, dass



**Abb. 8.9:** CEM-Spektren von Probe p4 gemessen bei 4.2 K und RT. (a) nach Implantation,  $T=RT$ . (b) Nach Implantation,  $T=4.2\text{ K}$ . (c) nach RTA,  $T=4.2\text{ K}$ . (d) nach RTA,  $T=RT$ . (e) nach RTA,  $T=RT$ , im externen Feld von 1.25 T. Die Spektren wurden mit einer Verteilung von Quadrupolaufspaltungen  $P(QS)$  angepasst. (f) Vergleich von  $P(QS)$  für Probe p4 (nach RTA) bei RT im Nullfeld (lang gestrichelte Kurve), bei RT mit einem externen Feld von 1.25 T (kurz gestrichelte Kurve), und bei 4.2 K im Nullfeld (durchgezogene Kurve).

das magnetische Hyperfeinfeld  $B_{hf}$  der Probe p4 bei 4.2 K von der gleichen Grössenordnung ist wie das externe Feld (1.25 T). Die Kleinheit des Feldes  $B_{hf}$  kann an einem sehr kleinen Fe-Moment liegen und/oder an einer niedrigen magnetischen Ordnungstemperatur. Die SQUID-Magnetisierungskurve bei 20 K deutet auf eine Ordnungstemperatur um 20 - 30 K hin. Interessant ist, dass in dieser Probe p4 mittels XRD keine sekundären Phasen entdeckt wurden, sowohl vor als auch nach RTA (Abb. 8.3(a),(b)). Das liefert einen starken Hinweis darauf, dass Probe p4 (RTA) ein echter verdünnter Halbleiter (DMS) ist, der jedoch eine niedrige Ordnungstemperatur (bei ca. 20-30 K) und ein kleines Hyperfeinfeld ( $\sim 1$  T) bei 4.2 K aufweist, entsprechend einem kleinen magnetischen Fe-Moment. In ähnlicher Weise kann man die Verbreiterung von  $\Delta QS = 0.6\text{mm s}^{-1}$  direkt nach der Implantation und nach Abkühlen auf 4.2 K (Abb. 8.9(a),(b)) als Indiz für ein kleines magnetisches Hyperfeinfeld (der Grössenordnung  $\sim 1-1.5$  T) interpretieren, das durch die magnetische Ordnung bei 4.2 K hervorgerufen wird. Aufgrund der Komplexität von gemischten Hyperfeinwechselwirkungen (elektrisch und magnetisch) ist es schwierig, durch eine Simulation von CEM-Spektren definierte Mössbauerparameter zu erhalten, da es keine eindeutigen Lösungen für alle Hyperfeinparameter gibt [195].

### 8.7.3 Nachweis von $\text{Fe}_3\text{Si}$ -Ausscheidungen mittels CEMS

Das RT-CEM-Spektrum von Probe p-hd und die 4.2-K-CEM-Spektren von Proben p3 (RTA) und p5 (RTA) sind in Abb. 8.10 gezeigt. Alle Spektren weisen zwei Anteile auf: Eine magnetische Verteilung und ein zentrales nichtmagnetisches Dublett. Die Spektren wurden daher mit einem asymmetrischen paramagnetischen Dublett (Dbl) und neun lorentzförmigen Sextetts (D0, D, A1-A7) angepasst. Ausgehend vom XRD-Nachweis der  $\text{Fe}_3\text{Si}$ -Sekundärphase (Abb. 8.3) wurden die Sextetts  $^{57}\text{Fe}$ -Atomen zugewiesen, die sich auf verschiedenen Untergittern der metallischen  $\text{Fe}_3\text{Si}$ -Phase befinden, mit einer unterschiedlichen Anzahl an nächsten Nachbarn von Silizium und Eisen. Das Sextett D0 allerdings (mit einer kleinen relativen spektralen Fläche von 0 - 6 %) könnte auch  $\alpha\text{-Fe}$  zugewiesen werden. Im XRD-Diagramm liegt der  $\alpha\text{Fe}(110)$ -Reflex nahezu an der gleichen Position wie der  $\text{Fe}_3\text{Si}(220)$ -Reflex. Die Fits wurden derart ausgeführt, dass die aus der Literatur bekannten Hyperfeinparameter der  $\text{Fe}_3\text{Si}$ -Phase berücksichtigt wurden. Dieses Verfahren führte zu keinen Widersprüchen in der Auswertung aller Spektren und konnte konsistent angewendet werden.

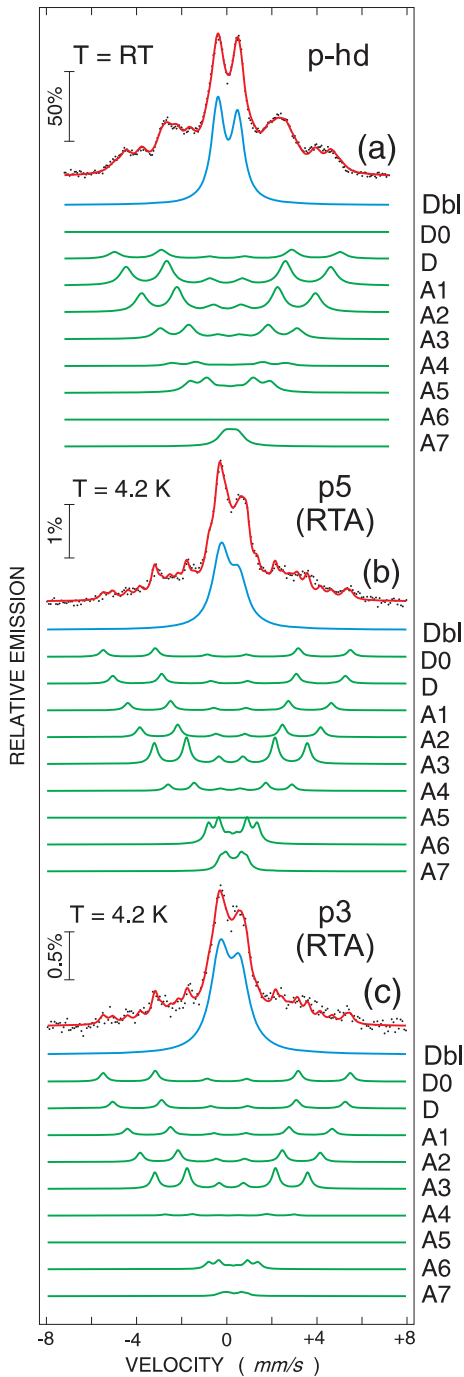
Zwischen einem Siliziumgehalt von 12.5 und 31 at.% kann in Fe-Si-Legierungen die geordnete  $\text{D0}_3$ -Struktur auftreten [129, 196]. In der perfekt geordneten  $\text{D0}_3$ -Struktur gibt es hier nur zwei inäquivalente Eisenplätze: Die Ecken des

kubischen Gitters werden als A-Platz und die raumzentrierten Plätze werden als D-Platz bezeichnet. Eine Hälfte der D-Plätze ist mit Fe-Atomen, die andere Hälfte ist mit Si-Atomen besetzt. Ein Fe-Atom auf dem D-Platz hat acht nächste Fe-Nachbarn und sechs übernächste Si-Nachbarn. Ein Fe-Atom auf dem A-Platz hat vier nächste Fe- und vier nächste Si-Nachbarn sowie sechs übernächste Fe-Nachbarn. Die Mössbauerspektren der idealen  $\text{D0}_3$ -Struktur bei RT weisen zwei überlagerte Sextetts mit einem Hyperfeinfeld von  $B_{hf} = 20.0$  T für den A-Platz und  $B_{hf} = 30.9$  T für den D-Platz auf [193]. Die lokalen magnetischen Momente der Fe-Atome auf den A- und D-Plätzen sind  $1.07\mu_B$  und  $2.23\mu_B$  [197].

