

Eigenschaften und Ursprung
einer Spinfeder an
 $\text{SrRuO}_3\text{-La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Grenzflächen

DISSERTATION

*zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)*

der

*Naturwissenschaftlichen Fakultät II
Chemie, Physik und Mathematik*

*der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg*

vorgelegt von

Herrn Martin Michael Koch

1. Gutachter: Prof. Dr. Kathrin Dörr
 2. Gutachter: Prof. Dr. Jörg Schilling
 3. Gutachter: Prof. Dr. Dennis Meier
- Datum der Verteidigung: 25.03.2024

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Materialien und Methoden	3
2.1	Materialien	3
2.1.1	Strontiumtitanat	3
2.1.2	Strontiumruthenat	5
2.1.3	Lanthan-Strontium-Manganat	8
2.2	Methoden	10
2.2.1	Probenwachstum	10
2.2.2	Rasterkraftmikroskopie	13
2.2.3	Röntgenstreuung	16
2.2.4	Magnetometrie	20
3	Stand der Forschung	26
4	Probensysteme	33
5	Charakteristische Eigenschaften der Spinfeder	38
5.1	Vorüberlegungen und erwartetes Schaltverhalten	39
5.1.1	Orthorhombische Domänenstruktur der SRO-Schicht	39
5.1.2	Einfluss eines horizontalen Magnetfeldes	40
5.1.3	Einfluss eines vertikalen Magnetfeldes	44
5.2	Gemessenes magnetfeldabhängiges Schaltverhalten	46
5.2.1	Im horizontalen Magnetfeld	46
5.2.2	Im vertikalen Magnetfeld	57
5.3	Temperaturabhängiges Schaltverhalten	59
5.3.1	Schaltverhalten und CURIE-Temperaturen	59
5.3.2	Einkühleffekt	60
5.3.3	Irreversibilitätstemperatur T_i	62
5.4	Spinfeder- und Anisotropieenergie	64
5.4.1	Vorbereitende Überlegungen	64
5.4.2	Berechnung von Energien und Schaltfeldern	66
5.5	Zustandsdiagramm der Spinfeder	72
6	Variation der Schichtdicken	76
6.1	SRO - Länge der Spinfeder	76
6.2	LSMO - Formation der Spinfeder	79
7	Zusammenfassung und Ausblick	84
	Literaturverzeichnis	88

1 Einleitung

Elektronen besitzen eine elektrische Ladung, auf der der klassische elektrische Strom beruht, durch den eine Vielzahl elektrischer Geräte des Alltags funktionieren. Eine weitere Eigenschaft ist ihr Eigendrehimpuls (Spin), der beispielsweise für den Magnetismus von Festkörpern eine bedeutende Rolle spielt. Ein aktuelles Forschungsgebiet von hohem Interesse stellt die Spintronik dar, ein Teilgebiet der Elektronik, das den Eigendrehimpuls der Ladungsträger nutzt. Mit den Erkenntnissen der Spintronik werden Bauelemente der elektronischen Informationsspeicherung und -verarbeitung entwickelt, die vorangegangene hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit und Effizienz bei immer geringerer Größe übertreffen.

Bauelemente der Spintronik beruhen fast immer auf Dünnschichtstrukturen, für deren Funktion die geometrische Spinanordnung an den Grenz- und Oberflächen der Schichten von großer Bedeutung ist. Beispiele hierfür sind die Spinpolarisation tunnelnder Elektronen in magnetischen Tunnelkontakten, die von der magnetischen Ordnung an den Grenzflächen zur Tunnelbarriere dominiert wird [1], oder der Transport von reinen Spinströmen durch eine Grenzfläche mit nachfolgender Spin-Ladungs-Konversion (*spin charge conversion*) in einem angrenzenden Metall mit starker Spin-Bahn-Kopplung, zum Beispiel in einem spintronischen Terahertz-Emitter [2].

Eine spezielle Form der Anordnung magnetischer Spins an Grenzflächen ist die Austauschfeder (*exchange spring*) [3, 4]. In metallischen Magnetmaterialien kann eine starke Austauschwechselwirkung zwischen benachbarten Lagen in Dünnschichtsystemen oder Körnern in polykristallinen Materialien auftreten, durch die eine Verdrehung von magnetischen Momenten und somit eine Entstehung von domänenwandartigen Spinanordnungen hervorgerufen werden können (Vgl. Kap. 3). Solche Austauschfedern haben eine hohe technische Bedeutung, beispielsweise für die Entwicklung von Hochleistungshartmagneten [5] und magnetischen Langzeitdatenspeichern [6].

Für magnetische Oxide wurden Austauschfedersysteme bisher erst sehr vereinzelt nachgewiesen [7, 8]. Der vollständige Nachweis einer Austauschfeder erfordert, das magnetische Schalten einer grenzflächennahen Lage des einen Magneten gemeinsam mit dem anderen Magneten zu beobachten, während der Volumenanteil des ersten Magneten ein anderes Schaltverhalten aufweist. Eine dafür geeignete experimentelle Methode ist die Messung des Zirkularen Magnetischen Röntgendiffraktions (XMCD), womit elementspezifische magnetische Hysteresekurven im äußeren Magnetfeld aufgenommen werden können.

Die Grenzflächen zwischen den leitfähigen, ferromagnetischen Oxiden LSMO und SRO sind ein recht umfangreich untersuchtes Modellsystem (Kap. 3), seit 2004 eine starke antiferromagnetische Kopplung von Mn- und Ru-Ionen an der Grenzfläche nachgewiesen wurde [9]. Für kohärent gewachsene Bilagen aus SRO auf MnO₂-terminiertem LSMO¹ wurde das Auftreten einer Austauschfeder mittels XMCD nachgewiesen [7], was ausführlich in Kapitel 3 dargelegt wird.

In der vorliegenden Arbeit wird diese an der MnO₂-terminierten Grenzfläche von LSMO zu SRO auftretende Austauschfeder als „Spinfeder“ bezeichnet, um ihre Besonderheit gegenüber der Vielzahl bekannter Austauschfedern in metallischen Schichtsystemen

¹An der Grenzfläche hat die atomare Lagenstruktur die Form La_{0,7} Sr_{0,3} O-MnO₂-SrO-RuO₂.

hervorzuheben. Es treten große Rotationswinkel der Spins im Hartmagneten auf, weil die grenzflächennahe magnetokristalline Anisotropie des Hartmagneten unterdrückt ist. Neben dem Auftreten der Spinfeder im Hart- statt im Weichmagneten unterscheidet sich die in der vorliegenden Arbeit untersuchte Spinfeder von den Austauschfedern der Metallsysteme auch durch ihre außerordentliche Kürze von wenigen Elementarzellen. Die großen Unterschiede zwischen den Rotationswinkeln benachbarter Spins und ein zusätzliches Kanten der Spins aus der Schichtebene heraus (Vgl. Kap. 2.1.2) können Ursache für das Auftreten einer elektrischen Polarisation sein [10].

Die Anordnung der magnetischen Momente der Spinfeder entspricht in hohen äußeren Magnetfeldern einer 180° -Domänenwand parallel zur Grenzfläche. Diese kann, je nach Richtung des Magnetfeldes, entweder die Form einer BLOCH- oder einer NÉEL-Wand annehmen. Die schichttiefenabhängige Veränderung der magnetokristallinen Anisotropie kann zusätzliche Verkippungen der Spins erzeugen.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, ein phänomenologisches Modell des Spinfedersystems zu entwickeln und damit das temperatur- und feldabhängige magnetische Verhalten von kohärenten, wenige Einheitszellen dicken Bilagen der beiden Ferromagnete zu beschreiben. Dabei soll ein allgemeines Verständnis des Probensystems geschaffen werden, das helfen kann, die bisher veröffentlichten Messungen zu vervollständigen und in einen konsistenten Kontext zu stellen. Weiterhin ist die Klärung der Ursachen für das überraschende Auftreten der Spinfeder im hartmagnetischen Kopplungspartner SRO von besonderem Interesse.

Es wurden kohärent gewachsene, hochqualitative Bilagen aus SRO und LSMO auf TiO_2 -terminiertem STO(001) mittels Gepulster Laserdeposition hergestellt, die sich durch glatte Ober- und Grenzflächen auszeichnen. An ihnen wurde durch magnetfeld- und temperaturabhängige Magnetisierungsmessungen das aufgestellte phänomenologische Modell der Spinfeder überprüft, was eine umfassende Beschreibung des magnetischen Schaltens ermöglicht. Die möglichen magnetischen Zustände der Austauschfeder sind in einem vom externen Magnetfeld und der Temperatur aufgespannten Zustandsdiagramm dargestellt. Es werden weiterhin die Energieanteile (Austauschenergie, Anisotropieenergie, Zeemanenergie), welche in der gespannten Spinfeder vorliegen, temperaturabhängig quantitativ an einer Modellprobe bestimmt. Es ergab sich die Schlussfolgerung einer stark herabgesetzten magnetokristallinen Anisotropie des SRO an der Grenzfläche.

Probenserien mit variierenden Schichtdicken der beiden Komponenten ergaben die Breite der grenzflächennahen Blochwand im SRO und erlauben Rückschlüsse auf die Entstehungsursache der Spinfeder im Hartmagneten.

2 Materialien und Methoden

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den Eigenschaften dünner Schichten aus Strontiumruthenat und Lanthan-Strontium-Manganat auf Strontiumtitanatsubstraten. In den folgenden Kapiteln werden zunächst die Eigenschaften der verwendeten Materialien vorgestellt, bevor anschließend die zur Herstellung und Charakterisierung der Proben sowie die zur Untersuchung des magnetischen Verhaltens verwendeten Methoden erläutert werden.

2.1 Materialien

Die verwendeten Materialien weisen eine für ihre Klasse namensgebende Perowskit-Kristallstruktur auf. Perowskit im ursprünglichen Sinne bezeichnet Calciumtitanat (CaTiO₃), welches erstmals 1839 von Gustav Rose entdeckt und beschrieben wurde.² Im heutigen Sprachgebrauch umfasst die Klasse der Perowskite Materialien mit ähnlicher Struktur und der Summenformel ABO₃, wobei O Sauerstoff darstellt und B oft ein Übergangsmetall ist.

2.1.1 Strontiumtitanat

Das für die Schichtherstellung im Rahmen dieser Arbeit als Substrat verwendete Strontiumtitanat (STO) ist ein chemisch stabiles (Schmelztemperatur $T_m = 2080^\circ\text{C}$ [13]), diamagnetisches, perowskitisches Material. Seine Kristallstruktur, die in Abbildung 1 gezeigt ist, lässt sich mit einer kubischen Einheitszelle mit einer Gitterkonstanten von $a_c = 3,905 \text{ \AA}$ beschreiben. Bei einer Temperatur von rund 108 K [14] vollzieht STO jedoch einen strukturellen Phasenübergang [15, 16] zu einer tetragonalen Phase mit einem Gitterparameterverhältnis von $c/a = 1,0004$ bei 77 K sowie einer Rotation der TiO₆-Oktaeder [14].

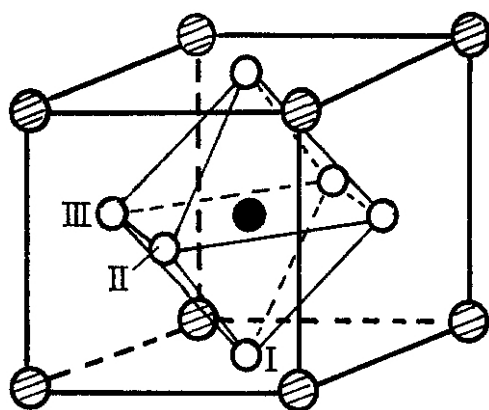


Abbildung 1: Kristallstruktur von STO mit den Elementen der Basis:

- Strontium $(0, 0, 0)$,
 - Titan $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ und
 - Sauerstoff I $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ II $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ III $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
- aus [14].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden kommerziell erhältliche Einkristallsubstrate der Firma CrysTec (Berlin) verwendet. Diese sind (001)-orientiert, einseitig poliert (was in einer rms-Rauigkeit von weniger als 0,5 nm resultiert) und haben eine Größe von 10 mm · 5 mm · 0,5 mm. Für das Wachstum dünner Schichten ist eine wohldefinierte Oberfläche

²Er beschrieb Calciumtitanat erstmals 1839 in lateinischer Sprache in einem Buch [11] und 1840 in einer Veröffentlichung in deutscher Sprache [12].

essentiell [17]. Die Kristallstruktur von SrTiO₃ in [001]-Richtung kann auch als sich abwechselnde SrO- und TiO₂-Lagen beschrieben werden. Beim Schneiden oder Spalten des STO-Einkristalls, der mit der VERNEUIL-Methode [18] gezüchtet wurde, entstehen sowohl mit SrO als auch mit TiO₂ abschließende Oberflächenbereiche. Anschließendes Polieren und Ätzen der Oberfläche fügt verschiedenartige Oberflächendefekte hinzu. Bevor die so gelieferten Substrate zur Herstellung hochqualitativer dünner Schichten verwendet werden können, ist die Anwendung eines Verfahrens nötig, welches eine einheitliche Terminierung (zum Erreichen einer chemischen Homogenität) und eine glatte Oberfläche mit Stufen der Höhe einer Einheitszelle herzustellen vermag.

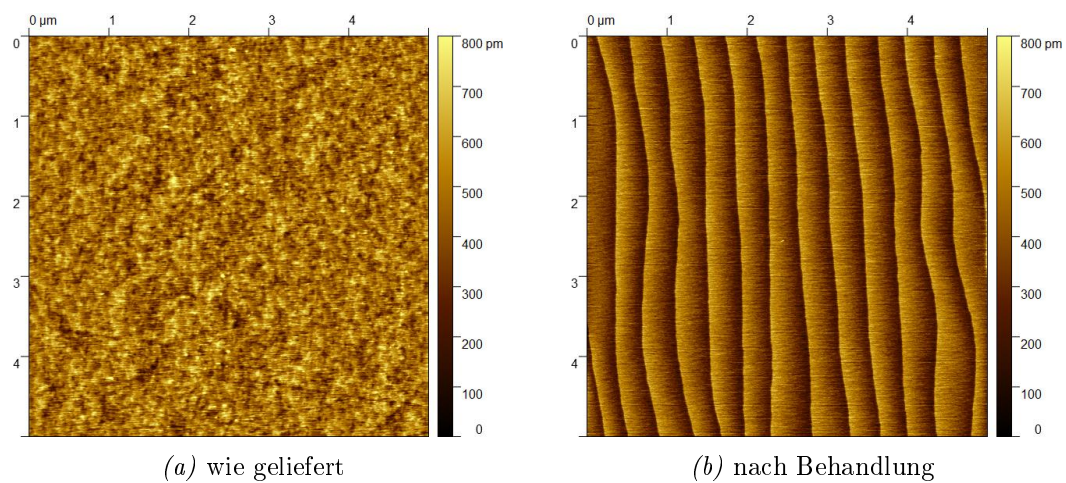


Abbildung 2: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche eines SrTiO₃-Substrats im Zustand nach Lieferung (a) und nach beschriebener Behandlung (b).

Kawasaki *et al.* [19] entwickelten 1994 eine Methode, die auf selektivem Ätzen der Oberfläche mit gepufferter Flusssäure ($pH = 4, 5$) beruht. Hierbei reagiert SrO deutlich stärker als TiO₂ mit der Flusssäure und bildet Sr(OH)₂, was leicht löslich ist. Ein anschließendes Ausheizen bei 1000 °C in Sauerstoffatmosphäre bildet an der Oberfläche eine Terrassenstruktur aus. Hohe Temperaturen begünstigen diesen Vorgang der Rekristallisierung. Ein Ausheizen bei zu hohen Temperaturen lässt jedoch die Diffusion von Sr zur Oberfläche zu, was zu vermeiden ist.

1998 verfeinerten Koster *et al.* [17] die Methode. Sie beobachteten eine Hydroxylierung der obersten SrO-Lage beim Untertauchen des STO-Substrats in ein mit Wasser gefülltes Ultraschallbad, was die Ätzeempfindlichkeit von SrO im Vergleich zu TiO₂ in der gepufferten Flusssäurelösung erhöht. Außerdem wurde die Temperatur des anschließenden Ausheizens auf 950 °C verringert. Durch die Anpassung der Methode konnten, unabhängig vom Zustand der Oberfläche nach dem Polieren oder dem pH-Wert der Flusssäurelösung, perfekte und einheitlich terminierte Oberflächen hergestellt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde anhand dieser Erkenntnisse eine auf die fachgruppeneigenen Apparate und Möglichkeiten angepasste Prozedur entwickelt. Die gelieferten Substrate werden dabei 30s lang in 1 : 20 verdünnter Flusssäure geschwenkt, anschließend mit Ethanol gespült und druckluftgetrocknet. Das abschließende Ausheizen

bei einer Temperatur von 1050 °C dauert 90 Minuten und wird mit einer Heiz- und Abkühlrate von 10 K/min erreicht. Es erzeugt, wie in Abbildung 2b zu sehen ist, perfekte Oberflächen mit Terrassenstufen der Höhe einer Einheitszelle. Diese Terrassenstufen entstehen durch den Fehlschnittwinkel des Substrats und lassen aufgrund ihrer Höhe von etwa 4 Å auf eine einheitliche Terminierung schließen.