In der folgenden Diskussion wird eine spezielle Notation für die Gitterplätze benutzt [196]:  $A_n$  ( $n = 1, 2, \dots, 7$ ) bezeichnet Fe-Atome auf dem A-Platz mit  $n$  Si-Atomen als nächsten Nachbarn, D0 bezeichnet Fe-Atome auf dem D-Platz mit null Si-Atomen als nächste Nachbarn und null Si-Atome als übernächste Nachbarn. Bei D ist der einzige Unterschied zu D0, dass die übernächsten Nachbarn 1 - 6 Si-Atome sein können. Da die Hyperfeinfelder sich hier nur in geringem Masse ändern, fasst man diese sechs Konfigurationen zu einer einzigen zusammen. Dies ergibt insgesamt neun verschiedene Sextetts. Die CEM-Spektren in Abb. 8.10 wurden mit diesem Modell angepasst. Es wurden alle Sextetts (D0, D, A1-A7) benötigt, um eine zufriedenstellende Anpassung an die Daten zu erhalten, mit der Ausnahme von D0 und A6 bei Probe p-hd (Abb. 8.10(a)) und A5 für Proben p5 und p3 bei 4.2 K (Abb. 8.10(b),(c)). Zusätzlich zu diesen Sextetts mussten zwei breite lorentzförmige Linien für das zentrale asymmetrische Quadrupoldublett angepasst werden (Dbl). Die spektralen Parameter aller Komponenten sind in Tab. 8.3 angegeben. Es ist schwierig eine eindeutige Anpassung für den zentralen Teil der Spektren zu erhalten, da der Flächenbeitrag des Dubletts Dbl nicht bekannt ist und die Sextetts mit den kleineren Hyperfeinfeldern (z.B. A6 und A7) mit dem Dublett überlagert sind. Jedoch ist es folgerichtig, dass die relative Fläche des Dubletts in Richtung von p3 nach p5 nach p-hd abnimmt, da in dieser Reihenfolge auch die  $^{57}\text{Fe}$ -Dosis zunimmt und ein höherer Anteil an  $\text{Fe}_3\text{Si}$ -Sekundärphase zu erwarten ist. Es kann eine binomiale Verteilung benutzt werden, um die Wahrscheinlichkeiten für eine bestimmte Fe-Umgebung zu berechnen (abhängig vom Si-Gehalt). Der Vergleich der Berechnungen mit unseren Daten zeigte keine konsistente Übereinstimmung mit den relativen spektralen Flächen der Sextetts für einen bestimmten Si-Gehalt. Andererseits ist dies nicht verwunderlich, da die  $^{57}\text{Fe}$ -Konzentration aufgrund der Implantation inhomogen über eine bestimmte Tiefe verteilt ist. Da man aber nahezu alle Sextetts für eine gute Anpassung benötigte, kann man davon ausgehen, dass man eine ungeordnete B2-Phase des  $\text{Fe}_3\text{Si}$  vorliegen hat. Es ist charakteristisch für diese Phase, dass alle Sextetts auftreten, unabhängig

---

vom Si-Gehalt. Für eine geordnete  $\text{D0}_3$ -Phase würden bei einem Si-Gehalt von weniger als 25 at.% die Sextetts A5-A8 fehlen. Umgekehrt würden für mehr als 25 at.% Si die Sextetts A0-A3 fehlen.



**Abb. 8.10:** CEM-Spektren der Proben, die ein magnetisches Hyperfeinfeld (Zeeman-Aufspaltung) aufweisen, nämlich Probe p-hd bei RT (a) und Proben p5 und p3 (beide nach RTA) bei 4.2 K (b) bzw. (c). Den gemessenen Spektren wurden jeweils zehn Unterspektren angepasst: Ein zentrales asymmetrisches Quadrupoldublett (Dbl) für die nichtmagnetische Phase, und neun Sextetts (D0, D, A1-A7) für die atomar ungeordnete ferromagnetische  $\text{Fe}_3\text{Si}$ -Phase (Sekundärphase).

Unterspektrum	$\delta$ (mm s $^{-1}$ )	QS (mm s $^{-1}$ )	$B_{hf}$ (T)	$\Gamma$ (mm s $^{-1}$ )	Fläche (%)
p-hd, nach Implantation, T=RT					
Dbl	0.16(1)	0.89(7)	-	0.67(2)	33(4)
D0	0.01	-	33.0	0.65(1)	0.0
D	0.11	-	31.0	0.65(1)	6.3(5)
A1	0.13	-	28.17(6)	0.65(1)	16.9(4)
A2	0.16	-	23.92(5)	0.65(1)	17.2(2)
A3	0.19	-	18.8(1)	0.65(1)	9.6(7)
A4	0.22	-	15.7(6)	0.65(1)	2.7(7)
A5	0.25	-	11.0(1)	0.65(1)	9.1(4)
A6	0.28	-	6.6(9)	0.65(1)	0(1)
A7	0.31	-	2(1)	0.65(1)	5(3)
p5, nach RTA, T=4.2 K					
Dbl	0.25(3)	0.79(3)	-	0.89(3)	40(4)
D0	0.11	-	34.0	0.36	4.6(6)
D	0.21	-	32.0	0.36	5.3(6)
A1	0.24	-	28(1)	0.36	5.1(6)
A2	0.26	-	24.9(1)	0.36	6.8(5)
A3	0.31	-	21.03(6)	0.36	14.1(6)
A4	0.34	-	17.0(2)	0.36	4.3(6)
A5	0.36	-	13.0	0.36	0.0
A6	0.39	-	6.7(1)	0.36	12.5
A7	0.41	-	3.6(2)	0.36	7(3)
p3, nach RTA, T=4.2 K					
Dbl	0.25	0.86(2)	-	0.99(4)	62(3)
D0	0.11	-	34.0	0.36	6(1)
D	0.21	-	32.0	0.36	4(1)
A1	0.24	-	28.2(2)	0.36	4(1)
A2	0.26	-	24.8(2)	0.36	6(1)
A3	0.31	-	21.0(1)	0.36	11(1)
A4	0.34	-	18(1)	0.36	1(1)
A5	0.36	-	13.2	0.36	0.0
A6	0.39	-	6.8	0.36	4.2
A7	0.41	-	3.6	0.36	1(2)

**Tab. 8.3:** Mössbauer-Parameter für Probe p-hd bei RT und Probe p3 (RTA) und p5 (RTA) bei 4.2 K. Die Parameter wurden für jede Probe aus Abb. 8.10 durch einen Fit mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate von zehn Unterspektren erhalten.  $\delta$  = Isomeriever-schiebung rel. zu  $\alpha$ -Fe bei RT, QS = Quadrupolaufspaltung des Dubletts ( $\Delta E_Q$ ),  $B_{hf}$  = magnetisches Hyperfeinfeld,  $\Gamma$  = volle Li-nienbreite auf halber Höhe (FWHM), Fläche = relative spektrale Fläche (rel. Intensität).

## 8.8 Zusammenfassung

In diesem Kapitel werden Resultate an (hauptsächlich p-dotiertem) 6H-SiC (0001), das mit verschiedenen  $^{57}\text{Fe}$ -Dosen bei 100 und 200 keV implantiert wurde vorgestellt. RTA erzeugt eine Verschiebung der  $^{57}\text{Fe}$ -Konzentrationsprofile zur Probenoberfläche, was mit dem Kick-Out-Mechanismus erklärt werden kann, der ursprünglich für B in Si und SiC vorgeschlagen worden war. CEM-Spektren der implantierten Proben bei RT und 4.2 K weisen asymmetrische Quadrupoldoublets auf, die typische Werte der Isomerieverschiebung für metallisches  $\text{Fe}^0$  oder (weniger wahrscheinlich) den Low-Spin-Zustand von  $\text{Fe}^{II}$  besitzen. Die mit der höchsten Dosis implantierte Probe ( $2 \times 10^{17}$  Ionen  $\text{cm}^{-2}$ , 100 keV) zeigt (auch bei RT) ein magnetisches Hyperfeinfeld, welches typisch für die ungeordnete  $\text{Fe}_3\text{Si}$ -Phase ist. Für Dosen  $\geq 2 \times 10^{16}$  Ionen  $\text{cm}^{-2}$  und nach RTA findet man mit Hilfe von XRD und TEM  $\text{Fe}_3\text{Si}$ -Nanocluster mit einer breiten Verteilung der Partikelgrößen, wobei die grössten Teilchen  $\sim 5$  nm Durchmesser besitzen und epitaktisch in die SiC-Matrix eingebettet sind. Neben  $\text{Fe}_3\text{Si}$  (und möglicherweise einem geringen Anteil metallischen Eisens) sind keine zusätzlichen Phasen entdeckt worden (z.B. keine Fe-Karbide oder ternäre Phasen). Superparamagnetische Blocking-Temperaturen wurden mit FC-ZFC-Magnetisierungskurven bestimmt und durch Hysterese-Messungen bestätigt. Das höchste  $T_B$  von 400 K wird bei Proben mit der grössten Variation in den Partikelgrößen gefunden, entsprechend einer Dosis von  $2 \times 10^{17}$  Ionen  $\text{cm}^{-2}$ . Für höhere Dosen wird  $T_B$  kleiner (z.B. 220 K bei  $3 \times 10^{16}$  Ionen  $\text{cm}^{-2}$ ), und die Grössenverteilung der Partikel wird gleichförmiger. Die Probe mit der höchsten Dosis ( $2 \times 10^{17}$  Ionen  $\text{cm}^{-2}$ ) wird als ferromagnetisch im eigentlichen Sinne aufgefasst, mit einer ferromagnetischen  $\text{Fe}_3\text{Si}$ -Phase. Diese Beobachtung wird durch die Magnetisierungskurven unterstützt, die keine typische sigmoidale Form aufweisen, wie es für Superparamagnetismus typisch ist. Die Tieftemperatur-CEM-Spektren der wärmebehandelten Proben (RTA) mit den  $\text{Fe}_3\text{Si}$ -Nanopartikeln zeigen, dass die ungeordnete B2-Phase des  $\text{Fe}_3\text{Si}$  (und unter Umständen einen kleinen Anteil von  $\alpha\text{Fe}$ ) in diesen Partikeln als Sekundärphase vorliegt. Für die kleinsten Dosen ( $1 \times 10^{16}$  Ionen  $\text{cm}^{-2}$ ) geben die CEM-Spektren bei 4.2 K starke Hinweise für die Anwesenheit eines kleinen magnetischen Hyperfeinfeldes der Grössenordnung von 1-1.5 T aufgrund magnetischer Ordnung. Für diese Probe war  $T_B$ , wenn überhaupt vorhanden, kleiner als  $\sim 20$  K. Es muss betont werden, dass in dieser Probe keine  $\text{Fe}_3\text{Si}$ - oder ander Ausscheidungen gefunden wurden. Aufgrund dieser Ergebnisse liegt die Grenze bei einer maximalen Fe-Konzentration von 1 - 3 at.%, um die Segregation von Sekundärphasen zu verhindern und so ein DMS-System in SiC:Fe zu erzeugen. Weiterhin könnte es vorteilhaft sein, alternative Wärmebehandlungen durchzuführen, um dies zu erreichen.



# Danksagungen

Ich bedanke mich hiermit bei allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, auch wenn sie nicht auf dieser Seite aufgeführt sein sollten.

- Herrn Prof. Dr. W. Keune danke ich, dass er es mir ermöglicht hat diese Arbeit in seinem Labor fertigzustellen und für seine stets freundliche Unterstützung während dieser Zeit.
- Bei Herrn Prof. Dr. H. Wende bedanke ich mich für seine Hilfe und sein Engagement, was mir in der Schlussphase meiner Arbeit wesentlich geholfen hat.
- Herrn Dr. V. Kuncser danke ich zunächst für seine wertvolle Unterstützung bei meiner Arbeit über Exchange Bias. Auch in vielen anderen Belangen war er mir stets ein Vorbild.
- Mein Dank gilt ebenso den ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Keune und den derzeitigen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Wende, ohne die vieles weniger erfreulich gewesen wäre.
- Für die vielen SQUID-Messungen, die freundlicherweise in der Arbeitsgruppe von Herrn Kleemann durchgeführt wurden, will ich mich herzlich bei P. Borisov, Dr. S. Bedanta und Dr. X. Chen bedanken.
- Ebenso danke ich G. Talut für seine SQUID-Messungen und die Hilfe bei Fragestellungen zur Ionenimplantation.
- Herrn Dr. H. Reuther danke ich für die langjährige Zusammenarbeit und die unzähligen Ionenimplantationen und Sputter-Auger-Messungen, die er für mich während dieser Zeit stets durchgeführt hat.
- Letztendlich möchte ich mich bei meinen Eltern und meinem Bruder bedanken, die mich immer auf ihre Weise unterstützt haben und ohne die das Gelingen dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