2.1.2 Strontiumruthenat

Strontiumruthenat (SrRuO₃ oder SRO) ist ein itineranter Ferromagnet [20] mit hoher magnetokristalliner Anisotropie aufgrund einer starken Spin-Bahn-Kopplung.

Liegt SRO als Einkristall vor, so ordnen sich seine Bestandteile auf Gitterplätzen der orthorhombischen Kristallstruktur (*Pbnm*) vom GdFeO₃-Typ mit den Gitterparametern $a = 5,5670 \text{ \AA}$, $b = 5,5304 \text{ \AA}$ und $c = 7,8446 \text{ \AA}$ (Vgl. Abb. 3) an [21]. Aufgrund einer Verdrehung der Sauerstoffoktaeder um $7,56^\circ$ um die *b*-Achse und ihrer Verkippung um $10,47^\circ$ entlang der *c*-Achse in alternierender Richtung (in Glazer-Notation: $a^-a^-c^+$) ergibt sich ein Ru-O-Ru-Bindungswinkel von $\Phi = 159^\circ$ [22]. Trotz dieser Abweichungen von einer hochsymmetrischen, kubischen Struktur ist oftmals die Betrachtung einer pseudokubischen Einheitszelle, deren Gitterparameter sich zu $a_{pc} = 3,925 \text{ \AA}$ ergibt, möglich.

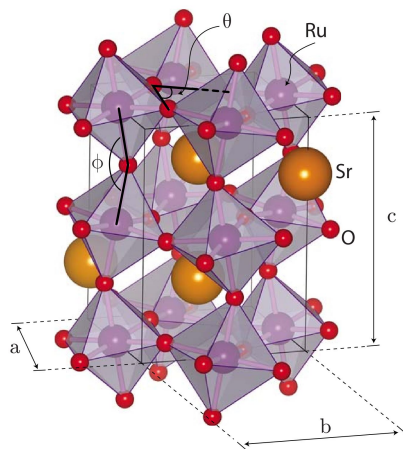


Abbildung 3: Orthorhombische (*Pbnm*) Kristallstruktur von SrRuO₃ aus [22].

Neben strukturellen Phasenübergängen durch Erhöhung der Temperatur bei $T = 547^\circ\text{C}$ von orthorhombisch (*Pbnm*, O) zu tetragonal (*I4/mcm*, T) und bei $T = 677^\circ\text{C}$ zu unverzerrt kubisch (*Pm $\bar{3}$ m*, C) [23, 24], verändert auch die epitaktische Dehnung in dünnen Schichten diese kristallographische Struktur von SRO [25, 26, 27]. Auf pseudokubischen Substraten liegt die orthorhombische Einheitszelle des SRO oft so, dass ihre *c*-Achse in der Ebene der Substratoberfläche und die Diagonale der Grundseite der Einheitszelle parallel zur Oberflächennormale ausgerichtet sind (Vgl. Abb. 4). Es kann jedoch auch die tetragonale Struktur ausgebildet werden. Ist dies der Fall, so sind zwei Möglichkeiten zu unterscheiden. Die tetragonale Einheitszelle kann entweder analog der orthorhombischen mit ihrer *c*-Achse in der Ebene der Substratoberfläche oder aber senkrecht zur Substratoberfläche ausgerichtet sein.

Kohärent auf STO(001) (Strontiumtitanat, Vgl. Kap. 2.1.1) wachsen SRO-Schichten gewöhnlich in der orthorhombischen Struktur [28, 29, 30]. Hierbei liegt die $[001]_O$ -Achse in der Schichtebene entlang einer kubischen Richtung des Substrats ($[100]_S$ oder $[010]_S$) und die $[110]_O$ -Achse orthogonal zur Oberfläche (parallel zu $[001]_S$, Vgl. Abb. 4). Dabei sind die Gitterkonstanten der SRO-Schicht durch die Gitterparameter des Substrats festgelegt ($c_O = 2a_C$ und $\sqrt{a_O^2 + b_O^2} = 2a_C$), was aufgrund der elastischen Reaktion auch die Rotations- und Verkippungswinkel der Sauerstoffoktaeder bestimmt [31]. Damit wird die Dehnung nicht nur durch eine Veränderung der Gitterparameter, sondern auch durch eine Variation des Winkels zwischen den beiden Kristallachsen aufgenommen, was letztlich zu einer monoklinen Symmetrie führt. Aufgrund der sehr geringen Größe der Abweichung wird die Struktur jedoch allgemein weiterhin als orthorhombisch bezeichnet.

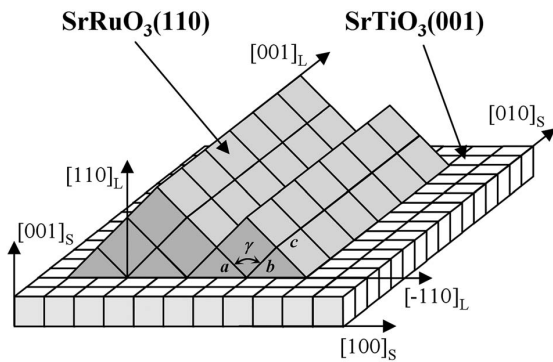


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Ausrichtung der orthorhombischen Einheitszelle einer SRO-Schicht (Index L) auf kubischem STO-Substrat (Index S) bei heteroepitaktischem Wachstum aus [28]. Die orthorhombische c -Achse $[001]_L$ liegt dabei in der Ebene der Substratoberfläche, die $[110]_L$ -Richtung senkrecht dazu.

Der Prozess des epitaktischen Wachstums von SRO-Schichten auf STO(001) wechselt den Wachstumsmodus vom anfänglichen Lagenwachstum zum Stufengleiten [32, 33] und bringt Schichten mit glatter Oberfläche und rund 4 Å hohen Terrassenstufen hervor. Die Qualität der Oberfläche der Schicht ist auch von der Terminierung der Substratoberfläche (Vgl. Kap. 2.1.1) abhängig. Von Bedeutung für gutes Wachstum ist hierbei die einheitliche Terminierung, vorzugsweise mit TiO₂, da SRO darauf schneller wächst. Ist die Oberfläche des STO-Substrats sowohl SrO- als auch TiO₂-terminiert, was aufgrund der Diffusion von Strontium zur Substratoberfläche bei hohen Temperaturen oder aufgrund einer mangelhaften Behandlung der Substratoberfläche verursacht werden kann, so können Schichten mit Defekten (Löchern) entstehen.

Auch für die Ausrichtung der c -Achse der orthorhombischen Einheitszelle des SRO ist die Beschaffenheit der Substratoberfläche von Bedeutung. Je nach Ausrichtung der c -Achse der SRO-Einheitszelle parallel zur $[100]_S$ - oder zur $[010]_S$ -Richtung des Substrats entstehen unterschiedliche kristallographische Domänen. Ist der Winkel zwischen den kubischen Gittervektoren der Substratoberfläche und den Stufenkanten bei entsprechend fehlgeschnittenen Substraten klein, so können eindomänige Schichten hergestellt werden, da sich die c -Achse der orthorhombischen Einheitszelle des SRO bevorzugt entlang solcher Stufenkanten ausrichtet [34, 35, 30]. Wird dies nicht gezielt verfolgt, sind folglich vier unterschiedliche kristallographische Domänen zu unterscheiden.

Aufgrund der starken räumlichen Ausdehnung des $4d$ -Orbitals des Ruthenium findet eine starke Hybridisierung mit den $2p$ -Orbitalen des Sauerstoffs statt, was für die Austauschwechselwirkung (Superaustausch) ursächlich [36] und Grund für eine hohe magnetokristalline Anisotropie ist. Daher ist bei Magnetisierungsmessungen mit parallel zu einer Schweren Richtung angelegtem äußeren Feld bei tiefen Temperaturen keine vollständige Ausrichtung der magnetischen Momente mit typischerweise experimentell verfügbaren Magnetfeldstärken möglich. Für Ruthenium ergibt sich mit der Konfiguration $4d(t_{2g})^4$ und Spin-Ausrichtung nach den HUND'schen Regeln ($\uparrow t_{2g}^3, \downarrow t_{2g}^1$) ein magnetisches Moment von $2 \mu_B$ [37]. Experimentell und mithilfe von Berechnungen konnten für Einkristalle Werte der magnetischen Momente im Bereich von $0,9 \mu_B - 2,0 \mu_B$ pro Ru ermittelt werden [22]. Grund für diese Verringerung sind (i) die p - d -Hybridisierung, die auch vom Verkipfungswinkel der Sauerstoffoktaeder abhängig ist, (ii) eher kollektiver statt atomarer Bandmagnetismus [38] sowie (iii) eine unvollständige Ausrichtung der Magnetisierung in verschiedenen Domänen aufgrund der hohen magnetokristallinen Anisotropie und der zufälligen Ausrichtung kristallographischer Domänen [39].

Als Leichte Richtung der Magnetisierung wurde in Einkristallen die $[100]_O$ -Achse identifiziert [29]. Als wesentlich komplexer stellt sich die Situation in dünnen Schichten dar. So liegt die Leichte Richtung in kompressiv auf STO gewachsenen Schichten nicht entlang einer einzelnen kristallographischen Richtung, sondern in der $(001)_O$ -Ebene (senkrecht zur c -Achse) [30] mit einem temperaturabhängig variierenden Winkel zur Schichtnormalen. Dieser beträgt nahe T_C^{SRO} etwa 45° und bei kryogenen Temperaturen etwa 30° [20, 40, 30] und hängt außerdem von der Schichtdicke ab. Da für orthorhombische SRO-Schichten auf STO grundsätzlich vier verschiedene kristallographische Domänen zu unterscheiden sind, ergeben sich vier uniaxiale Leichte Richtungen der Magnetisierung. Magnetisierungsmessungen von kohärent auf (001) -orientierten STO-Substraten gewachsenen SRO-Einzelschichten ergaben magnetische Momente in einem Bereich von $0,6 \mu_B - 1,9 \mu_B$ pro Ru [41, 42, 43, 30].

Die CURIE-Temperatur von SRO-Einkristallen liegt bei $T_C = 160$ K [44, 38]. In kompressiv gedehnten, kohärenten Schichten auf STO ist sie jedoch aufgrund der geringen Schichtdicke (*finite size effect*) um wenige Kelvin gegenüber dem Einkristallwert verringert [41, 42]. Eine deutliche Abnahme wurde jedoch erst für besonders dünne Schichten ($d < 3$ nm) festgestellt [45]. Es wurden beispielsweise CURIE-Temperaturen von 150 K [20] und 144 K [46] (Vgl. Abb. 5) bestimmt.

In Abb. 5 ist außerdem eine Messung des spezifischen elektrischen Widerstands dargestellt. Es zeigt sich ein metallisches Transportverhalten bei hochqualitativen Schichten [41, 43] mit einem Knick bei der CURIE-Temperatur aufgrund der Etablierung der ferromagnetischen Ordnung. Aufgrund der hohen Leitfähigkeit und seiner guten Wachstumseigenschaften wird SRO oft als Elektrodenmaterial für Oxidschichtsysteme genutzt.

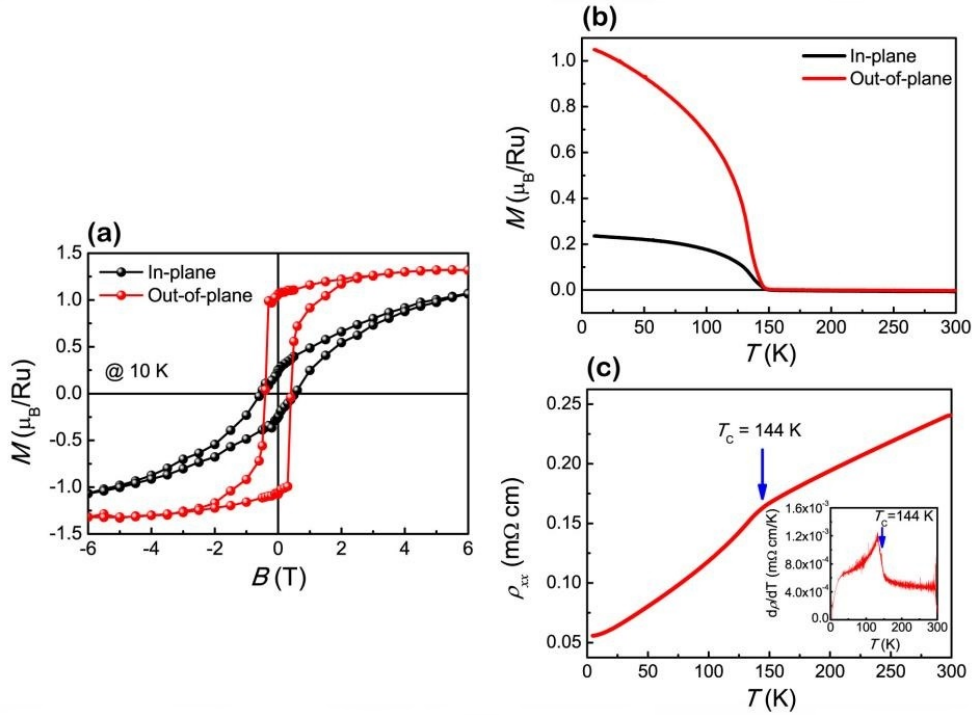


Abbildung 5: Typische Ergebnisse von Magnetisierungs- und Transportmessungen aus [46] an einer 50 Einheitszellen dicken SRO-Schicht auf STO(001). Die temperaturabhängige Magnetisierung wurde in einem Magnetfeld von 0,1 T nach einem Feldkühlprozess bestimmt.

2.1.3 Lanthan-Strontium-Manganat

Lanthan-Strontium-Manganat (LSMO) ist ein weichmagnetischer Vertreter aus der Materialklasse der Manganate,³ die sich durch das Auftreten des Kolossalen Magnetwiderstands zu einem Forschungsfeld von großem Interesse etablierten [47]. Sie können mit der Summenformel $\text{T}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$ beschrieben werden, wobei T für ein dreiwertiges Lanthanid- (oder Bi^{3+} -) Kation und D für ein dreiwertiges Alkali- (oder Pb^{2+} -) Kation steht und Sauerstoff im Zustand O^{2-} vorliegt.

Perowskitische Manganate der Form $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, wobei $x \in [0, 1]$ das Verhältnis der beiden Kationen Mn^{4+} und Mn^{3+} festgelegt ($(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Mn}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}_3^{2-}$), haben ein komplexes Phasendiagramm [48]. Das in der vorliegenden Arbeit verwendete $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ ($x = 0,3$) ist ferromagnetisch für Temperaturen unterhalb seiner CURIE-Temperatur von $T_C = 370$ K [49, 50]. Zu dieser ferromagnetischen Ordnung kommt es durch den von Zener vorgestellten Mechanismus des Doppelaustauschs [51], wobei die ferromagnetische Ausrichtung der magnetischen Momente aufgrund der Kopplung durch Leitungselektronen (Austausch) bevorzugt wird. Da dabei ein Elektron des Sauerstoff- $2p$ -Orbitals an das e_g -Orbitals des Mn^{4+} -Ions abgegeben und die Leerstelle im Orbital des Sauerstoffs von einem Elek-

³Der entsprechende englische Begriff *manganite* ist eigentlich nur für Verbindungen mit Mn^{4+} zutreffend, wurde aber von Jonker und Van Santen [49] generalisiert und auch für Verbindungen mit gemischten oder anderen Valenzen übernommen.

tron eines Mn^{3+} -Ions aufgefüllt wird, spricht man vom Doppelaustausch.

Das durchschnittliche magnetische Moment von rund $3,7 \mu_{\text{B}}$ pro Mn [50] kann bei Betrachtung des Elektronenspins und unter Vernachlässigung des sehr geringen Bahndrehimpulses mit dem Verhältnis x der beiden auftretenden Valenzen des Mangankations errechnet werden. Da in der teilweise gefüllten $3d$ -Schale von Mn^{3+} vier Elektronen im *spin-up*-Zustand enthalten sind (für Mn^{4+} sind es drei) und jedes dieser Elektronen mit $1 \mu_{\text{B}}$ zum magnetischen Gesamtmoment des Ions beiträgt, ergibt sich das durchschnittliche magnetische Moment pro Manganion zu

$$m_{\text{Mn}} = 0,7 \cdot 4 \mu_{\text{B}} + 0,3 \cdot 3 \mu_{\text{B}} = 3,7 \mu_{\text{B}}. \quad (1)$$

Als Einkristall lässt sich $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ mit einer rhomboedrischen Einheitszelle der Raumgruppe $R\text{-}3c$ mit einer Gitterkonstanten von $a_R = 5,741 \text{ \AA}$ und einem Winkel von $\alpha_R = 60,43^\circ$ beschreiben. Die Sauerstoffoktaederrotationen führen zu einem Mn-O-Mn-Bindungswinkel von $166^\circ - 167^\circ$ mit einer Mn-O-Bindungslänge von $1,954 \text{ \AA}$ [52] und werden in der Glazer-Notation als $a^-a^-a^-$ beschrieben [52]. Die Verzerrung des Sauerstoffoktaeders findet aufgrund des JAHN-TELLER-Effekts [53] statt, was zur einer Absenkung der Energie des einfach besetzten e_g -Orbitals des Mn^{3+} -Ions führt. Bei leicht vereinfachender pseudokubischer Betrachtung der Kristallstruktur ergibt sich der Gitterparameter zu $a_{pc} = 3,876 \text{ \AA}$ [54].