## Eigene Veröffentlichungen

- V. Kuncser, M. Doi, B. Sahoo, F. Stromberg and W. Keune (2003). Preparation and structural investigation of epitaxially grown antiferromagnetic  $\text{FeSn}_2(001)$  thin films on  $\text{InSb}(001)$ . *J. Appl. Phys.*, **94**, 3573
- F. Stromberg, V. E. Kuncser, K. Westerholt and W. Keune (2004). Interfacial spin structure in epitaxial  $\text{Fe}/\text{FeSn}_2$  bilayers with exchange bias. *phys. stat. sol. (c)*, **12**, 3754
- F. Stromberg, W. Keune, V. E. Kuncser and K. Westerholt (2005). Fe-coverage-induced out-of-plane spin components of the antiferromagnetic spin structure in exchange-biased  $\text{Fe}/\text{FeSn}_2$  bilayers. *Phys. Rev. B*, **72**, 064440
- V. E. Kuncser, F. Stromberg, M. Acet and W. Keune (2005). Mössbauer effect study of correlation between structure and exchange-bias effect in ferromagnetic  $\text{Fe}/$ antiferromagnetic  $\text{FeSn}_2$  bilayers. *J. Appl. Phys.*, **97**, 063513
- V. Kuncser, I. Mustata, C. P. Lungu, A. M. Lungu, V. Zaroschi, W. Keune, B. Sahoo, F. Stromberg, M. Walterfang, L. Ion and G. Filoti (2005). Fe-Cu granular films with giant magnetoresistance by thermionic vacuum arc method: Preparation and structural characterization. *Surface and Coatings Technology*, **200**, 980
- V. Kuncser, W. Keune, F. Stromberg, G. Schinteie and G. Filoti (2006). Spin configurations in exchange coupled magnetic phases studied by Mössbauer spectroscopy. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, **8**, 514
- F. Stromberg, W. Keune, X. Chen, S. Bedanta, H. Reuther and A. Mücklich (2006). The origin of ferromagnetism in  $^{57}\text{Fe}$  ion-implanted semiconducting 6H-polytype silicon carbide. *J. Phys.: Condens. Matter*, **18**, 9881
- N. Hayashi, T. Toriyama, T. Yamashiro, I. Sakamoto, F. Stromberg and W. Keune (2007). Tunneling-type magnetoresistance characteristics of nanosized Fe-Co granules in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  synthesized by ion implantation. *J. Appl. Phys.*, **101**, 104304

- 
- S. Bedanta, T. Eimüller, W. Kleemann, J. Rhensius, F. Stromberg, E. Amaladass, S. Cardoso and P. P. Freitas (2007). Overcoming the Dipolar Disorder in Dense CoFe Nanoparticle Ensembles: Superferromagnetism. *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 176601
  - S. Bedanta, O. Petravic, F. Stromberg, W. Kleemann, S. Cardoso and P. P. Freitas (2008). Transition from Non-Percolated Superferromagnetism to Percolated Ferromagnetism in Granular Metal-Insulator Multilayers. *Proceedings of the International Workshop on Mesoscopic, Nanoscopic and Macroscopic Materials (IWMNMM-2008)*, **1063**, 119
  - F. Stromberg, S. Bedanta, C. Antoniak, W. Keune and H. Wende (2008). FeSi diffusion barriers in Fe/FeSi/Si/FeSi/Fe multilayers and oscillatory antiferromagnetic exchange coupling. *J. Phys.: Condens. Matter*, **20**, 425205
  - F. Stromberg, W. Keune, V. Kuncser and K. Westerholt (2008). Correlation between Exchange-Bias Field and Magnetic Defects in the Antiferromagnetic FeSn<sub>2</sub> Layer of Fe/FeSn<sub>2</sub>. **eingereicht bei Phys. Rev. B**
  - E. Schuster, R. A. Brand, W. Keune, F. Stromberg, H. Wende, F. Y. Lo, D. Reuther, A. D. Wieck, S. Hövel, N. C. Gerhardt and M. R. Hoffmann (2008). Epitaxial Growth and Interfacial Magnetism of Spin Aligner for Remanent Spin Injection: (Fe/Tb)<sub>n</sub>Fe/MgO/GaAs-LED as a Prototype System. **eingereicht bei Phys. Rev. B - Rapid Comm.**



# LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. L. Mössbauer. *Z. Physik*, 151:124, 1958.
- [2] R. L. Mössbauer. *Naturwissenschaften*, 45:538, 1958.
- [3] Y. Long Chen and D. Ping Yang. *Mössbauer Effect in Lattice Dynamics*. Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- [4] P. Dufek, P. Blaha, and K. Schwarz. *Phys. Rev. Lett*, 75:3545, 1995.
- [5] G. Schatz and A. Weidinger. *Nukleare Festkörperphysik*. B. G. Teubner, Stuttgart, 1997.
- [6] P. Gütllich, R. Link, and A. Trautwein. *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*. Springer, Berlin, 1978.
- [7] C. Sauer and W. Zinn. In L. H. Bennett and R. E. Watson, editors, *Magnetic Multilayers*. World Scientific, Singapore, 1993.
- [8] W. Meisel. *Hyperfine Interactions*, 45:73, 1989.
- [9] G. K. Shenoy, editor. *Moessbauer isomer shifts*. North Holland, Amsterdam, 1978.
- [10] K. Reichelt. *17. IFF-Ferienkurs*, 17:27, 1986.
- [11] J. Lindner and K. Baberschke. *J. Phys.:Cond. Mater*, 15:R193, 2003.
- [12] W. P. Meiklejohn and C. P. Bean. *Phys. Rev.*, 102:1413, 1956.
- [13] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas. *Phys. Rev. Lett.*, 61:2472, 1988.
- [14] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn. *Phys. Rev. B*, 39:4828, 1989.

- [15] J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, and R. Meservey. *Phys. Rev. Lett.*, 74:3273, 1995.
- [16] IBM Corporation, 1997. <http://domino.watson.ibm.com/comm/pr.nsf/pages/rscd.gmr-quarter.html>.
- [17] P. J. van der Zaag, R. M. Wolf, A. R. Ball, C. Bordel, L. F. Feiner, and R. Jungblut. *J. Magn. Magn. Mater.*, 148:346, 1995.
- [18] J. X. Shen and M. T. Kief. *J. Appl. Phys.*, 79:5008, 1996.
- [19] J. Nogúes, D. Lederman, T. J. Moran, I. K. Schuller, and K. V. Rao. *Appl. Phys. Lett.*, 68:3186, 1996.
- [20] R. Jungblut, R. Coehoorn, M. T. Johnson, J. aan de Stegge, and A. Reinders. *J. Appl. Phys.*, 75:6659, 1994.
- [21] F. Radu, M. Etzkorn, R. Siebrecht, T. Schmitte, K. Westerholt, and H. Zabel. *Phys. Rev. B*, 67:134409, 2003.
- [22] A. Hoffmann, J. W. Seo, M. R. Fitzimmons, H. Siegart, J. Fompeyrine, J. P. Locquet, J. A. Dura, and C. F. Majkrzak. *Phys. Rev. B*, 66:220406R, 2002.
- [23] S. Roy, M. R. Fitzimmons, S. Park, M. Dorn, O. Petravic, I. V. Roshchin, Z. P. Li, X. Battle, R. Morales, A. Misra, X. Zhang, K. Chesnel, J. B. Kortright, S. K. Sinha, and I. K. Schuller. *Phys. Rev. Lett.*, 95:047201, 2005.
- [24] Y. Ijiri, T. C. Schulthess, J. A. Borchers, P. J. van der Zaag, and R. W. Erwin. *Phys. Rev. Lett.*, 99:147201, 2007.
- [25] T. Hauet, J. A. Borchers, Ph. Mangin, Y. Henry, and S. Mangin. *Phys. Rev. Lett.*, 96:067207, 2006.
- [26] W. J. Antel, F. Perjeru, and G. R. Harp. *Phys. Rev. Lett.*, 83:1439, 1999.
- [27] C. Sánchez-Hannke and C. C. Kao. *J. Magn. Magn. Mater.*, 226-230:1803, 2001.
- [28] H. Ohldag, A. Scholl, S. Anders, F. U. Hillebrecht, and J. Stöhr. *Phys. Rev. Lett.*, 86:2878, 2001.
- [29] F. Offi, W. Kuch, L. I. Chelaru, K. Fukumoto, M. Kotsugi, and J. Kirschner. *Phys. Rev. B*, 67:094419, 2003.

- 
- [30] A. Scholl, M. Liberati, E. Arenholz, H. Ohldag, and J. Stöhr. *Phys. Rev. Lett.*, 92:247201, 2004.
- [31] H. Ohldag, J. Lüning, C. Stamm, S. Anders, and R. L. White. *Phys. Rev. Lett.*, 87:247201, 2001.
- [32] M. R. Fitzimmons, S. D. Bader, J. A. Borchers, G. P. Felcher, J. K. Furdina, A. Hoffmann, J. B. Kortright, I. K. Schuller, T. C. Schulthess, S. K. Sinha, M. F. Toney, D. Weller, and S. Wolf. *J. Magn. Magn. Mater.*, 271:103, 2004.
- [33] G. P. Felcher. *J. Appl. Phys.*, 87:5431, 2000.
- [34] M. R. Fitzimmons, P. Yashar, C. Leighton, I. K. Schuller, J. Nogués, C. F. Majkrzak, and J. A. Dura. *Phys. Rev. Lett.*, 84:3986, 2000.
- [35] H. Wende. *Rep. Prog. Phys.*, 67:2105, 2004.
- [36] J. Stöhr and H. C. Siegmann. *Magnetism*. Springer, Berlin, 2006.
- [37] T. J. Regan, H. Ohldag, C. Stamm, F. Nolting, J. Lüning, J. Stöhr, and R. L. White. *Phys. Rev. B*, 64:214422, 2001.
- [38] R. L. Stamps. *J. Phys. D*, 33:R247, 2000.
- [39] F. Radu. *Fundamental Aspects of Exchange Bias, Dissertation*. Ruhr-Universität-Bochum, 2005.
- [40] D. Mauri, H. C. Siegmann, P. S. Bagus, and E. Kay. *J. Appl. Phys.*, 62:3047, 1987.
- [41] M. R. Fitzimmons, C. Leighton, A. Hoffmann, P. C. Yashar, J. Nogués, K. Liu, C. F. Majkrzak, J. A. Dura, H. Fritzsche, and I. K. Schuller. *Phys. Rev. B*, 64:104415, 2001.
- [42] A. P. Malozemoff. *Phys. Rev. B*, 35:3679, 1987.
- [43] Y. Imry and S. Ma. *Phys. Rev. Lett.*, 35:1399, 1975.
- [44] U. Nowak, K. D. Usadel, J. Keller, P. Miltényi, B. Beschoten, and G. Güntherodt. *Phys. Rev. B*, 66:014430, 2002.
- [45] A. Misra, U. Nowak, and K. D. Usadel. *J. Appl. Phys.*, 95:1357, 2004.
- [46] M. Staats, U. Nowak, and K. D. Usadel. *Phase Transitions*, 65:159, 1998.

- 
- [47] P. Miltényi, M. Gierlings, J. Keller, B. Beschoten, G. Güntherodt, U. Nowak, and K. D. Usadel. *Phys. Rev. Lett.*, 84:4224, 2000.
- [48] J. Keller, P. Miltényi, B. Beschoten, G. Güntherodt, U. Nowak, and K. D. Usadel. *Phys. Rev. B*, 66:14431, 2002.
- [49] M. S. Lund, W. A. A. Macedo, K. Liu, J. Nogués, I. K. Schuller, and C. Leighton. *Phys. Rev. B*, 66:054422, 2002.
- [50] M. Kiwi, J. Mejiá-López, R. D. Portugal, and R. Ramírez. *Appl. Phys. Lett.*, 75:3995, 1999.
- [51] B. H. Miller and E. D. Dahlberg. *Appl. Phys. Lett.*, 69:3932, 1996.
- [52] W. A. A. Macedo, B. Sahoo, J. Eisenmenger, M. D. Martins, W. Keune, V. Kuncser, R. Röhlberger, O. Leupold, R. Ruffer, J. Nogués, K. Liu, K. Schlage, and I. K. Schuller. *Phys. Rev. B*, 78:224401, 2008.
- [53] V. I. Nikolaev, Yu. I. Shcherbina, and X. Karchevskii. *JETP*, 44:775, 1963.
- [54] V. I. Nikolaev, Yu. I. Shcherbina, and S. S. Yakimov. *JETP*, 45:1277, 1963.
- [55] G. LeCäer, B. Malaman, G. Venturini, D. Fruchart, and B. Roques. *J. Phys. F:Met. Phys.*, 15:1813, 1985.
- [56] G. Venturini, D. Fruchart, J. Hübsch, G. LeCäer, B. Malaman, and B. Roques. *J. Phys. F:Met. Phys.*, 15:427, 1985.
- [57] V. Kuncser, M. Doi, B. Sahoo, F. Stromberg, and W. Keune. *J. Appl. Phys.*, 94:3573, 2003.
- [58] R. A. Brand. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 28:398, 1987.
- [59] M. E. Fisher. *J. Vac. Sci. Technol.*, 10:665, 1973.
- [60] J. A. Cowen, G. G. Kenning, and J. Bass. *J. Appl. Phys.*, 64:5781, 1988.
- [61] J. Nogués and I. K. Schuller. *J. Magn. Magn. Mater.*, 192:203, 1999.
- [62] V. Kuncser, M. Doi, W. Keune, M. Askin, H. Spies, J. S. Jiang, A. Inomata, and S. D. Bader. *Phys. Rev. B*, 68:064416, 2003.
- [63] T. Shinjo and W. Keune. *J. Magn. Magn. Mater.*, 200:598, 1999.