LSMO-Schichten können unter Zugdehnung eine tetragonale Kristallstruktur (Raumgruppe $Cmcm$) mit Oktaederrotation der Form $a^+a^-a^0$ aufweisen [55]. Für unter elastischer Zugdehnung gewachsene Schichten, was eine Vergrößerung der Gitterkonstante in der Ebene der Grenzfläche bedeutet, erwartet man typischerweise eine daraus resultierende Reduktion der Gitterkonstante senkrecht zur Grenzfläche. Für ultradünne LSMO-Schichten auf STO wurde jedoch eine Streckung der Einheitszelle senkrecht zur Grenzfläche entdeckt [56]. Vailionis *et al.* fanden neben dieser Erhöhung des Gitterparameters eine Unterdrückung der Sauerstoffoktaederrotationen für eine zwei Einheitszellen dicke, grenzflächen-nahe Schicht [57]. Beides ließe sich nicht mit konventioneller Gitterfehlانpassung, sondern durch eine Verschiedenheit der kristallographischen Symmetrien zwischen LSMO und STO an der Grenzfläche erklären. Ein darauffolgender Übergangsbereich, dessen Dicke mit der Gesamtfilmstärke variiert, zeigt, wenn auch zunächst abgeschwächt, wieder die erwarteten Sauerstoffoktaederrotationen der Form $a^+a^-a^0$, die auch im anschließenden restlichen Film auftreten. In den grenzflächenfernen Schichten stellt sich graduell die erwartete Reduktion des zur Oberfläche senkrechten Gitterparameters ein.

Die magnetokristalline Anisotropie einer epitaktisch auf SrTiO_3 gewachsenen und dehnungsentspannten LSMO-Schicht wurde 2006 von Ziese *et al.* [58] untersucht. Es wurde die $[110]_{pc}$ -Kristallachse als Leichte Richtung identifiziert. Eine Ausrichtung der magnetischen Momente entlang der $[100]_{pc}$ -Achse ist ebenfalls leicht möglich. Als Harte Richtung wurde die $[001]_{pc}$ -Achse gefunden. Die den Schlussfolgerungen zugrundeliegenden, magnetfeldabhängigen Magnetisierungsmessungen entlang dieser Richtungen sind in Abbildung 6 gezeigt. Zwischen einer Temperatur von 330 K und der CURIE-Temperatur wird die $[100]_{pc}$ -Achse zur Leichten Richtung [59].

Auch die CURIE-Temperatur selbst unterliegt Änderungen. Neben ihrer Reduktion unter Zugdehnung fanden Kim *et al.* 2010 [60] eine starke Abnahme der CURIE-Temperatur bei Abnahme der Schichtdicke. Betrug sie für dicke Schichten noch 360 K, wurden für eine zehn Einheitszellen dicke Schicht noch 340 K, für eine fünf Einheitszellen dicke Schicht jedoch nur noch 130 K gemessen.

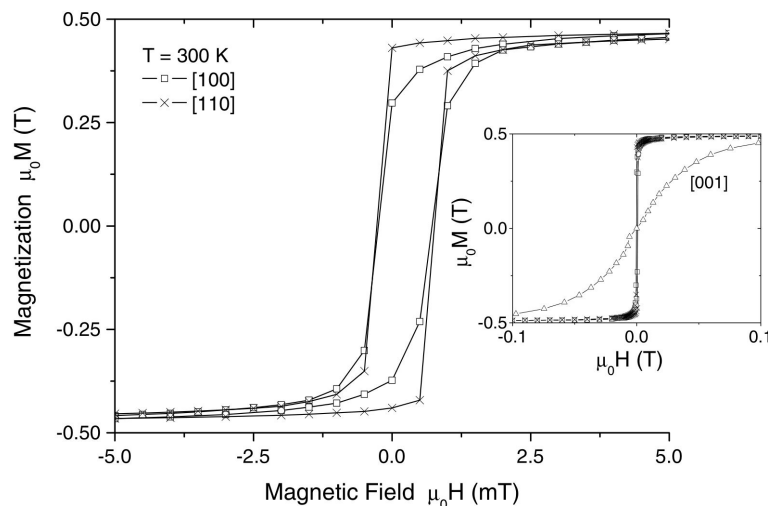


Abbildung 6: Magnetfeldabhängige Magnetisierungsmessungen an einer 150 nm dicken, auf STO gewachsenen LSMO-Schicht bei 300 K aus [58].

2.2 Methoden

Im folgenden Kapitel werden die Methoden und Gerätschaften vorgestellt, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit genutzt wurden, um das Wachstum der untersuchten dünnen Schichten durchzuführen und die Eigenschaften der entstandenen Proben zu charakterisieren. Erläutert werden die zugrundeliegenden Prinzipien der Messmethoden, bevor genutzte Geräte und wichtige Einstellungen beschrieben werden.

2.2.1 Probenwachstum

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Proben wurden mit Hilfe von Gepulster Laserdeposition, kurz PLD (vom Englischen *pulsed laser deposition*), hergestellt. Das Schichtwachstum kann *in situ* mittels Beugung hochenergetischer Elektronen bei Reflexion, kurz RHEED (vom Englischen *reflection high-energy electron diffraction*), überwacht werden. Das Grundprinzip der PLD ist, mit Hilfe eines Laserstrahls Material eines Targets lokal so stark zu erhitzen, dass ein Plasma entsteht, wodurch Material auf ein gegenüber (*on-axis* Geometrie) angebrachtes Substrat übertragen wird. Bevor die zugrundeliegenden Mechanismen näher erläutert werden, ist im Folgenden der Aufbau der PLD-Kammer, der schematisch in Abbildung 7 dargestellt ist, beschrieben.

Neben einem Laser (IV) besteht der Aufbau aus einer Probenkammer, in der Drücke von bis zu $1 \cdot 10^{-8}$ mbar durch eine Kombination aus Vor- und Turbopumpen erreichbar sind und die alle zur Probenherstellung wichtigen Komponenten enthält, dem System zur Erzeugung

der hochenergetischen Elektronen (II) und dem Fluoreszenzschirm (III) zur Aufzeichnung des Beugungsmusters. Der Laserstrahl (rot dargestellt) wird durch ein Eintrittsfenster in die Probenkammer geleitet und auf die Oberfläche eines Targets ausgerichtet, welches sich auf dem Targetkarussell mit antreibendem Motor (VI) befindet. Dem gegenüber ist das Substrat auf einem Probenhalter am Heizer (I) befestigt.

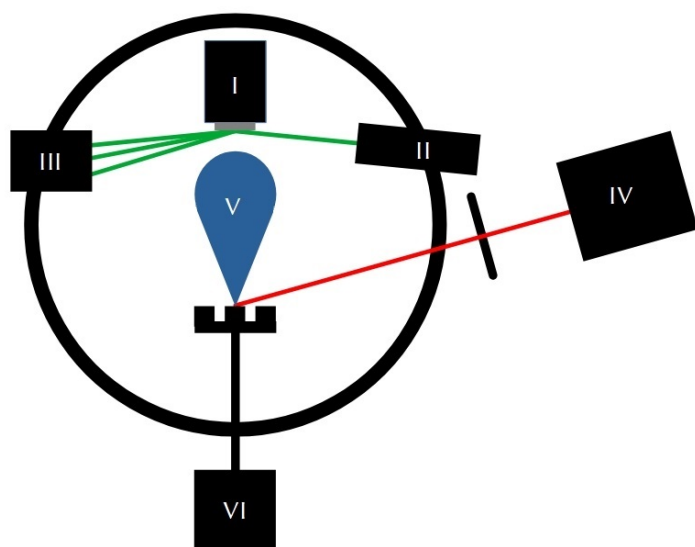


Abbildung 7: Aufbau einer PLD-Kammer mit angeschlossenem RHEED (II und III) sowie Laser (IV), Heizer (I) mit Substrat (grau) und Targets auf Targetkarussell mit zugehörigem Motor (VI). Der Elektronenstrahl ist grün, der Laserstrahl rot und die Plasmakeule blau dargestellt.

Oggleich das Konzept der **Gepulsten Laserdeposition** einfach erscheint, sind die zugrundeliegenden Mechanismen von deutlich komplexerer Natur. Im Folgenden werden neben einer detaillierteren Beschreibung der Funktionen der Komponenten auch die Prozesse der Laserabtragung, der Plasmabildung und -ausbreitung sowie des Schichtwachstums dargestellt.

Ein KrF-Excimerlaser stellt gepulstes Laserlicht mit einer Wellenlänge von $\lambda = 248 \text{ nm}$ zur Verfügung, welches durch ein Eintrittsfenster in die Vakuumkammer geleitet wird. Die Pulsfrequenz, in einem Bereich von $f_P = 1 \dots 10 \text{ Hz}$, und die Laserpulsenergie, wobei damit die pro Laserpuls eingetragene Energie gemeint ist, können eingestellt werden. Die Sammellinsen des strahlleitenden Systems und eine Blende, die die intensitätsschwachen Ränder abdeckt, formen das Strahlprofil und erzeugen einen wenige Quadratmillimeter großen, beleuchteten Fleck auf der Targetoberfläche. Die Laserfluenz, also die Pulsenergie pro beleuchteter Targetoberfläche, ist von den Linsenpositionen und der Laserleistung abhängig.

Das mit Laserpulsen zu beschießende Target, welches das Material für die zu wachsende Schicht enthält, befindet sich auf einem Targetkarussell mit Platz für bis zu drei weitere Targets, sodass Schichten hergestellt werden können, bei denen eine Kombination von bis zu vier verschiedenen Materialien möglich ist. Die vom Laserstrahl eingebrachte Energie führt zunächst zu einer Anregung der Elektronen des Targetmaterials in höhere Energiezustände, was zu einer Umwandlung in thermische, chemische und mechanische Energie und damit letztlich zu einer Abtragung des Targetmaterials [61] und zur Entstehung einer typischen, leuchtenden Plasmakeule führt. Hierzu muss die Laserfluenz eine Grenzwelle

überschreiten, die für viele Oxide üblicherweise in einem Bereich von $1 \text{ J/cm}^2 - 3 \text{ J/cm}^2$ liegt [62]. Die Eindringtiefe des Laserlichts ist abhängig von seiner Wellenlänge und sollte möglichst nicht zu groß sein, um die Verdampfung auf eine dünne Schicht an der Oberfläche zu beschränken, weshalb der Ultraviolettbereich besonders geeignet ist [63]. Längere Laserpulsdauern von einigen zehn Nanosekunden führen zu einer stärkeren Wechselwirkung zwischen dem Laserstrahl und dem sich ausbreitenden Plasma, was wiederum eine weitere Erwärmung und teilweise Ionisierung des verdampfenden Materials zur Folge hat [64]. Die abgetragenen Atome und Ionen kollidieren im hochdichten Plasma in der Nähe der Targetoberfläche und breiten sich nahezu senkrecht zu ihr aus [65, 66]. Es wird ein geeignetes Hintergrundgas genutzt, um die kinetische Energie der Teilchen zu reduzieren, bevor diese auf die Substratoberfläche treffen, die von einem Heizer auf eine Temperatur von mehreren Hundert Grad Celsius erhitzt werden kann. Dort können sie an der Oberfläche diffundieren und wieder ins Vakuum abgegeben werden oder an energetisch günstigen Positionen als Adatome gebunden werden [67, 68], was zum Schichtwachstum führt. Solche energetisch günstigen Positionen können Substratstufenkanten, andere Adatome oder Defekte sein.

Das Zusammenspiel der Prozesse bestimmt die Art des resultierenden Schichtwachstums. Man unterscheidet dabei zwischen dem VOLMER-WEBER-Wachstum, auch Inselwachstum (*island growth*) genannt, dem FRANK-VAN DER MERWE-Wachstum, auch Lagenwachstum (*layer-by-layer growth*) genannt, dem STRANSKI-KRASTANOV-Wachstum, was eine Mischung aus anfänglichem Lagenwachstum und späterem Inselwachstum ist, und dem Stufengleiten (*step-flow growth*).

Das Stufengleiten tritt bei einer geringen Depositionsrate, einer hohen Diffusion und einer atomar glatten Substratoberfläche auf. Dann bevorzugen die Adatome eine Anlagerung an den Terrassenstufen der Substrate [62]. Es entsteht eine, von der Übernahme der Terrassenstufen abgesehen, atomar glatte Schicht.

Eine höhere Anzahl von Adatomen führt zum Lagenwachstum, da diese Cluster bilden können, die als Nukleationszentren fungieren [69]. Diese Nukleationsflächen wachsen, bis die Monolage fast aufgefüllt ist und das Wachstum der nächster Lage beginnt [62]. Stufengleiten und Lagenwachstum zeichnen sich durch zweidimensionales Wachstum aus.

Demgegenüber steht das Inselwachstum. Hierbei führen eine hohe Depositionsrate und eine geringe Diffusion zur Bildung neuer Nukleationszentren, bevor die vorherige Monolage abgeschlossen ist [70]. Diese Wachstumsart ist meist unerwünscht, da sie zu einer hohen Schichtrauigkeit führt und dieses dreidimensionale Wachstum den Abbau von epitaktischer Dehnung unterstützt.

Eine Methode zur Charakterisierung der kristallinen Oberfläche der Schicht bei der Laserdeposition stellt die **Beugung hochenergetischer Elektronen bei Reflexion**, kurz RHEED (vom Englischen *reflection high-energy electron diffraction*), dar. Hierbei wird die Beugung von Elektronen an der Kristallstruktur der Oberfläche untersucht, um Rückschlüsse auf die kristallographischen Eigenschaften der Schicht sowie Informationen zum Wachstum derselben zu gewinnen. Aufgrund der Interaktion der hochenergetischen Elektronen mit Gasmolekülen ist eine Anwendung eigentlich nur im Ultrahochvakuum möglich. Rijnders *et al.* stellten 1997 eine Möglichkeit vor, RHEED auch in einem hohen

Sauerstoffdruck zu betreiben [71], was erlaubt, die genannten Informationen *in situ*, also direkt während des Wachstums zu erhalten. Ermöglicht wird dies, indem die effektive freie Weglänge der Elektronen durch ein differentielles Pumpensystem möglichst hoch gehalten wird. Die Elektronen durchlaufen also einen möglichst langen Weg bei einem niedrigeren Gasdruck, bevor sie die zu untersuchende Oberfläche erreichen.

Die Elektronen werden zunächst mit einer Spannung von 30 kV beschleunigt und unter einem kleinen Winkel von etwa 2° auf die Oberfläche geschossen, bevor auf einem Fluoreszenzbildschirm das Beugungsgitter des Kristalls abgebildet wird. Damit lassen sich Aussagen zu Gitterstruktur und -parametern sowie zur Oberflächenqualität treffen. Aus dem geringen Einfallswinkel der Elektronen resultiert eine geringe Eindringtiefe von nur 1...2 nm, was die Entwicklung der Gitterstruktur der obersten Atomlagen und der Qualität der Oberfläche während des Wachstums verfolgbar macht.

Die Intensität der Beugungsreflexe variiert je nach Vollständigkeit der obersten Lage. Elektronen, die an der vorletzten Schicht reflektiert wurden, können durch Material, was die oberste Schicht bildet, abgeschirmt werden und somit nicht den Detektor erreichen. Dieser Prozess ist abhängig von der Bedeckung. Beginnt eine neue Schicht zu wachsen, werden mehr Elektronen abgeschirmt und die Reflexintensität nimmt ab. Mit zunehmendem Wachstum werden von der nun neuen obersten Schicht mehr Elektronen reflektiert und die Intensität nimmt wieder zu. Die dadurch entstehenden Oszillationen der Helligkeit eines Reflexes lassen sich zur Beurteilung des Schichtwachstums nutzen. Jede Oszillation steht dabei für eine gewachsene Einheitszelle.⁴

Dieser Mechanismus ist je nach Wachstumsmodus unterschiedlich gut beobachtbar und wird vor allem beim Lagenwachstum genutzt. Bei Inselwachstum führt besonders die hohe Abschirmung der Elektronen zu einer Reduktion der Intensität und die fehlende Kohärenz des Schichtwachstums an verschiedenen Stellen der von Elektronen bestrahlten Oberfläche zu einem Ausbleiben der zeitlich periodischen Intensitätsschwankungen der Beugungsreflexe.

Bei sehr glatten Oberflächen ist die Ausbildung von KIKUCHI-Linien zu beobachten, weshalb sie als Hinweis auf sehr gute Oberflächenqualität genutzt werden. Ihr Auftreten aufgrund von Mehrfachstreuung von Elektronen wurde erstmals 1928 von S. Kikuchi beschrieben [72]. Zu sehen sind sie beispielsweise in Abbildung 17b.

Das im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendete System besteht aus einer PLD-Kammer der Firma SURFACE GmbH mit angeschlossenem RHEED sowie einem KrF-Excimerlaser von COHERENT.

2.2.2 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie, kurz AFM (vom Englischen *atomic force microscopy*), stellt eine hochauflösende Methode zur Untersuchung der Topographie und der physikalischen

⁴In der Messpraxis wird der Zeitverlauf des Integrals der Intensität über eine kleine Fläche des Leuchtschirms rund um einen Reflex ermittelt, was die typischen zeitlichen Oszillationen als Mittel zur Beurteilung des Schichtwachstums ergibt (siehe Abb. 17a).