- 
- [64] W. A. A. Macedo, B. Sahoo, V. Kuncser, J. Eisenmenger, I. Felcher, J. Nogues, K. Liu, W. Keune, and I. K. Schuller. *Phys. Rev. B*, 70:224414, 2004.
- [65] H. D. Pfannes and H. Fischer. *Appl. Phys.*, 13:317, 1977.
- [66] J. M. Greneche and F. Varret. *J. Phys. C*, 15:5333, 1982.
- [67] Q. A. Pankhurst and M. R. Gibb. *J. Phys.:Condens. Matter*, 5:3275, 1993.
- [68] G. Venturini, B. Malaman, G. LeCaer, and D. Fruchart. *Phys. Rev. B*, 35:7038, 1987.
- [69] V. Kuncser, F. Stromberg, M. Acet, and W. Keune. *J. Appl. Phys.*, 97:63513, 2005.
- [70] I. S. Grigoriev and E. Z. Meilikhov. *Handbook of Physical Quantities*. CRC Press, Boca Raton, Florida, 1997.
- [71] R. W. Hoffmann. *Physics of Thin Films, Vol. 3*. Academic Press, New York, 1966.
- [72] R. C. O’Handley. *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials, Vol. 4*. John Wiley and Sons, 2007.
- [73] D. Sander. *Rep. Prog. Phys.*, 62:809, 1998.
- [74] M. D. Stiles and R. D. McMichael. *Phys. Rev. B*, 60:12950, 1999.
- [75] J. V. Kim and R. L. Stamps. *Appl. Phys. Lett.*, 79:2785, 2001.
- [76] T. Mewes, R. Lopusnik, J. Fassbender, B. Hillebrands, M. Jung, D. Engel, A. Ehresmann, and H. Schmoranzer. *Appl. Phys. Lett.*, 76:1057, 2000.
- [77] A. Mougín, T. Mewes, M. Jung, D. Engel, A. Ehresmann, H. Schmoranzer, J. Fassbender, and B. Hillebrands. *Phys. Rev. B*, 63:060409, 2001.
- [78] H. Shi, D. Lederman, and E. E. Fullerton and. *J. Appl. Phys.*, 91:7763, 2002.
- [79] C. Papusoi, J. Hauch, M. Fecioru-Morariu, and G. Güntherodt. *J. Appl. Phys.*, 99:123902, 2006.

- 
- [80] J. I. Hong, T. Leo, D. J. Smith, and A. E. Berkowitz. *Phys. Rev. Lett.*, 96:117204, 2006.
- [81] J. L. Dormann, D. Fiorani, and E. Tronc. *Advances in Chemical Physics, Vol XCVIII*. John Wiley and Sons, ?, 1997.
- [82] M. F. Thomas and C. E. Johnson. In D. P. E. Dickson and F. J. Berry, editors, *Mössbauer Spectroscopy*. Cambridge University Press, 1986.
- [83] G. R. Roy. In G. J. Long, editor, *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*. Plenum, New York, 1984.
- [84] F. Stromberg, W. Keune, V. Kuncser, and K. Westerholt. *Phys. Rev. B*, 72:064440, 2005.
- [85] D. Predoi, V. Kuncser, E. Tronc, M. Nogues, U. Russo, G. Principi, and G. Filoti. *J. Phys.:Condens. Matter*, 15:1797, 2003.
- [86] L. Cianchi, P. Moretti, M. Mancini, and G. Spina. *Rep. Prog. Phys.*, 49:1243, 1986.
- [87] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, and H. Sowers. *Phys. Rev. Lett.*, 57:2442, 1986.
- [88] S. S. J. Parkin. *Phys. Rev. Lett.*, 67:3598, 1991.
- [89] D. M. Edwards and A. Umerski. In H. Kronmüller and S. Parkin, editors, *Handbook of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 1*. John Wiley & Sons, 2007.
- [90] P. Bruno. *Phys. Rev. B*, 52:411, 1995.
- [91] Z. Q. Qiu, J. Pearson, and S. D. Bader. *Phys. Rev. B*, 46:8659, 1992.
- [92] R. Kläsges, D. Schmitz, C. Carbone, W. Eberhardt, P. Lang, R. Zeller, and P. H. Dederichs. *Phys. Rev. B*, 57:R696, 1998.
- [93] M. T. Johnson, S. T. Purcell, N. W. E. McGee, R. Coehoorn, J. aan de Stegge, and W. Hoving. *Phys. Rev. Lett.*, 68:2688, 1992.
- [94] J. C. Slonczewski. *Phys. Rev. B*, 39:6995, 1989.
- [95] J. Faure-Vincent, C. Tiusan, C. Bellouard, E. Popova, M. Hehn, F. Montaigne, and A. Schuhl. *Phys. Rev. Lett.*, 89:107206, 2003.

- 
- [96] M. Ye. Zhuravlev, E. Y. Tsymbal, and A. V. Vedyayev. *Phys. Rev. Lett.*, 94:026806, 2005.
- [97] T. Katayama, S. Yuasa, J. Velev, M. Y. Zhuravlev, S. S. Jaswal, and E. Y. Tsymbal. *Appl. Phys. Lett.*, 89:112503, 2006.
- [98] R. R. Gareev, M. Weides, R. Schreiber, and U. Poppe. *Appl. Phys. Lett.*, 88:172105, 2006.
- [99] R. R. Gareev, D. E. Bürgler, M. Buchmeier, R. Schreiber, and P. Grünberg. *J. Magn. Magn. Mater.*, 240:235, 2002.
- [100] M. Kopcewicz, T. Luciński, and P. Wandziuk. *J. Magn. Magn. Mater.*, 286:488, 2005.
- [101] T. Luciński, P. Wanfziuk, F. Stobiecki, B. Andrzejewski, M. Kopcewicz, A. Hütten, G. Reiss, and W. Szuszkiewski. *J. Magn. Magn. Mater.*, 282:248, 2004.
- [102] T. Luciński, M. Kopcewicz, A. Hütten, H. Brückl, S. Heitmann, T. Hempel, and G. Reiss. *J. Appl. Phys.*, 93:6501, 2003.
- [103] M. Fanciulli, S. Degroote, G. Weyer, and G. Langouche. *Surf. Sci.*, 377:529, 1997.
- [104] M. Fanciulli, A. Zenkevich, and G. Weyer. *Appl. Surf. Sci.*, 123:207, 1998.
- [105] I. Dézsi, C. Fetzer, I. Szücs, J. Dekoster, A. Vantomme, and M. Caymax. *Surf. Sci.*, 599:122, 2005.
- [106] J. Alvarez, A. L. V. de Parga, J. J. Hinajeros, J. de la Figuera, E. G. Michel, C. Ocal, and R. Miranda. *Phys. Rev. B*, 47:16048, 1993.
- [107] R. Kläsches, C. Carbonde, W. Eberhardt, C. Pampuch, O. Rader, T. Kachel, and W. Gudat. *Phys. Rev. B*, 56:10801, 1997.
- [108] G. J. Strijkers, J. T. Kohlhepp, H. J. M. Swagten, and W. J. M de Jonge. *Phys. Rev. B*, 60:9583, 1999.
- [109] E. G. Moroni, W. Wolf, J. Hafner, and R. Podloucky. *Phys. Rev. B*, 59:12860, 1999.
- [110] T. Imazono, Y. Hirayam, S. Ichikura, O. Kitakami, M. Yanagihara, and M. Watanabe. *Japan. J. Appl. Phys.*, 43:4327, 2004.