Eigenschaften von Oberflächen dar. Sie wurde erstmals 1986 von Binning *et al.* vorgestellt [73] und gehört zu den Rastersondenmethoden, da die Informationsgewinnung durch punktweises Abtasten der Oberfläche mit einer Messspitze erfolgt. Die sehr feine Messspitze tritt dabei mit der Probenoberfläche in Kraftwechselwirkung, wobei Abbildungen mit bis zu atomarer Auflösung möglich sind [74]. Es existieren verschiedene Abwandlungen der Rasterkraftmikroskopie, sodass unter anderem auch magnetische und chemische Wechselwirkungen, Elastizitätseigenschaften, Oberflächenladungen und lokale Ströme gemessen werden können. In der vorliegenden Arbeit wird die Methode jedoch zur Analyse der Oberflächentopographie der verwendeten Substrate und der hergestellten Schichten genutzt.

Die Funktionsweise der Rasterkraftmikroskopie beruht auf der Kraftwechselwirkung zwischen der Probe und einer feinen Messspitze, die sich an einem Federbalken (engl. *cantilever*) befindet, der sich unter Krafteinwirkung verbiegt. Die Detektion dieser Verbiegung geschieht durch eine einfache, aber sehr sensitive Methode. Ein Laserstrahl wird auf die Rückseite des Federbalkens fokussiert und seine Reflexion wird auf einem Viersegmentphotodetektor abgebildet. Abweichungen von der Nullstellung, also Verbiegungen des Federbalkens, werden dann durch Differenzströme, die aufgrund einer Verschiebung des Reflexes hervorgerufen wurden, detektiert.

Zur Kraftwechselwirkung zwischen Messspitze und Probenoberfläche tragen die attraktiven VAN-DER-WAALS-Kräfte und für geringere Abstände die PAULI-Repulsion bei. Beide Wechselwirkungen zusammen beschreibt das LENNARD-JONES-Potential V_{LJ} (Gl. 2) mit einer Nullstelle beim Abstand $\Delta z = \sigma$ und der Tiefe der Potentialmulde ϵ an seiner tiefsten Stelle $\Delta z = \sqrt[6]{2}\sigma$.

$$V_{LJ}(\Delta z) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{\Delta z} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{\Delta z} \right)^6 \right] \quad (2)$$

Da die Messspitze und die Probenoberfläche aus einer Vielzahl von Atomen aufgebaut sind, überlagern sich viele solcher Atom-Atom-Wechselwirkungen. Das Problem kann vereinfacht als Kugel vor einer Ebene beschrieben werden, was eine Verringerung der Exponenten bewirkt, jedoch die generelle Form des Potentials nicht verändert [75].

Zur Bildentstehung wird die auf die eben beschriebene Weise mit der Oberfläche interagierende Messspitze zeilenweise über den zu untersuchenden Probenbereich gefahren (dieser wird also „abgerastert“). Die Positionierung, sowohl in der Ebene als auch bei der Höhenanpassung, findet über einen Piezoscanner statt, der eine Bewegung in diesen drei Raumrichtungen ermöglicht. Die Höhenanpassung geschieht, indem die Verbiegung des Federbalkens auf einem konstanten Niveau gehalten wird. Diese Verbiegung ist mithilfe des Viersegmentphotodetektors ermittelbar und wird in einem Regelkreis mit dem gesetzten Sollwert verglichen. Bei Abweichungen erfolgt eine Nachregelung, welche als Höheninformation der Probenoberfläche genutzt wird. Die Positionierung mittels des Piezoscanners kann entweder über Kalibrierfaktoren (*open-loop*-Scanner) oder mit einem zusätzlichen Regelkreis (*closed-loop*-Scanner, mithilfe meist kapazitiver, zusätzlicher Sensoren) gesteuert werden, um Drift- und Hystereseeffekte der Piezokristalle ausgleichen zu können.

Es existiert außerdem meist ein Probenstisch, der zur Grobpositionierung, also zum Finden der Probenposition und zur groben Annäherung, genutzt wird, da die Piezoscanner

oftmals zur Wahrung der Präzision nur eine Reichweite von lateral $100\ \mu\text{m}$ und vertikal $15\ \mu\text{m}$ haben.

Die aufgenommenen Messdaten werden an einen Computer zur weiteren Auswertung und Bilddarstellung übermittelt.

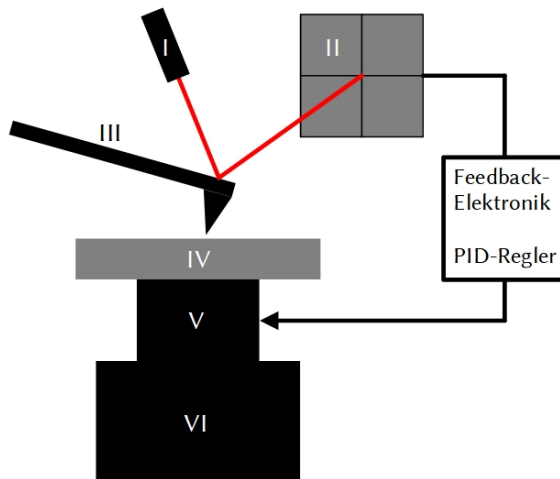


Abbildung 8: Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops mit Laser (I), Viersegmentphotodetektor (II), Federbalken mit Messspitze (III), Probe (IV) auf Piezoscanner (V) und dem Probentisch (VI).

Zur Aufnahme der Höheninformation können unterschiedliche Messmodi verwendet werden. Neben dem klassischen Kontaktmodus, bei dem die Messspitze im permanenten Kontakt mit der Oberfläche verbleibt und die Höhennachführung durch die Wahrung einer konstanten Verbiegung des Federbalkens umgesetzt wird, gibt es den Tapping-Modus (auch *semicontact-* oder *intermittent-contact-mode*), bei dem die Messspitze in eine Schwingung versetzt wird, die durch die Nähe zur Probenoberfläche beeinflusst wird. Aus der Stärke des Einflusses werden Rückschlüsse auf die Topographie und die lokalen mechanischen Eigenschaften der Probe möglich. Da keine permanente starke Wechselwirkung zwischen Probe und Oberfläche stattfindet, ist dieses von DIGITAL INSTRUMENTS entwickelte Verfahren ein oberflächen- und messspitzenschonendes Verfahren, welches heute einen Standardabbildungsmodus darstellt.

Im Jahr 2008 veröffentlichten Schröter *et al.* [76] ein Modell, in dem der Federbalken samt Spitze als Punktmasse an einer Feder betrachtet wird. Die Bewegung lässt sich danach als getriebener harmonischer Oszillator darstellen. Die Gleichung 3 stellt die Differentialgleichung eines solchen dar, wobei m dessen Masse, δ die Dämpfungskonstante, k die Federkonstante, F_{ts} die Kraft zwischen Messspitze (*tip*) und Probenoberfläche (*surface*), sowie F_{ext} die äußere Anregungskraft darstellt.

$$m\ddot{z} + \delta\dot{z} + k(z - z_0) = F_{ts}(z, \dot{z}) + F_{ext}(t) \quad (3)$$

Für eine freischwingende Spitze ($F_{ts} = 0$) stellt dies ein bekanntes Problem der klassischen Mechanik dar. Wegen der Nichtlinearität der Kraft F_{ts} zwischen Spitze und Pro-

benoberfläche (Vgl. Gl. 2) kann diese Differentialgleichung jedoch nur näherungsweise, zum Beispiel mit der harmonischen Näherung, gelöst werden.

Während einer Messung wird der Federbalken durch einen zusätzlichen Piezoaktuator nahe seiner Resonanzfrequenz zum Schwingen angeregt. Die Schwingungsamplitude beträgt einige zehn Nanometer und wird mithilfe eines Lock-In-Verstärkers aus der Verschiebung des Laserreflexes auf dem Viersegmentphotodetektor ermittelt. Bei einem geringen Abstand zwischen Messspitze und Probe wird diese durch die bereits beschriebene Kraftwechselwirkung F_{ts} beeinflusst, welche als Dämpfungsglied wirkt. Bei Anregung im repulsiven Modus führt dies zu einer Verschiebung der Resonanzkurve zu höheren Frequenzen, was wiederum zu einer Verringerung der Schwingungsamplitude und einer Phasenverschiebung führt [76]. Die vom Abstand zwischen Messspitze und Probenoberfläche abhängige Schwingungsamplitude ist im Tappingmodus die Regelgröße und wird stets mit einem Zielwert (*Setpoint*) verglichen und dient damit als Maß zur Höhenanpassung.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde zur Untersuchung der Oberflächen von STO-Substraten und hergestellten Proben das Rasterkraftmikroskop DIMENSION 3000 der Firma DIGITAL INSTRUMENTS / VEECO, Baujahr 1997, genutzt. Eingebaut ist darin ein *open-loop*-Scanner mit einem lateralen Scanbereich von circa $100\ \mu\text{m}$ und der Fähigkeit, vertikale Höhenanpassungen in einem Bereich von $15\ \mu\text{m}$ zu ermöglichen. Es wurden Messspitzen vom Typ SSS-NCLR-50 (SUPERSHARPSILICON™) der Firma NANOSENSORS™ verwendet, die für die präzise topographische Untersuchung harter Oberflächen geeignet sind und mit einem gegenüber ihrer freien Amplitude um fünf Prozent verringerten Amplitudensetpoint nahe ihrer Resonanzfrequenz von rund $155\ \text{kHz}$ betrieben wurden.

Zur Auswertung und Bearbeitung der Bilder wurde die freie Software GWYDDION [77] genutzt. Zur quantitativen Beschreibung der Oberflächenrauigkeit fand mit der Mittleren Quadratischen Rauigkeit ein Standardmaß Verwendung. Dieses berücksichtigt das Quadrat der Abweichungen der Höhenwerte der einzelnen Bildpunkte z_i zum Mittelwert der Höhenangaben \bar{z} aller n Bildpunkte, was in Gleichung 4 verdeutlicht wird.

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (z_i - \bar{z})^2} \quad (4)$$

2.2.3 Röntgenstreuung

Im folgenden Kapitel werden die Methoden zur Untersuchung kristallographischer Eigenschaften mithilfe von Röntgenstrahlen vorgestellt. Mit Röntgenreflektometrie und Röntgendiffraktometrie ist im Rahmen einer zerstörungsfreien Strukturaufklärung eine Bestimmung der Schichtdicke und der Gitterparameter sowie ein Prüfen auf kohärentes Wachstum möglich.

Genutzt wurde für diese Untersuchungen das Diffraktometer D8 DISCOVER der Firma BRUKER. Darin wird die Probe auf einem Halter aufgeklebt und kann in drei Raumrichtungen bewegt, sowie in zwei Richtungen gekippt und um die Oberflächennormale rotiert werden. Als wichtige, strahlformende Elemente zwischen Röntgenquelle und Probe wurden

ein GÖBEL-Spiegel zur Parallelisierung der Röntgenstrahlung, ein Schlitz mit einer Weite von 2 mm zur Begrenzung des bestrahlten Bereichs und ein Germanium-Monochromator eingebaut. Vor dem Detektor befindet sich ein einstellbarer Schlitz, mit dem zwischen Auflösung und Intensität abgewogen werden kann. Der eingebaute Monochromator reduziert das Röntgenspektrum auf Kupfer-K $_{\alpha 1}$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 1,540\,56\text{ \AA}$.

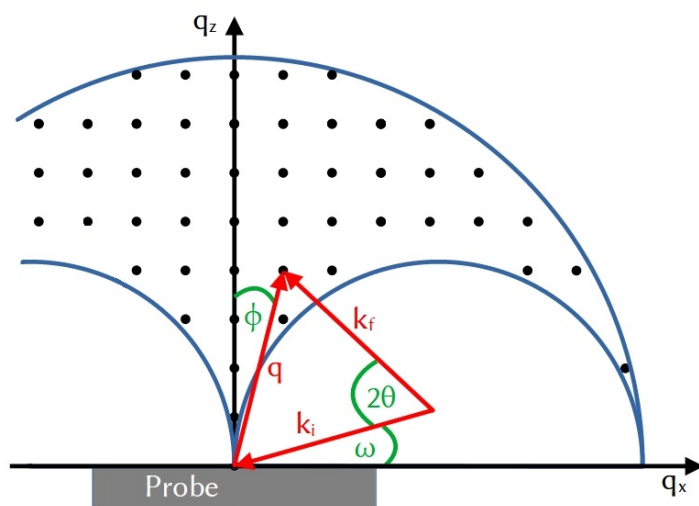


Abbildung 9: Veranschaulichung der Röntgenbeugung mit einfallendem und ausfallendem Wellenvektor k_i und k_f , dem Streuvektor q sowie dem Verkipfungswinkel ϕ , dem Einfallswinkel ω und dem Streuwinkel 2θ . Die dargestellte Ebene des reziproken Raums wird durch (q_x, q_z) aufgespannt.

Diese Wellenlänge bestimmt den Betrag der Größe des einfallenden Wellenvektors \vec{k}_i . Dieser trifft unter einem Einfallswinkel ω auf die zu untersuchende Struktur⁵ und wird gegenüber seiner Ursprungsrichtung um den Streuwinkel 2θ gebeugt oder reflektiert und trifft als ausfallender Wellenvektor k_f auf den Detektor. Die Differenz aus ausfallendem und einfallendem Wellenvektor wird Beugungsvektor $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ genannt. Dieser Zusammenhang wird in Abbildung 9 deutlich. Darin ist ebenfalls das Konzept des reziproken Raums angedeutet, was im zweiten Teil dieses Kapitels, der sich mit der Röntgendiffraktometrie beschäftigt, eingeführt wird. Im Folgenden wird zunächst die Röntgenreflektometrie und die dadurch ermöglichte Schichtdickenbestimmung vorgestellt.

Die **Röntgenreflektometrie** ermöglicht eine Bestimmung von Dicken, Dichten und Rauigkeiten von Einzelschichten. In der vorliegenden Arbeit wird sie jedoch nur als relativ einfache Möglichkeit genutzt, die Dicke der Proben zu bestimmen, da die Ermittlung von Rauigkeiten und Dichten per Modellierung und Anpassung der Messkurven geschehen muss, was im vorliegenden Fall von Bilagen zu aufwändig und kompliziert ist und die Rauigkeiten der Oberfläche per Rasterkraftmikroskopie bestimmt werden können. Im Folgenden werden die theoretischen Grundlagen sowie die Bestimmung der Schichtdicke des untersuchten Filmes aus den Messdaten beschrieben.

⁵Für Röntgenreflektometrie ist der Einfallswinkel zwischen einfallendem Strahl und Probenoberfläche definiert, für die Röntgendiffraktometrie ist er jedoch zwischen einfallendem Strahl und Gitterebene des Kristalls definiert. Eine solche Unterscheidung wird durch den Fehlschnittwinkel des Substrats notwendig.

Für Röntgenstrahlung mit einer Energie im keV-Bereich kann der komplexe Brechungsindex eines dünnen Films durch Gleichung 5 angenähert werden [78].

$$n = 1 - \delta + i\beta \quad (5)$$

Hierbei ist $(1 - \delta)$ der Realteil und β der Imaginärteil. Für ein homogenes Medium und entfernt von Absorptionskanten lassen sich diese annähern als

$$\delta \approx \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \rho_e \quad (6)$$

$$\beta \approx \frac{\lambda}{4\pi} \mu \quad (7)$$

mit dem klassischen Elektronenradius r_e , der Elektronendichte ρ_e sowie dem linearen Absorptionskoeffizient μ . Wendet man für die Grenzfläche zwischen Luft und zu untersuchender Schicht das Brechungsgesetz an, so liefert dies den kritischen Winkel α_c der Totalreflexion für Röntgenstrahlung.

$$\alpha_c \approx \sqrt{2\delta} = \lambda \sqrt{\frac{r_e \rho_e}{\pi}} \quad (8)$$

Bei Verwendung von Röntgenstrahlung tritt also für Einfallswinkel kleiner als der kritische Winkel ($\omega_i < \omega_c$) Totalreflexion an der Grenzfläche von Luft zu Probe auf. Für einen Bereich (mit $\omega_i > 3\omega_c$), der näherungsweise durch FRESNEL-Reflektivität ($R_F \propto \omega_i^{-4}$) gegeben ist, sind auf dem abfallendem Intensitätsverlauf KIESSIG-Oszillationen [79] erkennbar. Diese entstehen durch konstruktive und destruktive Interferenz der an verschiedenen Grenzflächen reflektierten Strahlen und sind abhängig von der internen Schichtstruktur, Rauigkeit der Grenzflächen und der Gesamtfilmstärke d . Letztere ist unter Anwendung von Gleichung 9 aus den Abständen der Intensitätsmaxima zu bestimmen.

$$d = \frac{(i - j)\lambda}{2(\sin \theta_i - \sin \theta_j)} \quad (9)$$

Hierbei kennzeichnen i und j die Beugungsordnungen, θ_i und θ_j die zugehörigen Winkelagen und λ die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung.

Bei der Untersuchung von Multilagen tritt eine Überlagerung der Reflexionen der Einzelschichten auf [80], was komplexere Reflexionskurven hervorruft. Meist weisen diese jedoch große Maxima der Reflexion an der gesamten Schicht auf. Die genaue Form des Intensitätsverlaufs ist hingegen abhängig von der Dicke der einzelnen Lagen, deren Unterschied im Brechungsindex (der hauptsächlich durch die Dichte der Materialien gegeben ist und dessen Erhöhung zu schärferen KIESSIG-Oszillationen führt) sowie der Schichtrauigkeit, deren Erhöhung zu einem schnelleren Abfall der Gesamtintensität führt. Die Bestimmung der Schichtdicke mittels Röntgenreflektometrie ist daher nur an besonders glatten Schichten mit einer Dicke $d < 100$ nm möglich, was in vorliegender Arbeit gegeben ist.

In der Messpraxis wird die streuwinkelabhängige Intensität $I(2\theta)$ unter der Bedingung $2\theta = 2 \cdot \omega$ aufgenommen und aus den Abständen der Maxima mithilfe von Gleichung 9 die

Dicke der Schicht bestimmt. Beispielhaft ist eine resultierende Messkurve im Kapitel 4 in Abbildung 19a gezeigt.

Die **Röntgendiffraktometrie** ermöglicht die Untersuchung der Kristallstruktur mittels Beugung und Interferenz von Röntgenstrahlung an periodisch angeordneten Gitteratomen. Die Bestimmung der Orientierung und der Gitterkonstanten des Kristallgitters ermöglicht auch das Prüfen der Kohärenz des Schichtwachstums. Zur Analyse der bei der Beugung an Kristallen entstandenen Reflexe wird das Konzept des Reziproken Raums genutzt. Letzterer ist der Fourierraum des realen Kristallgitters (Realraum). Seine Basisvektoren $\{a^*, b^*, c^*\}$ können aus denen des Realraums $\{a, b, c\}$ mithilfe der in Gleichung 10 gezeigten Beziehungen bestimmt werden.

$$\vec{a}^* = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \quad \vec{b}^* = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \quad \vec{c}^* = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \quad (10)$$

Ein reziproker Gittervektor ist aus diesen Basisvektoren mithilfe der MILLER-Indizes zusammengesetzt: $\vec{G} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$. Ist der bereits zu Beginn des Kapitels eingeführt Streuvektor $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ (mit $k = \frac{2\pi}{\lambda}$) mit einem reziproken Gittervektor identisch, so tritt bei elastischer Streuung konstruktive Interferenz und damit ein Beugungsreflex auf. Dies ist die nach ihrem Entdecker benannte LAUE-Bedingung und ist in Gleichung 11 gezeigt.

$$\vec{q} = \vec{G} \quad (11)$$

Dieser Zusammenhang ist ebenfalls in Abbildung 9 verdeutlicht, in der der Streuvektor \vec{q} gerade einen Punkt des reziproken Gitters erreicht. Je nach Größe des Einfallswinkels ω des einfallenden Strahls zur Probenoberfläche und des Streuwinkels 2θ zwischen ausfallendem und einfallendem Strahl ergibt sich bei fester Wellenlänge, und damit fester Länge der Wellenvektoren, ein Bereich des reziproken Raums, der dabei maximal untersucht werden kann. Dieser ist in Abbildung 9 blau umrahmt. Gebiete außerhalb desselben können vom Streuvektor nicht erreicht werden, da sonst entweder der einfallende oder ausfallende Strahl durch die Probe gehen müsste oder die Länge der Wellenvektoren nicht ausreichend ist. Eine kleinere Wellenlänge ermöglicht einen größeren Streuvektor und damit eine Untersuchung mit höherer Auflösung ($|\vec{k}| \propto \lambda^{-1}$).

Der Zusammenhang zwischen Einfalls- und Ausfallswinkel legt auch die Ausrichtung des Streuvektors und damit den Verkippungswinkel $\phi = \frac{1}{2}(2\theta - 2\omega)$ zwischen ihm und der q_z -Achse des Reziproken Raumes fest (Vgl. Abb. 9). Hält man für eine Messung den Kippwinkel ϕ konstant, kann ein Intensitätsprofil auf einem Abschnitt einer Geraden durch den reziproken Raum aufgenommen werden. Für $\phi = 0$ steht diese senkrecht auf der (001)-Ebene der Schicht und die zugehörige Gitterkonstante (c) kann bestimmt werden. Dafür ist diese relativ zeitunaufwändige Messung durchzuführen und aus der Lage des entsprechenden Intensitätsmaximums kann mithilfe der BRAGG-Bedingung (Gl. 12) der Gitterebenenabstand d , der der Gitterkonstante c entspricht, bestimmt werden.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (12)$$

Hierbei entspricht n der Beugungsordnung, λ der Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung, d dem Netzebenenabstand und θ dem Winkel des Reflexes ($= \frac{1}{2} \cdot 2\theta$).

Führt man, unter deutlich höherem Zeitaufwand, eine Reihe solcher sogenannter ω - 2θ -Scans mit verschiedenen, jeweils leicht unterschiedlichen Kippwinkeln ϕ durch, so lässt sich das Intensitätsprofil in einem zweidimensionalen Bereich des Reziproken Raums kartieren. Eine solche Reziproke Gitterkarte erlaubt die simultane Bestimmung von zwei Gitterparametern, wenn für das aufgenommene Intensitätsprofil die Koordinaten $\{\omega, 2\theta\}$ in $\{q_x, q_z\}$ und weiter (mit Gl. 10) in $\{a, c\}$ umgerechnet werden. Der erste Schritt, die Umrechnung der Winkel in Koordinaten des Reziproken Raumes gelingt über die in Gleichung 13 dargestellte Relation.⁶

$$\begin{pmatrix} q_x \\ q_z \end{pmatrix} = \frac{2\pi}{\lambda} \begin{pmatrix} \cos(2\theta - \omega) - \cos(\omega) \\ \sin(\omega) + \sin(2\theta - \omega) \end{pmatrix} \quad (13)$$

Neben dieser Bestimmung der Gitterparameter lässt sich direkt aus der Reziproken Gitterkarte $I(q_x, q_z)$ ablesen, ob eine Schicht kohärent auf dem Substrat gewachsen ist, wenn man einen Bereich des Reziproken Raums vermisst, der den gleichen Reflex sowohl von der Schicht als auch vom Substrat enthält. Meist wird dazu ein asymmetrischer und intensitätsstarker Reflex (z.B. (103)) vermessen. Bei Kohärenz befinden sich die Reflexe von Schicht und Substrat direkt übereinander, haben also die gleiche Gitterkonstante in der Ebene ($q_x^{Schicht} = q_x^{Substrat}$, also $a^{Schicht} = a^{Substrat}$). Wächst die Schicht hingegen entspannt, sind beide Reflexe entlang der q_x -Achse gegeneinander verschoben.

2.2.4 Magnetometrie

Ein weit verbreitetes und präzises Instrument zur temperatur- und feldabhängigen Messung magnetischer Momente ist das Supraleitende Quanteninterferometer, kurz SQUID (vom Englischen *superconducting quantum interference device*). Im folgenden Kapitel soll dessen Funktionsweise sowie Hinweise zu Messpraxis und Datenauswertung dargelegt werden. Da das Grundprinzip auf dem JOSEPHSON-Effekt beruht, soll eine kurze Erläuterung desselben vorangestellt werden [81].

Der JOSEPHSON-Effekt beschreibt den Tunnelstrom zwischen zwei Supraleitern. Er wurde 1962 von Brian Josephson vorausgesagt [82] und zunächst an Supraleitern durch Messungen bestätigt. Später wurde der Begriff verallgemeinert genutzt, wenn von schwach über eine Tunnelbarriere miteinander gekoppelten, makroskopischen Wellenfunktionen die Rede ist. Ströme in einem Supraleiter werden nicht von einzelnen Elektronen, sondern von COOPER-Paaren [83] getragen. Diese sind zwei durch indirekte Wechselwirkungen miteinander gekoppelte Elektronen mit einem Gesamtimpuls von 0. Sind zwei Supraleiter durch eine wenige Nanometer dicke, nichtsupraleitende Schicht getrennt, so nennt man diese Anordnung JOSEPHSON-Kontakt. Die Tunnelwahrscheinlichkeit von COOPER-Paaren stimmt

⁶Dieser Zusammenhang ist nachzuvollziehen, wenn man bedenkt, dass der Betrag der Wellenvektoren $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f| = \frac{2\pi}{\lambda}$ ist und die Winkelrelationen der hinteren, großen Klammer der komponentenweisen Addition von $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ folgen.

mit der für einzelne Elektronen überein, da das Tunneln eines COOPER-Paares ein kohärenter Prozess ist und nicht eine zufällige Kombination des Tunnelns zweier einzelner Elektronen. Dies zeigt auch die makroskopische Quantennatur des supraleitenden Zustands, da der eben formulierte Zusammenhang auch als Tunneln der makroskopischen Wellenfunktion, die die Gesamtheit aller supraleitender Elektronen beschreibt, aufgefasst werden kann.

Die Suprastromdichte J_s durch den JOSEPHSON-Kontakt kann mit der 1. JOSEPHSON-Gleichung (Gl. 14) beschrieben werden.

$$J_s(\varphi) = J_c \cdot \sin \varphi \quad (14)$$

Hierbei stellt J_c die kritische oder maximale JOSEPHSON-Stromdichte dar, die von der Stärke der Kopplung über den Kontakt bestimmt wird und oberhalb derer die COOPER-Paarbindungen aufbrechen und der Tunnelprozess nicht mehr verlustfrei stattfinden kann. Die Phasendifferenz der makroskopischen Wellenfunktionen der COOPER-Paare in den beiden supraleitenden Gebieten beiderseits der Barriere wird mit φ bezeichnet.

Die 2. JOSEPHSON-Gleichung (Gl. 15) beschreibt die Zeitabhängigkeit der Phasendifferenz vom Unterschied des elektrochemischen Potentials auf beiden Seiten des Kontakts. Dies kann auch als Quanteninterferenzeffekt der makroskopischen Wellenfunktionen der beiden Kontaktseiten aufgefasst werden.

$$\frac{\delta\varphi}{\delta t} = \frac{2\pi}{\Phi_0} \int_1^2 \vec{E}(\vec{r}, t) d\vec{l} \quad (15)$$

Dabei ist Φ_0 das magnetische Flussquant. Das elektrochemische Potential wird als Linienintegral seines Gradienten \vec{E} entlang des Kontakts ausgedrückt, sodass erkennbar ist, dass sich 15 zu 16 vereinfacht, wenn man eine konstante Spannung U an den JOSEPHSON-Kontakt anlegt.

$$\frac{\delta\varphi}{\delta t} = \frac{2\pi}{\Phi_0} U \quad (16)$$

Daraus wird ersichtlich, dass die Phasendifferenz mit der Zeit linear ansteigt und die JOSEPHSON-Stromdichte J_s (Vgl. Gl. 14) mit der JOSEPHSON-Frequenz (Gl. 17) oszilliert.

$$\frac{f}{U} = \frac{1}{\Phi_0} \simeq 483,598 \frac{\text{MHz}}{\mu\text{V}} \quad (17)$$

Neben einer Betrachtung dieser aufgrund einer Potentialdifferenz hervorgerufenen Oszillationen des JOSEPHSON-Stroms als zeitliche Interferenz, kann beim Anlegen eines externen Magnetfeldes auch eine räumliche Interferenz beobachtet werden. Die Suprastromdichte J_s zeigt aufgrund der Durchsetzung des JOSEPHSON-Kontakts mit einem magnetischen Fluss räumliche Oszillationen entlang desselben, wobei der magnetische Fluss, der den Kontakt innerhalb einer Oszillationsperiode durchsetzt, genau einem Flussquant Φ_0 entspricht.

Der gesamte, über den Kontakt fließende JOSEPHSON-Strom I_s^m zeigt eine Abhängigkeit vom den gesamten Kontakt durchsetzenden magnetischen Fluss Φ , die dem FRAUNHOFER-Beugungsmuster für die Beugung an einem Spalt entspricht (Gl. 18).

$$I_s^m(\Phi) = I_c \cdot \left| \frac{\sin \frac{\pi\Phi}{\Phi_0}}{\frac{\pi\Phi}{\Phi_0}} \right| \quad (18)$$

Diese Abhängigkeit zeigt für $\Phi = n \cdot \Phi_0$ Nullstellen, da dann die Stromdichten der beiden Kontakthälften gleich groß sind und in entgegengesetzter Richtung fließen und sich dadurch gerade kompensieren.

Diese Magnetfeldabhängigkeit des maximalen JOSEPHSON-Stroms zeigt eine grundsätzliche Eignung von JOSEPHSON-Kontakten, als empfindliche Magnetfeldsensoren eingesetzt werden zu können. Bauelemente, die aus einer supraleitenden Schleife, die von einem oder mehreren JOSEPHSON-Kontakten unterbrochen ist, bestehen, werden als *Supraleitende Quanteninterferenzdetektoren* bezeichnet. Der Name liegt in ihrer Eigenschaft begründet, die supraleitende Wellenfunktion in zwei Teilwellen aufzuspalten und auf der anderen Seite des JOSEPHSON-Kontaktes zur Interferenz zu bringen, wobei der die Schleife durchsetzende Fluss die oben bereits angesprochene Phasenverschiebung bewirkt.⁷

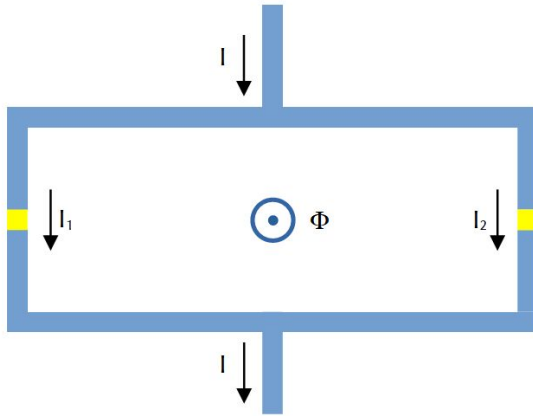


Abbildung 10: Prinzipieller Aufbau eines Supraleitenden Quanteninterferenzdetektors mit den beiden JOSEPHSON-Strömen $I_{s,1} = I_c \sin(\varphi_1)$ und $I_{s,2} = I_c \sin(\varphi_2)$ über die JOSEPHSON-Kontakte (gelb) und dem die supraleitende Schleife (blau) durchdringenden magnetischen Fluss Φ .

Je nach Betriebsmodus werden DC-SQUIDS (*direct current*) und RF-SQUIDS (*radio frequency*) unterschieden. Da das im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendete Magnetometer der ersten Kategorie angehört, werden diese im Folgenden beschrieben.

DC-SQUIDS bestehen aus zwei, durch eine supraleitende Schleife verbundenen JOSEPHSON-Kontakten. Diese supraleitende Schleife wird von einem Gleichstrom I durchflossen und ist von einem magnetischen Fluss Φ durchsetzt, der durch ein Magnetfeld $H = B/\mu_0$ hervorgerufen wird (Vgl. Abb. 10). Führt man die oben beschriebenen Betrachtungen für diese Anordnung fort, so erhält man als Abhängigkeit des maximal möglichen Suprastroms I_s^m vom magnetischen Fluss Φ den in Gleichung 19 gezeigten Zusammenhang.⁸

$$I_s^m = 2I_c \left| \cos \left(\pi \frac{\Phi}{\Phi_0} \right) \right| \quad (19)$$

Ein variabler magnetischer Fluss führt also zu Modulationen des maximalen Suprastroms I_s^m . Hierbei ist zu beachten, dass der die supraleitende Schleife durchsetzende magnetische Fluss vom externen Fluss und vom zirkulierenden Strom abhängt ($\Phi = \Phi_{ext} - LI$ mit

⁷In der Optik würde dies der Zweistrahlinterferenz entsprechen.

⁸In der Optik würde dies dem Beugungsmuster eines Doppelspalts entsprechen.

dem zirkulierenden Strom I und der Induktivität der Schleife L). Im Gegensatz zu einem einfachen, geschlossenen supraleitendem Ring kann der magnetische Fluss jedoch durch die JOSEPHSON-Kontakte in den Ring eintreten, was den induzierten Ringstrom und damit den entstehenden Fehler begrenzt. Im eben beschriebenen statischen Fall ($V = 0$) kann die Änderung des kritischen Stroms $I_c(\Phi)$ genutzt werden, um kleinste Änderungen des externen magnetischen Flusses zu bestimmen. Messtechnisch praktischer ist jedoch, bei einem konstanten Bias-Strom $I > I_c$ die entstehenden Modulationen der Gleichspannung V über dem SQUID zu messen. Damit wird das SQUID als hochempfindlicher Fluss-Spannungs-Wandler betrieben.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein SQUID-Magnetometer der Firma QUANTUM DESIGN vom Typ MPMS 3 genutzt. Bei diesem sind die supraleitenden Detektionsspulen so gewickelt, dass sie als Gradiometer zweiten Grades wirken, also nicht auf konstante Magnetfelder oder lineare Feldgradienten reagieren, jedoch zur Messung von lokalen Magnetfeldstörungen genutzt werden können. Damit ist es möglich, die Probe einem konstanten externen Magnetfeld auszusetzen und dennoch das bedeutend kleinere, von den magnetischen Momenten der Probe hervorgerufene Magnetfeld zu bestimmen. Letzteres ist weder konstant noch ist dessen Änderung zeitlich linear, da die Probe nichtlinear (und periodisch) zwischen den Detektionsspulen bewegt wird.