- [111] Y. Endo, O. Kitakami, and Y. Shimada. *J. Magn. Soc. Japan*, 21:541, 1997.
- [112] Y. Endo, O. Kitakami, and Y. Shimada. *Phys. Rev. B*, 59:4279, 1999.
- [113] D. E. Bürgler, M. Buchmeier, S. Cramm, S. Eisebitt, R. R. Gareev, P. Grünberg, C. L. Jia, L. L. Pohlmann, R. Schreiber, M. Siegel, Y. L. Quin, and A. Zimina. *J. Phys.: Condens. Matter*, 15:S443, 2003.
- [114] B. Croonenborghs, F. M. Almeida, R. R. Gareev, M. Rots, A. Vantomme, and J. Meersschant. *Phys. Rev. B*, 71:024410, 2005.
- [115] J. Dekoster, S. Degroote, J. Meersschant, R. Moons, A. Vantomme, L. Bottonyán, L. Deák, E. Szilágyi, D. L. Nagy, A. Q. R. Bacon, and G. Langouche. *Hyperfine Interact.*, 120/121:39, 1999.
- [116] J. J. de Vries, J. Kohlhepp, F. J. A. den Broeder, R. Coehoorn, R. Jungblut, A. Reinders, and W. J. M. de Jonge. *Phys. Rev. Lett.*, 78:3023, 1997.
- [117] E. E. Fullerton, J. E. Mattson, S. R. Lee, C. H. Sowers, Y. Y. Huang, G. Felcher, and S. D. Bader. *J. Magn. Magn. Mater.*, 117:L301, 1992.
- [118] R. R. Gareev, D. E. Bürgler, M. Buchmeier, M. Olligs, R. Schreiber, and P. Grünberg. *Phys. Rev. Lett.*, 87:157202, 2001.
- [119] R. R. Gareev, D. E. Bürgler, M. Buchmeier, R. Schreiber, and P. Grünberg. *Appl. Phys. Lett.*, 81:1264, 2002.
- [120] R. R. Gareev, D. E. Bürgler, M. Buchmeier, R. Schreiber, and P. Grünberg. *Trans. Magn. Soc. Japan*, 2:205, 2002.
- [121] H. von Känel, R. Stalder, H. Siringhaus, N. Onda, and J. Henz. *Appl. Surf. Sci.*, 53:196, 1991.
- [122] A. I. Al-Sharif, M. Abu-Jafar, and A. Qteish. *J. Phys.: Condens. Matter*, 13:2807, 2001.
- [123] M. Fanciulli, G. Weyer, A. Svane, N. E. Christensen, H. von Känel, E. Müller, N. Onda, L. Miglio, and F. Tavazza M. Celino. *Phys. Rev. B*, 59:3675, 1999.
- [124] S. Degroote, A. Vantomme, J. Dekoster, and G. Langouche. *Appl. Surf. Sci.*, 91:72, 1995.

- 
- [125] B. Croonenborghs, F. M. Almeida, S. Cottenier, M. Rots, A. Vantomme, and J. Meersschaut. *Appl. Phys. Lett.*, 85:200, 2004.
- [126] M. Walterfang, W. Keune, K. Trounov, R. Peters, U. Rücker, and K. Westerholt. *Phys. Rev. B*, 73:214423, 2006.
- [127] M. Fanciulli C. Rosenblad, G. Weyer, H. von Känel, and N. Onda. *Thin Solid Films*, 275:8, 1996.
- [128] M. Fanciulli, G. Weyer, H. von Känel, and N. Onda. *Phys. Scr. T*, 54:16, 1994.
- [129] M. B. Stearns. *Phys. Rev.*, 129:1136, 1963.
- [130] E. P. Elsukov, G. N. Konygin, V. A. Barinov, and E. V. Voronina. *J. Phys.: Condens. Matter*, 4:7597, 1992.
- [131] C. Bansal, S. J. Campbell, and A. M. Stewart. *J. Appl. Phys.*, 27:195, 1982.
- [132] P. Mangin and G. Marchal. *J. Appl. Phys.*, 49:1709, 1978.
- [133] G. Marchal, P. Mangin, M. Piecuch, and C. Janot. *J. Physique Coll.*, 37:763, 1976.
- [134] F. H. Sánchez, M. B. F. van Raap, and J. Desimoni. *Phys. Rev. B*, 44:4290, 1990.
- [135] K. Inomata, K. Yusu, and Y. Saito. *Phys. Rev. Lett.*, 74:1863, 1995.
- [136] F. J. A. den Broeder and J. Kohlhepp. *Phys. Rev. Lett.*, 75:3026, 1995.
- [137] J. Lindner, Z. Kollonitsch, E. Kosubek, and M. Farle. *Phys. Rev. B*, 63:094413, 2001.
- [138] Z. Zhang, L. Zhou, P. E. Wigen, and K. Ounadjela. *Phys. Rev. B*, 50:6094, 1994.
- [139] H. C. Herper, P. Weinberger, L. Szunyogh, and C. Sommers. *Phys. Rev. B*, 66:064426, 2002.
- [140] V. F. Los and A. V. Los. *Phys. Rev. B*, 77:024410, 2008.
- [141] W. Shockley. *U.S. Patent*, 2,787,564, 1954.
- [142] J. Lindhard, M. Scharff, and H. E. Schiøtt. *Kgl. Danske Videnskab. Selskap., Mat.-Fys. Medd*, 14:33, 1963.

- [143] N. Bohr. *Phil. Mag.*, 25:10, 1913.
- [144] N. Hayashi, F. Stromberg, W. Keune, T. Toriyama, M. Yamashiro, and I. Sakamoto. *J. Appl. Phys.*, 101:104304, 2007.
- [145] S. Mitani, Y. Shintani, S. Ohnuma, and H. Fujimori. *J. Magn. Soc. Jpn.*, 21:465, 1997.
- [146] H. Ryssel and I. Ruge. *Ionenimplantation*. B. G. Teubner, Stuttgart, 1978.
- [147] J. P. Biersack and L. G. Haggmark. *Nucl. Instr. Meth.*, 174:257, 1980.
- [148] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and U. Littmark. *The Stopping Range of Ions in Solids*. Pergamon Press, New York, 1984.
- [149] J. F. Ziegler, 2008. <http://www.SRIM.org>.
- [150] H. Ohno. *Science*, 281:951, 1998.
- [151] S. Datta and B. Das. *Phys. Rev. Lett.*, 56:665, 1990.
- [152] Y. Ohno, D. K. Young, B. Beschoten, F. Matuskara, H. Ohno, and D. D. Awschalom. *Nature*, 402:790, 1999.
- [153] I. A. Buyanova, M. Izadifard, W. M. Chen, J. Kim, F. Ren, G. Thaler, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, C. C. Pan, G. T. Chen, J. I. Chyi, and J. M. Zavada. *Appl. Phys. Lett.*, 84:2599, 2004.
- [154] I. A. Buyanova, B. Ivanov, B. Monemar, W. M. Chen, A. A. Toropov, Ya. V. Terent'ev, S. V. Sorokin, A. V. Lebedev, S. V. Ivanov, and P. S. Kop'ev. *Appl. Phys. Lett.*, 81:2196, 2002.
- [155] M. Oestreich, J. Hübner, D. Hägele, P. J. Klar, W. Heimbrodtt, W. W. Rühle, D. E. Ashenford, and B. Lunn. *Appl. Phys. Lett.*, 74:1251, 1999.
- [156] R. Fiederling, M. Keim, G. Reuscher, W. Ossau, G. Schmidt, A. Waag, and L. W. Molenkamp. *Nature*, 402:787, 1999.
- [157] B. T. Jonker, Y. D. Park, B. R. Bennett, H. D. Cheong, G. Kioseoglou, and A. Petrou. *Phys. Rev. B*, 62:8180, 2000.
- [158] K. Kayanuma, M.C. Debnath, I. Souma, Z. Chen, A. Murayama, M. Kobayashi, H. Miyazaki, and Y. Oka. *Phys. Status Solidi b*, 229:761, 2002.