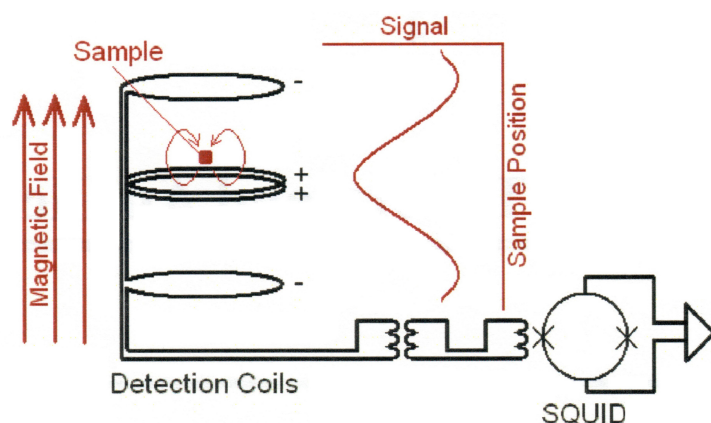


Abbildung 11: Anordnung von Probe, Magnetfeld, Detektionsschleifen und SQUID des in der vorliegenden Arbeit genutzten Magnetometers aus [84].

Die Probe wird zur Messung auf einen Probenhalter geklebt, mit dem sie an einem langen Stab in das mehrfach thermisch abgeschirmte Gerät eingesetzt werden kann. Je nach Orientierung der Probe auf dem Halter, kann die Messung mit einem externen Magnetfeld senkrecht oder parallel zur Probenoberfläche durchgeführt werden. Dieses Magnetfeld kann in einem Bereich von ± 5 T variiert und die Temperatur in einem Bereich von 1,8 K – 400 K eingestellt werden. Dadurch werden magnetfeldabhängige Messungen $M(H)$ bei konstanter Temperatur oder temperaturabhängige Messungen $M(T)$ bei konstantem Feld möglich, was eine umfassende Untersuchung des Verhaltens der magnetischen Momente einer Probe ermöglicht.

Bei der Auswertung der Messdaten müssen mehrere Aspekte berücksichtigt werden. Misst man das magnetische Moment einer Probe in Abhängigkeit vom externen Magnetfeld, wird auch ein Signal des diamagnetischen Substrats aufgenommen. Aufgrund der negativen magnetischen Suszeptibilität muss das Messsignal um einen linear im Magnetfeld sinkenden Anteil korrigiert werden. Dazu wird der Hochfeldanteil des Messsignals linear angepasst und die gesamte Magnetisierungsschleife um den erhaltenen, linear mit dem Feld abfallenden Anteil korrigiert.

Unter Umständen kann ein Messartefakt von eingeschlossenem Sauerstoff auftreten, welches sich, hauptsächlich in temperaturabhängigen Messungen, als schmales, aber mit steigendem Magnetfeld wachsendes Maximum äußert. Ist dies der Fall, tritt das störende Signal bei einer Temperatur von knapp 46 K auf und kann leicht durch Interpolation des Messsignals in einem Bereich von 44 K – 48 K korrigiert werden. Falls nötig, wurde dies für die in dieser Arbeit gezeigten Magnetisierungskurven bereits durchgeführt.

Bei sehr tiefen Temperaturen machen sich außerdem paramagnetische Einflüsse von Substratunreinheiten oder von an Probenhalter oder Kleber haftenden, paramagnetischen Verunreinigungen bemerkbar. Diese steigen generell zu tiefen Temperaturen deutlich an, können aber nicht leicht vom Messsignal getrennt und somit nicht korrigiert werden.

Da die Magnetfeldspulen des SQUID-Magnetometers Typ-2-Supraleiter sind, werden sie von Flussschläuchen durchzogen, deren Dichte je nach gewünschter Feldstärke variiert. Eine Änderung des Magnetfeldes bedeutet dabei eine Bewegung der Flussschläuche durch den Supraleiter, wobei sie an Defekten festgehalten werden können (*pinning*). Dies bewirkt einen Fehler im gewünschten, zum Messen genutzten Magnetfeld, da dies vom durch den Strom eingestellten Magnetfeld abweicht. So könnte auch bei einem eingestellten Spulenstrom von $I = 0$ noch ein Restfeld verbleiben, was eine nachträgliche Korrektur des Feldes nötig macht. Diese wird im Folgenden beschrieben.

Da der Fehler der Größe des Magnetfeldes von der Vorgeschichte des Magneten abhängig ist, muss eine Korrektur für jede Messprozedur einzeln erfolgen, weshalb die in der vorliegenden Arbeit gezeigten Hysteresekurven möglichst in gleicher Weise aufgenommen wurden. Für eine solche Messequenz wurde ein Testobjekt vermessen, für das die Abhängigkeit der Magnetisierung linear vom Magnetfeld abhängt. Dazu wurde ein sauberes STO-Substrat verwendet. Für große Messfelder ist die Abweichung von Mess- und realem Feld gering, weshalb eine lineare Anpassung des Messsignals in diesem Bereich zur Bestimmung der Suszeptibilität χ des STO-Testsubstrats durchgeführt wurde. Mithilfe von Gleichung 20 wurde das reale Feld H_{real} über die Zuordnung der Messwerte M_{mess} zu den zu erwartenden Werten der Magnetisierung bestimmt.

$$H_{real} = \frac{M_{mess} - M(H_{mess} = 0)}{\chi} \quad (20)$$

Die Feldkorrektur ergibt sich aus $\Delta H = H_{mess} - H_{real}$ und kann zur Korrektur der Messfelder für Hysteresekurven verwendet werden.

In Abbildung 12a ist diese Abweichung des Magnetfeldes vom eingestellten Messfeld dargestellt. Viele der in der vorliegenden Arbeit untersuchten, interessanten Schaltvorgänge

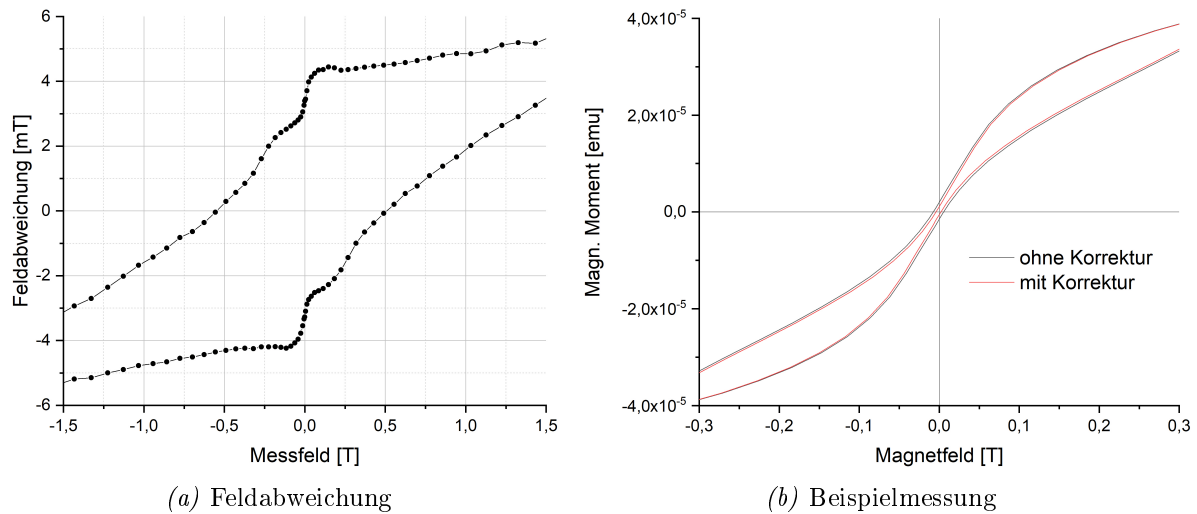


Abbildung 12: Feldabweichung in Abhängigkeit vom Messfeld und Beispielmessung mit (rot) und ohne (schwarz) Korrektur.

finden jedoch bei Magnetfeldern statt, bei denen die relative Abweichung äußerst gering ist. Beispielhaft für die Auswirkung der Feldkorrektur ist in Abbildung 12b der Kleinfeldbereich einer Hystereseschleife samt zugehöriger, korrigierter Messkurve dargestellt. Wie zu sehen ist, ist die Durchführung der Magnetfeldkorrektur jedoch für eine exakte Bestimmung von Koerzitivfeldern notwendig. So ändert sich dieses im gezeigten Beispiel von 5,5 mT auf 2 mT. Werden in den folgenden Kapiteln Koerzitivfelder vermessen, so wurde ohne weiteren Vermerk die Feldkorrektur angewendet.

3 Stand der Forschung

Die aufgrund ihrer komplexen Konfiguration der magnetischen Momente interessante Austauschfeder wurde zunächst in Metallen entdeckt und untersucht sowie in den letzten Jahren auch in oxidischen Perowskitheterostrukturen nachgewiesen. Mit der Darlegung dieser Entwicklung wird eine Erläuterung des Phänomens sowie ein Überblick über den Stand der Forschung, insbesondere an magnetischen, aus LSMO und SRO bestehenden Bi- und Multilagen, gegeben. Zuletzt werden daraus resultierende Fragen und die Zielstellung der vorliegenden Arbeit abgeleitet.

Bei der Untersuchung von Bilagen oder anderen Heterostrukturen, die aus einem weich- und einem hartmagnetischem Material bestehen, kann eine gegenseitige Beeinflussung des magnetischen Schaltverhaltens der beiden Komponenten beobachtet werden. Coehoorn *et al.* stellten so 1989 einen zweiphasigen Permanentmagnet mit hoher Koerzitivität und hoher Remanenz her [3]. Kneller *et al.* lieferten 1991 die Erklärung des zugehörigen Mechanismus des Umschaltens der magnetischen Momente [4]: in magnetisch stark gekoppelten Systemen aus einem Hart- und einem Weichmagnet weist die Hysterese ein mittleres Koerzitivfeld und eine mittlere remanente Magnetisierung auf, wobei ein Austauschfedermagnet mit größerem Energieprodukt⁹ entsteht. Ohne Einfluss eines externen Magnetfeldes sind die magnetischen Momente des Hart- und des Weichmagneten in die gleiche Richtung ausgerichtet. Nach Anlegen eines äußeren Feldes drehen sich die magnetischen Momente des Weichmagneten derart in Feldrichtung, dass sie an der Grenzfläche wie die des Hartmagneten ausgerichtet sind, mit steigendem Abstand zur Grenzfläche jedoch zunehmend in Feldrichtung rotieren. Dieser Vorgang ist bei Verringerung des Magnetfeldes reversibel und zeigt somit die Eigenschaften einer Feder, was zum Namen des Phänomens beitrug.

Fullerton *et al.* untersuchten 1998 [85] und 1999 [86] austauschgekoppelte Sm-Co/TM-Bilagen (TM = Co oder Fe) und fanden ein reversibles Schalten der magnetischen Momente der weichmagnetischen Lage (Fe und Co), was schematisch in Abbildung 13 dargestellt ist. Aufgrund der unterschiedlichen Kristallsymmetrien von Eisen und Cobalt konnte geschlossen werden, dass für die Austauschkopplung keine kristallographische Kohärenz nötig ist. Ein Vergleich der experimentellen Funde mit Simulationsergebnissen eröffnet die Möglichkeit der Nutzung von Bilagen als Modellsystem zur Untersuchung der Austauschkopplung und zeigt damit deren Relevanz für die Entwicklung und Verbesserung von Hochleistungspermanentmagneten. Hellwig *et al.* stellten im Jahr 2000 [87] Untersuchungen an Fe₅₅-Pt₄₅/Ni₈₀-Fe₂₀ Austauschfederfilmen mittels MOKE¹⁰ an, bei denen sich die für austauschgekoppelte Systeme typischen Schleifenformen zeigten. Der Weichmagnet schaltet reversibel bei kleinen Feldern, der Hartmagnet irreversibel bei höheren Feldern. Während bisher davon ausgegangen wurde, dass sich die Austauschfeder lediglich im weichmagnetischen Material formt, konnte hier jedoch gezeigt werden, dass sich die kontinuierliche Drehung der magnetischen Momente auch ein Stück in den Hartmagnet fortsetzt.

⁹Das Energieprodukt ist ein Maß für die in einem magnetischen Material gespeicherte magnetische Energie.

¹⁰Magnetooptischer KERR-Effekt

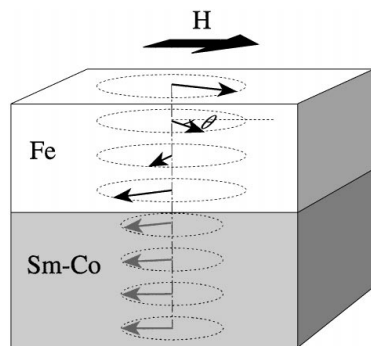


Abbildung 13: Austauschfeder in Sm-Co/Fe-Bilagen aus [86].

Ein Jahr später gelang es Yan *et al.* [88] durch Messungen mittels oberflächensensitivem MOKE die Umkehr der Magnetisierung von weich- und hartmagnetischer Lage separat zu messen und dabei die Grenze zwischen einem einstufigen (gemeinsamen) Schaltvorgang zu einem Austauschfederschaltverhalten zu bestimmen. Diese ist abhängig von der Länge der Austauschfeder, also der Domänenwandbreite, des Weichmagneten in einem externen Feld sowie von der Haltekraft, die vom Hartmagnet auf die Domänenwand ausgeübt wird. Auch in komplexeren Materialien wurde für Austauschfedern typisches Verhalten entdeckt. So fanden Roy *et al.* 2009 [89] eine Austauschfeder in Nanokompositen aus hartmagnetischem $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ und weichmagnetischem $\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ und Remya *et al.* 2016 [90] in Nanokompositen aus $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ und Fe_3O_4 .

In Bilagen aus oxidischen Perovskiten wurde 2014 von Li *et al.* [8] ebenso das Vorhandensein einer Austauschfeder nachgewiesen. Die Untersuchungen an Bilagen der beiden Ferromagneten LSCO^{11} (mit hoher Koerzivität) und LSMO (mit niedriger Koerzivität) mittels Magnetometrie und XMCD¹² zeigten ein reversibles Schalten nicht allein in der weichmagnetischen LSMO -Schicht, sondern ein gleichzeitiges Schalten einer grenzflächennahen Schicht des LSCO . Abschließend weisen die Autoren auf die einzigartige Einstellbarkeit der magnetischen Eigenschaften komplexer oxidischer Systeme durch eine indirekte Austauschwechselwirkung zwischen Übergangsmetallionen, die mehrere Valenzzustände besitzen, hin, was in ferromagnetischen Metallsystemen nicht typisch ist. Weitere Untersuchungen an diesem System folgten. So gelang es Kane *et al.* 2019 [91] durch Untersuchungen an einer Bilage aus einer LSMO -Schicht mit konstanter Dicke und einer keilförmigen LSCO -Schicht einen Weg zu finden, Austauschverschiebung (*exchange bias*) und Koerzivität der weichmagnetischen LSMO -Schicht unabhängig voneinander zu beeinflussen.

Ein bedeutsamer Unterschied zwischen den metallischen Austauschfedersystemen, in denen sich die Austauschfeder in der weichmagnetischen Lage ausbildet, und dem eben vorgestellten oxidischen Perovskitsystem ist die Ausprägung von dessen Austauschfeder in seiner hartmagnetischen Schicht. Dies geschieht ebenso in den im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Bilagen aus LSMO und SRO , zu denen im Folgenden interessante und für die Arbeit wichtige Vorkenntnisse dargelegt werden. Von Ke *et al.* im Jahr 2004 [9] und 2005 [92] durchgeführte magnetometrische Untersuchungen an auf SrTiO_3 gewachsenen Bilagen

¹¹ $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_3$ (Lanthan-Strontium-Cobaltat)

¹²Zirkularer Magnetischer Röntgendichroismus (*X-ray magnetic circular dichroism*)

aus SrRuO_3 und $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ zeigten eine Verschiebung der Kleinen Hystereseschleifen (*minor loops*) der Magnetisierung in Richtung des vorher angelegten Ausrichtungsmagnetfeldes. Grund für diesen Effekt (*positive exchange bias*) ist eine antiferromagnetische Austauschkopplung der magnetischen Momente an der Grenzfläche der beiden Schichten.

An mittels PLD hergestellten, hochqualitativen Supergittern aus LSMO und SRO untersuchten Ziese *et al.* 2010 [93] die magnetische Kopplung zwischen den einzelnen Lagen. Mittels *ab initio*-Rechnungen fanden sie heraus, dass die antiferromagnetische Kopplung über die Mn-O-Ru-Bindung vermittelt wird. Außerdem sei sie stark von der magnetokristallinen Anisotropie sowie von der Vermischung zwischen den Lagen abhängig. Letztere kann auch die grenzflächennahen magnetischen Momente reduzieren, wie Rechnungen zeigten. In einer weiteren Veröffentlichung [94] wiesen sie mittels an solchen Supergittern durchgeführter Magnetometrie zwei unkonventionelle Mechanismen zur Umkehr der Magnetisierung nach. Ein bei tiefen Temperaturen ($T < 62\text{ K}$) auftretender zweistufiger Prozess und ein bei höheren Temperaturen ($T > 62\text{ K}$) auftretender dreistufiger. Diese Übergangstemperatur passe zu einer Veränderung der magnetokristallinen Anisotropie in einem Temperaturbereich von $60\text{ K} - 70\text{ K}$, den sie im gleichen Jahr publizierten [30]. Der Mechanismus der Magnetisierungsumkehr werde durch ein Zusammenspiel aus magnetokristalliner Anisotropie und Domänenwandbreite bestimmt. Je nach Temperatur dehne sich die BLOCH-Wand in eine Schicht aus und lasse diese bei Reduktion des äußeren Magnetfeldes zuerst umschalten.

Darauffolgende Untersuchungen [95] an LSMO-SRO-Supergittern mit atomar dünnen Zwischenschichten aus STO zeigten eine starke Veränderung bezüglich der magnetischen Eigenschaften, besonders bezüglich der antiferromagnetischen Grenzflächenkopplung sowie der Austauschverschiebung (*exchange bias*), welche mit abnehmender Grenzflächenkopplung zunimmt. Da letztere durch die Mn-O-Ru-Bindung vermittelt wird (siehe oben), wird sie durch die Zwischenlagen aufgehoben. 2012 fanden Ziese *et al.* schließlich die Grenze der Stabilität der ferromagnetischen Ordnung der LSMO-Schicht in LSMO-SRO-Supergittern [96]. Liegt die Dicke der LSMO-Schicht bei zwei Einheitszellen oder darunter, so kann deren ferromagnetische Ordnung nicht aufrechterhalten werden.

Neben Magnetometrie untersuchten Kim *et al.* 2012 [97] LSMO-SRO-Supergitter auch mit spinpolarisierter Neutronenbeugung. Dabei fanden sie eine nichtkollineare Ordnung der Spinkonfiguration der SRO-Schicht. Deren magnetische Momente sind an den Grenzflächen in der Probenebene ausgerichtet, im Inneren einer Schicht jedoch senkrecht zur Schichtebene. Dies ist das Resultat des Zusammenspiels aus antiferromagnetischer Austauschkopplung an der Grenzfläche und der magnetokristallinen Anisotropie des SRO im Inneren der Schicht und in Abbildung 14 dargestellt.

Im darauffolgenden Jahr veröffentlichten Ke *et al.* die Ergebnisse ihrer Untersuchungen an einer aus einer 13 nm dicken LSMO- und einer 24 nm dicken SRO-Schicht bestehenden Bilage [98]. Magnetometrie und polarisierte Neutronenbeugung ergaben, dass die Magnetisierungsumkehr der LSMO-Schicht von der durch Einkühlen in einem magnetischen Feld eingefrorenen Spinstruktur des SRO abhängt. Letztere ist wiederum von der Stärke des während des Einkühlens angelegten Magnetfeldes abhängig und wird von der Balance aus ZEEMAN-Energie und Grenzflächenkopplung bestimmt. Eine zweifach verschobene Hyste-

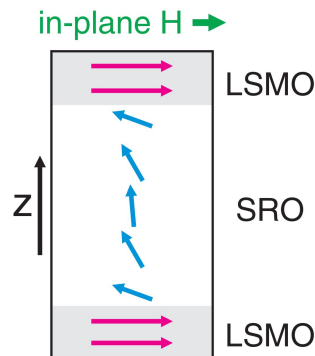


Abbildung 14: Nichtkollineare Anordnung der magnetischen Momente des SRO in LSMO-SRO-Supergittern [97].

resekurve wurde entdeckt und deren Existenz auf die Bildung einer Struktur aus lateralen 180° -Domänen zurückgeführt.

Im Jahr 2013 berichteten Solignac *et al.* [99], anhand von Magnetisierungsmessungen an SRO-LSMO-Bilagen zwei verschiedene Kopplungsstärken zwischen den beiden Schichten gefunden zu haben, für deren Entstehung jedoch keine Ursache gefunden werden konnte.

Ziese *et al.* beschrieben 2013 [100] Untersuchungen zum Magnetisierungsprozess an Supergittern aus PCMO/SRO und LSMO/SRO mittels Magnetometrie. Während für beide Supergitter an ihren Grenzflächen antiferromagnetische Kopplung festgestellt werden konnte, wurde für das aus LSMO- und SRO-Schichten bestehende Supergitter ein dreistufiger und für das aus PCMO- und SRO-Schichten bestehende Supergitter je nach Temperatur ein zwei- (für niedrige) oder dreistufiger (für höhere Temperaturen) Prozess der Magnetisierungsumkehr gefunden. Dass für das LSMO/SRO-Supergitter für alle Temperaturen ein dreistufiger Magnetisierungsprozess gefunden wurde, scheint im Widerspruch zu den Ergebnissen einer früheren Veröffentlichung, von der weiter oben berichtet wurde, zu stehen, in der ebenso je nach Temperatur ein zwei- oder dreistufiger Prozess entdeckt wurde. Laut den Autoren passen die Messdaten zur Bildung von Domänenwandgrenzflächen, weshalb sie schließen, dass sich an Manganat-SRO-Grenzflächen Domänenwände bilden. Es wird abschließend der Bedarf genauerer Modelle der Spinkonfiguration solcher Domänenwände und Systeme zum Ausdruck gebracht.

Weitere Forschungen an dieser Grenzfläche von LSMO und SRO ergaben die Entdeckung eines hoch leitfähigen, ferromagnetisch geordneten Lochgases an der Grenzfläche [101]. Theoretische Simulationen von Schäffer *et al.* im Jahr 2018 [102] untersuchten das elementspezifische Schaltverhalten von LSMO/SRO-Heterostrukturen. Sie nahmen antiferromagnetische Kopplung an der Grenzfläche an, was zu einer gekanteten Spinkonfiguration nahe der Grenzfläche führe. Bei Variation der magnetokristallinen Anisotropie ergaben sich zwei verschiedene elementspezifische Schaltfolgen, bei niedriger (oder verschwindender) Anisotropie ein zwei- und bei höherer Anisotropie ein dreistufiger Prozess.

Die der vorliegenden Arbeit direkt vorangegangenen Untersuchungen und deren Resultate sind 2019 von Das *et al.* veröffentlicht [7] und werden im folgenden Abschnitt dargelegt. Es wurden Bilagen aus einer LSMO- und einer SRO-Schicht hergestellt, die sich

in ihrer Stapelfolge unterscheiden. Für solche Bilagen, bei denen die obere Schicht aus LSMO besteht und SRO die untere Schicht bildet (Typ B), wurde keine Austauschfeder, eine niedrige antiferromagnetische Kopplungsstärke an der Grenzfläche und eine daraus resultierende einfache Austauschverschiebung (exchange bias) sowie eine Veränderung der magnetokristallinen Anisotropie der LSMO-Schicht gefunden.

Bilagen mit umgekehrter Schichtfolge (Typ A) zeigen ein deutlich interessanteres Verhalten und werden daher auch in der vorliegenden Arbeit untersucht. DFT-Rechnungen zeigten sowohl eine deutlich gegenüber der anderen Stapelfolge erhöhte Kopplungsstärke (Nächstnachbarkopplungskonstante $J = -13,3 \text{ meV}$) an der Grenzfläche zwischen dem obenliegenden SRO und der unteren LSMO-Schicht als auch eine Bestätigung der antiferromagnetischen Kopplung aufgrund einer dadurch hervorgerufenen deutlichen Absenkung der Grenzflächenenergie. Die Rechnungen machten ebenso eine empfindliche Abhängigkeit der antiferromagnetischen Kopplungsstärke von der atomaren Zusammensetzung deutlich. Eine Bestimmung der Güte der Grenzfläche mittels Rastertransmissionselektronenmikroskopie ergab eine geringe Vermischung an der Grenzfläche, die den Terminierungstyp (MnO_2/SrO) nicht zerstört.

Eine Magnetisierungsmessung, die bei einer Temperatur von 10 K an einer aus sieben Einheitszellen (EHZ) SRO und neun EHZ LSMO bestehenden Bilage aufgenommen wurde, zeigt magnetfeldabhängig eine Magnetisierungssumkehr über ein einstufiges Schalten, was bedeutet, dass die magnetischen Momente des SRO mit denen des LSMO gemeinsam bei kleinen Feldern die Richtung wechseln, was dem Verhalten eines einzelnen Weichmagneten entspricht. Dagegen zeigt bei gleicher Temperatur eine aus 14 EHZ SRO und neun EHZ LSMO bestehende Bilage einen zusätzlichen Übergang bei höheren Magnetfeldern. Temperaturabhängige Magnetisierungsmessungen an derselben Probe zeigen aufgrund der antiferromagnetischen Kopplung einen Abfall des Messsignals für Temperaturen unterhalb der CURIE-Temperatur des SRO. Je nach Größe des Magnetfeldes während des Kühlvorgangs wird ein Anteil der magnetischen Momente der SRO-Schicht in Feldrichtung ausgerichtet. Bei tiefen Temperaturen (20 K) ändern diese aufgrund ihrer hohen magnetokristallinen Anisotropie ihre Ausrichtung nicht. Das bedeutet, dass die magnetischen Momente der LSMO-Schicht in negative Feldrichtung gedreht werden. Dies ist der Grund für den beobachteten, starken Abfall der Magnetisierung, wobei die Effizienz des Vorgangs von der Menge des eingefrorenen SRO abhängig ist.

Zur Aufklärung des Schaltverhaltens konnten elementspezifische Hystereseschleifen mittels Zirkularem Magnetischen Röntgendifferenzspektroskopie, kurz XMCD (vom Englischen *x-ray magnetic circular dichroism*), aufgenommen werden (Abb. 15). Die LSMO-Schicht zeigt in der Ebene weichmagnetisches Schalten der Manganmomente mit einem Koerzitivfeld im Bereich der Auflösungsgrenze ($\mu_0 H_C \leq 10 \text{ mT}$). Die Hystereseschleife der Rutheniummomente zeigt jedoch eine sonderbare Form. Bei Verringerung des äußeren Feldes fällt die Magnetisierung zunächst ab, steigt jedoch bei Umschalten des Feldes zu negativen Werten erneut, bevor ein starker Abfall bei größeren negativen Magnetfeldern erfolgt. Die mit orthogonal zur Schichtebene ausgerichtetem Magnetfeld gemessenen Hystereskurven zeigen eine sehr geringe Remanenz der magnetischen Momente der LSMO-Schicht, woraus geschlossen werden kann, dass aufgrund der starken antiferromagnetischen Kopplung

an der Grenzfläche der beiden Schichten auch die grenzflächennahen Rutheniummomente in der Schichtebene ausgerichtet sein müssen. Aus der Kombination der Ergebnisse der

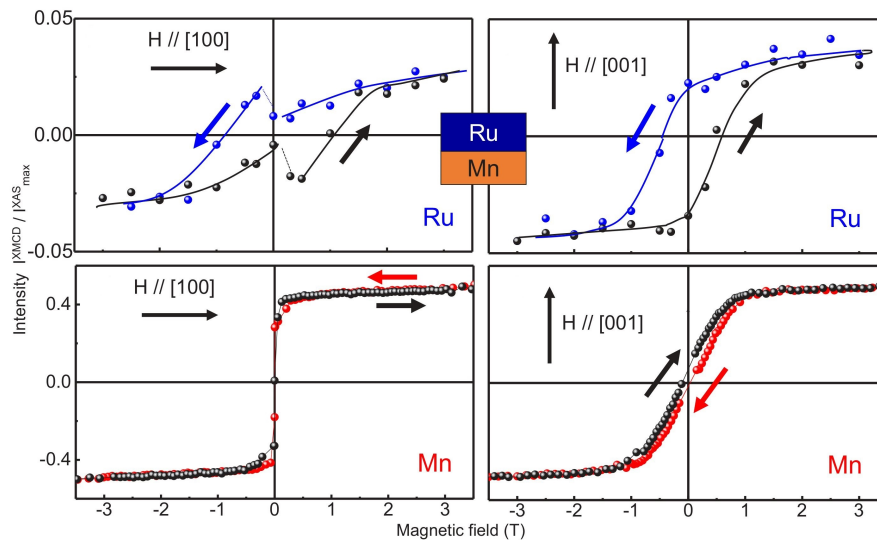


Abbildung 15: Bei einer Temperatur von 60 K aufgenommene XMCD-Messungen einer Bilage aus SRO und LSMO auf STO(001) aus [7]. Die obere Zeile zeigt die feldabhängige Magnetisierung des SRO, die untere Zeile zeigt die Ergebnisse für LSMO mit jeweils parallel (links) und senkrecht (rechts) zur Probenoberfläche angelegtem externen Magnetfeld.

Magnetisierungs- und XMCD-Messungen ergibt sich das Modell der Austauschfeder (siehe Abb. 20b zu Beginn des Kapitels 5) für Proben der Stapelfolge SRO/LSMO/STO(001). An die weichmagnetische LSMO-Schicht ist eine grenzflächennahe, weichmagnetische Schicht des SRO (SRO-Federschicht) antiferromagnetisch gekoppelt, bevor die Probe mit einer hartmagnetischen SRO-Schicht (SRO-Deckschicht) abschließt. Die mittlere SRO-Schicht bildet eine Austauschfeder aus, wenn das Magnetfeld groß genug ist, um die LSMO-Schicht und die SRO-Deckschicht in Feldrichtung auszurichten (Vgl. Abb. 20). Das Umschalten der magnetischen Momente bei Richtungswechsel des Magnetfeldes entspricht dem Entspannen der Austauschfeder durch Ausrichten der magnetischen Momente der LSMO-Schicht in negativer Feldrichtung, wobei gleichzeitig eine grenzflächennahe Schicht der magnetischen Momente des SRO in positive Feldrichtung gedreht wird, was für den ungewöhnlichen Anstieg des Messsignals der in-plane XMCD-Messung verantwortlich ist. Das Schalten bei höheren Magnetfeldern entspricht der Ausrichtung der magnetischen Momente der SRO-Deckschicht parallel zum angelegten äußeren Feld, wodurch gleichzeitig die Austauschfeder aufgespannt wird. Dieser Übergang des hartmagnetischen Anteils der SRO-Schicht entfällt bei der Probe mit einer verringerten SRO-Dicke, woraus die Einstufigkeit des Magnetisierungsprozesses resultiert. Eine Abschätzung der Dicke der Federschicht wurde anhand einer Dickenserie durchgeführt, ist von Koch *et al.* [103] veröffentlicht und wird in Kapitel 6.1 ausführlich erläutert.

Nach dieser Darlegung zum Stand der Forschung werden die wichtigsten Erkenntnisse für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen kurz zusammengefasst. An der Grenzfläche zwischen den beiden Schichten sind die magnetischen Momente antiferromagnetisch gekoppelt, was zu einer Austauschverschiebung (exchange bias) führt [9, 92]. Die Kopplung ist über die Mn-O-Ru-Bindung vermittelt [93]. Anhand von Arbeiten an kohärenten Supergittern wurde, je nach Temperatur, ein zwei- oder dreistufiger Prozess der Magnetisierungsumkehr in Hysteresekurven gefunden und eine BLOCH-Wand parallel zur Grenzfläche von LSMO und SRO vorgeschlagen, was ein austauschfederartiger Zustand ist [94]. Mittels spinpolarisierter Neutronenbeugung wurde eine nichtkollineare Anordnung der magnetischen Momente des SRO entdeckt, wobei an der Grenzfläche zu LSMO eine Ausrichtung in der Schichtebene und im Inneren der Schicht eine vertikale Verkippung vorliegt [97]. Es ist möglich, durch Abkühlen der Probe in einem externen Feld Ru-Momente einzufrieren, was das anschließende Magnetisierungsverhalten beeinflusst [98]. An Bilagen mit atomar scharfer Grenzfläche ergibt sich je nach Stapelfolge ein unterschiedliches Verhalten [7]. Proben mit einer MnO₂-terminierten Grenzfläche (SRO/LSMO/STO(001)) haben eine sehr starke antiferromagnetische Austauschkopplung. Untersuchungen mittels XMCD belegen die Bildung einer Austauschfeder im SRO, die sich in magnetfeldabhängigen Messungen in einem zweistufigen Prozess der Magnetisierungsumkehr und temperaturabhängig in einem Einfriereffekt bemerkbar macht.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, anhand des Modells der Spinfeder eine genaue Beschreibung der möglichen Zustände (Anordnungen) der magnetischen Momente vorzustellen, sowie deren magnetfeld- und temperaturabhängiges Schaltverhalten aufzuklären, da es zu SRO/LSMO-Heterostrukturen sowohl Berichte zu einem zwei- als auch einem dreistufigen Prozess der Magnetisierungsumkehr gibt [94, 100, 95, 7] und den temperaturabhängigen Magnetisierungsmessungen bisher noch keine vollständigen Betrachtungen zuteil wurden [98, 7].

Ogleich in den oben vorgestellten Veröffentlichungen Einigkeit darüber besteht, dass die Anordnung der magnetischen Momente und deren Verhalten von den Eigenschaften der Materialien, wie der Breite der BLOCH-Wand an der Grenzfläche und der magnetokristallinen Anisotropie des SRO abhängig ist [93, 94, 97, 102], fehlt eine Erforschung der offensichtlich veränderten magnetokristallinen Anisotropie des SRO und der Federenergie. In der vorliegenden Arbeit wird die Art der Spinfederenergie bestimmt und eine Methode zur quantitativen Abschätzung dieser Federenergie sowie der temperaturabhängigen magnetokristallinen Anisotropieenergie vorgestellt und angewendet. Die Länge der Spinfeder, also die Breite der BLOCH-Wand, wird anhand einer Probenserie mit systematisch veränderter SRO-Dicke abgeschätzt. Die Ursachen der Entstehung der Spinfeder werden anhand einer Probenserie mit systematisch veränderter LSMO-Dicke erforscht und diskutiert.