- 
- [159] G. Schmidt, D. Ferrand, M. Molenkamp, A. T. Filip, and B. J. van Wees. *Phys. Rev. B*, 62:R4790, 2000.
- [160] A. T. Hanbicki, B. T. Jonker, G. Itskos, G. Kioseoglou, and A. Petrou. *Appl. Phys. Lett.*, 80:1240, 2002.
- [161] V. F. Motsnyi, J. de Boeck, J. Das, W. Van Roy, G. Borghs, and E. Goovaerts V. I. Safarov. *Appl. Phys. Lett.*, 81:265, 2002.
- [162] A. T. Hanbicki O. M. van't Erve, R. Magno, G. Kioseoglou, C. H. Li, G. Itskos, R. Mallory, M. Yasar, and A. Petrou. *Appl. Phys. Lett.*, 82:4092, 2003.
- [163] P. Van Dorpe, V. F. Motsnyi, M. Nijboer, E. Goovaerts, I. Safarov, J. Das, W. Van Roy, G. Borghs, and J. De Boeck. *Japan. J. Appl. Phys.*, 42:L502, 2003.
- [164] H. Toyosaki, T. Fukumura, K. Ueno, M. Nakano, and M. Kawasaki. *Japan. J. Appl. Phys.*, 44:L896, 2005.
- [165] W. Van Roy, P. Van Dorpe, V. Motsnyi, Z. Liu, G. Borghs, and J. De Boeck. *Phys. Status Solidi b*, 241:1470, 2004.
- [166] N. C. Gerhardt, S. Hövel, C. Brenner, M. R. Hoffmann, F. Y. Lo, H. Reuther, A. D. Wieck, E. Schuster, W. Keune, and K. Westerholt. *Appl. Phys. Lett.*, 87:032502, 2005.
- [167] A. Ionescu, C. A. F. Vaz, T. Trypiniotis, C. M. Gürtler, H. Garcia-Miquel, J. A. C. Bland, M. E. Vickers, R. M. Dalgliesh, S. Lanridge, Y. Bugoslavsky, Y. Miyoshi, L. F. Cohen, and K. R. A. Ziebeck. *Phys. Rev. B*, 71:094401, 2005.
- [168] H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar, A. Segmüller, L. L. Chang, and L. Esaki. *Phys. Rev. Lett.*, 63:1849, 1989.
- [169] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, and Y. Iye. *Appl. Phys. Lett.*, 69:363, 1996.
- [170] C. T. Foxon, R. P. Champion, K. W. Edmonds, L. Zhao, K. Wang, N. R. S. Farley, C. R. Staddon, and B. Gallagher. *J. Mater. Sci.*, 15:727, 2004.
- [171] T. Dietl, H. Ohno, and F. Matsukara. *Phys. Rev. B*, 63:195205, 2001.
- [172] K. Ueda, H. Tabata, and T. Kawai. *Appl. Phys. Lett.*, 79:988, 2001.

- [173] S. Sonoda, S. Shimizu, T. Sasaki, Y. Yamamoto, and H. Hori. *J. Cryst. Growth*, 237:1358, 2002.
- [174] A. F. Hebard, R. P. Rairigh, J. G. Kelly, S. J. Pearton, C. R. Abernathy, S. N. G. Chu, and R. G. Wilson. *J. Phys. D:Appl. Phys.*, 37:511, 2004.
- [175] K. Potzger, S. Zhou, H. Reuther, H. Mücklich, F. Eichhorn, N. Schell, W. Skorupa, M. Helm, J. Fassbender, T. Hermannsdörfer, and T. P. Papageorgiou. *Appl. Phys. Lett.*, 88:052508, 2006.
- [176] T. Sasaki, S. Sonoda, Y. Yamamoto, K. Suga, S. Shimizu, K. Kindo, and H. Hori. *J. Appl. Phys*, 91:7911, 2002.
- [177] S. Kuwabara, T. Kondo, T. Chikyow, P. Ahmet, and H. Munekata. *Japan. J. Appl. Phys.*, 40:L724, 2001.
- [178] K. H. Ploog, S. Dhar, and A. Trampert. *J. Vac. Sci. Technol.*, 21:1756, 2003.
- [179] V. I. Shaposhnikov and N. A. Sobolev. *J. Phys.:Condens. Matter*, 16:1761, 2004.
- [180] M. S. Miao and R. L. Lambrecht. *Phys. Rev. B*, 68:125204, 2003.
- [181] D. Zhang, A. Traverse, S. Gautrot, and O. Kaitasov. *J. Mater. Res.*, 16:512, 2001.
- [182] K. Takano, R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, W. Cao, and G. Thomas. *J. Appl. Phys.*, 83:6888, 1998.
- [183] T. Yoshitake, D. Nakagauchi, T. Ogawa, M. Itakura, N. Kuwano, Y. Tomokiyo, T. Kajiwara, and K. Nagayama. *Appl. Phys. Lett.*, 86:262505, 2005.
- [184] H. Lipson. *J. Iron Steel Inst.*, 142:95, 1940.
- [185] C. K. Zetterling, editor. *Process Technology for Silicon Carbide Devices*. INSPEC, London, 1998.
- [186] H. Bracht, N. A. Stolwijk, M. Laube, and G. Pensl. *Appl. Phys. Lett.*, 77:3188, 2000.
- [187] D. Pajic, K. Zadro, R. E. Vanderberghe, and I. Nedkov. *J. Magn. Mater.*, 281:353, 2004.



- 
- [188] S. Das Sarma, E. H. Hwang, and A. Kaminski. *Phys. Rev. B*, 67:155201, 2003.
- [189] Y. D. Park, A. T. Hanbicki, S. C. Irwin, C. S. Hellberg, J. M. Sullivan, J. E. Mattson, T. F. Ambrose, A. Wilson, G. Spanos, and B. T. Jonker. *Science*, 295:651, 2002.
- [190] I. Vineze, D. Kaptas, T. Kemeng, L. F. Kiss, and J. Balogh. *Phys. Rev. Lett.*, 73:496, 1994.
- [191] C. J. McHargue, A. Perez, and J. McCallum. *Nucl. Instrum. Methods B*, 59:1362, 1991.
- [192] L. L. Horton, J. Bentley, L. Romana, C. J. McHargue, and J. C. McCallum. *Nucl. Instrum. Methods B*, 65:345, 1992.
- [193] M. Miyazaki, M. Ichikawa, T Komatsu, and K. Matusita. *J. Appl. Phys.*, 71:2368, 1992.
- [194] N. N. Greenwood and T. C. Gibb. *Mössbauer Spectroscopy*. Chapman and Hall, London, 1971.
- [195] D. Barb and W. Meisel. *Grundlagen und Anwendungen der Mössbauerspektroskopie*. Akademie Verlag, Berlin, 1980.
- [196] G. Rixecker, P. Schaaf, and U. Gonser. *Phys. Status Solidi a*, 139:309, 1993.
- [197] J. Moss and P. J. Brown. *J. Phys. F:Met. Phys.*, 2:358, 1972.