Im folgenden Kapitel wird zunächst eine Übersicht über die dazu verwendeten Proben gegeben, sowie deren Herstellung und Charakterisierung mittels PLD, RHEED, AFM und Röntgenbeugung vorgestellt.

4 Probensysteme

Für die Untersuchung der charakteristischen Eigenschaften und des Verhaltens der Spinfeder (Kap. 5), sowie ihrer Länge (Kap. 6.1) und Entstehung (Kap. 6.2), wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit Bilagen auf STO(001)-Substraten mit LSMO als untere und SRO als obere Schicht hergestellt (Abb. 16).

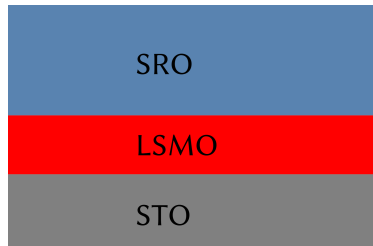


Abbildung 16: Generelle Stapelfolge.

Ein Überblick über die für die Dissertation ausgewählten Proben ist in Tabelle 1 gegeben. Die Wachstumsparameter wurden zuvor an Einzelschichten der Komponenten und an Bilagen optimiert. Die verwendeten Proben unterscheiden sie sich durch die Dicken der beiden Schichten voneinander. Daher wurden die Probenamen entsprechend dieser Dicken, angegeben als Anzahl der pseudokubischen Einheitszellen (EHZ), vergeben. So bezeichnet beispielsweise der Probenname P0815 die Bilage aus einer acht Einheitszellen dicken LSMO- und einer darüberliegenden, 15 Einheitszellen dicken SRO-Schicht. Im Folgenden werden die Herstellung und Charakterisierung der Proben vorgestellt.

Probe	d_{LSMO} (EHZ)	d_{SRO} (EHZ)	Spinfeder
P0815	8	15	ja
P0715	7	15	ja
P0615	6	15	ja
P0515	5	15	ja
P0415	4	15	nein
P0315	3	15	nein
P0215	2	15	nein
P0907	9	7	ja
P0910	9	10	ja
P0914 ¹³	9	14	ja

Tabelle 1: Übersicht über die verwendeten Proben.

Die Herstellung der Proben erfolgte mittels der in Kapitel 2.2.1 vorgestellten Gepulsten Laserdeposition. Das Schichtwachstum wurde bei einer Temperatur von 700 °C in einer Sauerstoffatmosphäre von 0,2 mbar durchgeführt. Die Laserenergiedichte betrug $1,3 \text{ Jcm}^{-2}$ und die Pulsfrequenz 1 Hz für LSMO und 2 Hz für SRO, was zu einer Depositionsrate von rund 70 Pulsen pro Einheitszelle führt. Direkt nach erfolgter Deposition wurden die

¹³Die Probe P0914 wurde von Frau Dr. Diana Rata hergestellt.

Proben für 20 Minuten einer Sauerstoffatmosphäre von 300 mbar ausgesetzt, um einem Sauerstoffmangel in der Kristallstruktur vorzubeugen. Das anschließende Abkühlen der Probe bei gleichbleibender Atmosphäre fand zwischen 700 °C und 500 °C mit einer Rate von 10 K/min und von 500 °C bis Raumtemperatur mit einer Rate von 20 K/min statt.

Die Charakterisierung der Probenqualität wird im Folgenden anhand der Probe P0815 besprochen, wobei die vorgestellten Messungen an allen Proben gleichermaßen durchgeführt wurden. Alle Proben wurden unter dem gleichen Anspruch an Qualität und unter gleichen Bedingungen hergestellt, sodass die Probe P0815 repräsentativ für das gesamte Ensemble ist.

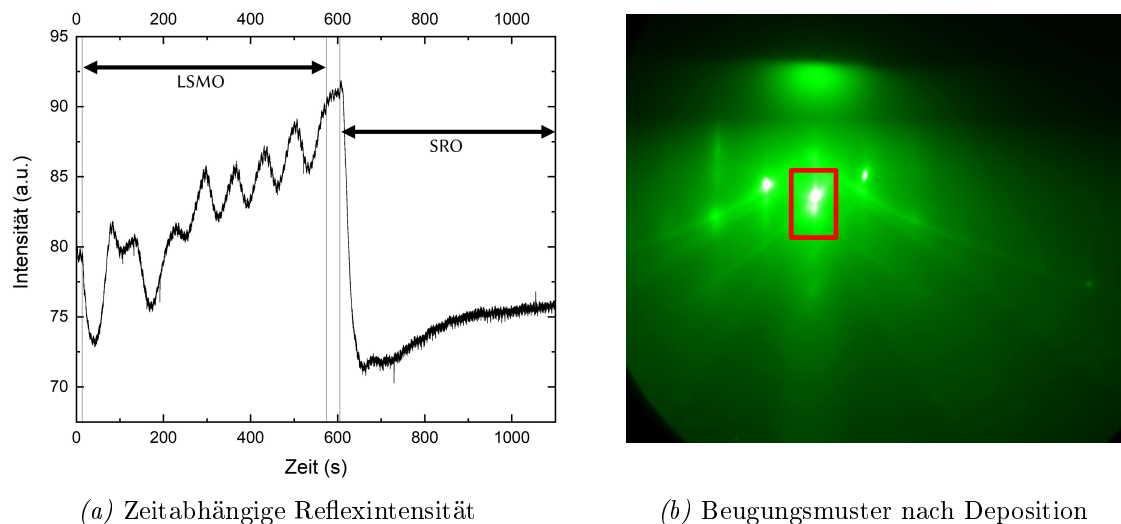


Abbildung 17: Verlauf der zeitabhängigen RHEED-Intensität während der Schichtdeposition (vertikale Linien: Start und Ende der Deposition) sowie Beugungsbild der Oberfläche nach abgeschlossenem Schichtwachstum (rote Markierung zeigt zur Intensitätsbestimmung genutzten Bereich).

Das Material der acht Einheitszellen dicken LSMO-Schicht der Probe P0815 wurde mit 561 Laserpulsen abgeschieden. Die zugehörigen, für das Lagenwachstum typischen Oszillationen im Zeitverlauf der RHEED-Intensität sind in Abbildung 17a in einem Bereich von 13 bis 574 Sekunden zu sehen und ermöglichen eine exakte Feststellung der Schichtdicke. Für die Abscheidung des Materials der SRO-Schicht wurden 1050 Laserpulse verwendet. Im zugehörigen Intensitätsverlauf ist zunächst ein starker Abfall zu sehen, der von einem ansteigenden, zunächst von zwei schwachen Oszillationen überlagertem Verlauf gefolgt ist. Dies ist typisch für Stufengleiten, dem zu Beginn ein zwei Lagen andauerndes Lagenwachstum vorausgeht.

Das Beugungsbild (Abb. 17b) zeigt die Reflexe der Oberfläche als senkrechte Linien (*crystal truncation rods*), was ein zweidimensionales Wachstum indiziert. Für die hohe Schichtqualität spricht das Auftreten der KIKUCHI-Linien (Vgl. Kap. 2.2.1), die als leicht gekrümmte, seitlich nach links und rechts auslaufende Linien zu erkennen sind.

Eine rasterkraftmikroskopische Aufnahme der Schichtoberfläche ist in Abbildung 18a zu sehen und zeigt eine glatte Oberfläche mit Terrassenstufen mit einer Höhe von rund 4 \AA (Vg. Abb. 18b). Dies entspricht der Höhe einer pseudokubischen Einheitszelle, was von einer einheitlichen Terminierung der Oberfläche zeugt. Da SRO auf unterschiedlichen Terminierungen unterschiedlich schnell wächst, es aber dafür keine Anzeichen gibt, ist davon auszugehen, dass auch die LSMO-SRO-Grenzfläche einheitlich terminiert ist.

Am rechten Rand des AFM-Bildes ist ein kleines, rundes Loch in der Oberfläche zu sehen. Dieses könnte durch eine falsche Terminierung entstanden sein. Von allen im Rahmen der vorliegenden Arbeit hergestellten Proben wurden jeweils mehrere Abbildungen der Oberfläche aufgenommen und es konnte der Volumenfehler der Schicht aufgrund solcher Löcher auf unter ein Prozent abgeschätzt werden, was einen nur sehr kleinen Fehler in den später vorgestellten Magnetisierungsmessungen (Kap. 5) zu Folge haben könnte.

Die rms-Rauigkeit der gezeigten Oberfläche beträgt $R_{rms} = 119 \text{ pm}$. Die Rauigkeiten der anderen Proben liegen in einem ähnlichen Bereich und überschreiten bei keiner Probe einen Wert von 230 pm . Die Rauigkeiten werden vor allem durch die Stufenkanten und Messwerttrauschen hervorgerufen. Daher werden diese kleinen Rauigkeiten nicht weiter ausgewertet und dienen lediglich zur Verdeutlichung der hohen Oberflächenqualität.

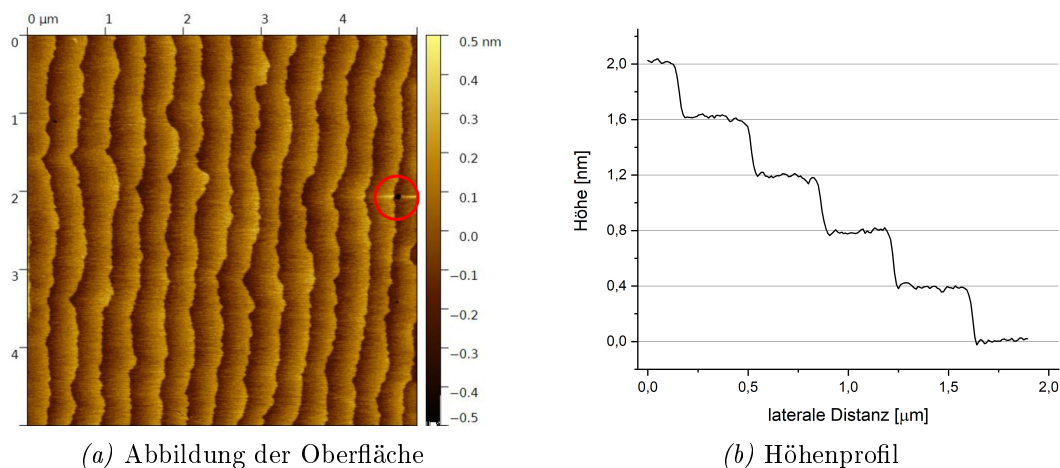


Abbildung 18: Rasterkraftmikroskopische Aufnahme der Probenoberfläche der Probe P0815 (a) und ein Höhenprofil (b), aufgenommen bei ca $4 \mu\text{m}$ parallel zur unteren Bildkante in (a).

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Untersuchungen der Proben durch Beugung von Röntgenstrahlung dargestellt. Zunächst ist in Abbildung 19a die Messung der Reflektivität der Oberfläche bei kleinen Einfallswinkeln ($0,25^\circ < \omega < 2,5^\circ$) gezeigt. Zu sehen sind die charakteristischen KIESSIG-Fringes, aus denen die Dicke des gesamten Films bestimmt wurde (Vgl. Kap. 2.2.3). Da die exakte Dicke der LSMO-Schicht aus dem Intensitätsverlauf des RHEED-Signals abgelesen werden konnte, ist durch Bildung der Differenz von Gesamt- und LSMO-Schichtdicke eine genaue Bestimmung der SRO-Schichtdicke möglich. Die Proben der LSMO-Dickenserie wurden mit den gleichen Wachstumsbedingungen für SRO (insbesondere 1050 Laserpulse während der Deposition) hergestellt. Daher werden sie mit Pxx15 bezeichnet, obgleich die Schichtdickenbestimmung Werte zwischen 14,5 und

16 Einheitszellen ergab. Da die Abweichungen sich im Bereich der Dicke einer einzelnen Einheitszelle bewegen, was im Rahmen der Messgenauigkeit liegt, wird die Benennung der Proben wie beschrieben durchgeführt und eine konstante SRO-Schichtdicke in der Probenserie angenommen.

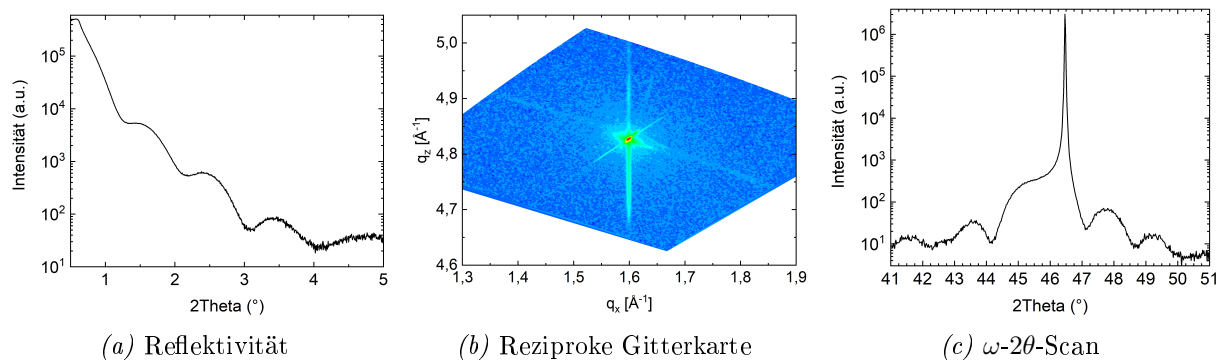


Abbildung 19: Röntgenbeugung an der Probe P0815. (a) Reflektivitätsmessung, (b) Reziproke Gitterkarte um den (103)-Reflex des Substrats (rot) sowie (c) ω - 2θ -Scan um den (002)-Reflex des Substrats.

Eine Reziproke Gitterkarte um den (103)-Reflex des Substrats ist in Abbildung 19b gezeigt. In ihr sind die gesteuerten Intensitäten farblich kodiert und in Abhängigkeit von den Komponenten q_x und q_z des Streuvektors dargestellt. Hierbei bedeuten rötlichere Farben eine deutlich höhere Intensität als gelbe, grüne und blaue. Der Reflex des einkristallinen Substrats ist nicht nur sehr scharf, sondern aufgrund der gegenüber dem Film deutlich höheren Dicke des Substrats auch sehr intensitätsstark in der Mitte zu sehen (roter Punkt).

Oberhalb dieses zentralen Reflexes ist entlang einer vertikalen Linie die Intensität des (103)-Reflexes der LSMO-Schicht verteilt. Dass dieser bei dem selben lateralen Gitterparameter q_x wie der entsprechende Reflex des STO-Substrats auftritt, bedeutet, dass die LSMO-Schicht kohärent gewachsen ist. Da die pseudokubische Einheitszelle des LSMO kleiner als die des STO ist, tritt der Reflex bei größeren vertikalen Gitterparametern q_z auf. Eine genaue Bestimmung der Gitterkonstante senkrecht zur Schichtebene ist jedoch aufgrund der Breite der Intensitätsverteilung nicht möglich.

Analog ist unterhalb des zentralen Reflexes entlang einer vertikalen Linie die Intensität des (103)-Reflexes der SRO-Schicht verteilt. Auch hier ist die Bestimmung der Gitterkonstante senkrecht zur Schichtebene nicht möglich. Es lässt sich jedoch feststellen, dass auch die SRO-Schicht kohärent gewachsen ist, sodass für die gesamte untersuchte Bilage kohärentes Wachstum nachgewiesen werden kann. Dabei steht die LSMO-Schicht unter Zugdehnung, die SRO-Schicht hingegen unter Druckdehnung.

Die beiden parallel zu den Kanten des vermessenen Bereichs auftretenden Linien durch den Substratreflex sind Messartefakte und entstehen durch Streuung des Röntgenstrahls an den strahlformenden Elementen (Monochromator und Schlitze) des Messapparates.

Für die Bestimmung der Gitterparameter senkrecht zur Substratoberfläche wird typischerweise ein ω - 2θ -Scan durchgeführt. Dies ist eine genauere Aufnahme des Intensitätsprofils entlang der q_z -Achse des Reziproken Raums und ermöglicht Rückschlüsse auf die

entsprechenden Gitterparameter. Das Ergebnis einer solchen Messung ist in Abbildung 19c dargestellt. Zu erkennen ist der intensitätsstarke (002)-Reflex des Substrats und mehrere kleinere Maxima. Diese bilden das komplexe Beugungsmuster, welches durch die Interferenz der gebeugten Röntgenstrahlung der beiden Einzelschichten entsteht. Die Einzelschichten haben durch die kohärente Schichtdehnung gegenüber dem Einkristall veränderte Gitterparameter. Außerdem weisen sie in sich eine Veränderung des vertikalen Gitterparameters auf. Grund dafür ist zum einen ein kompliziertes kristallographisches Verhalten von auf STO gewachsenem, dünnem LSMO nahe der Grenzfläche (Vgl. Kap. 2.1.3 und [57]). Zum anderen ist im Rahmen der Entstehung der Spinfeder auch eine kristallographische Änderung innerhalb der SRO-Schicht zu vermuten. Der vertikale Gitterparameter hat daher in beiden Lagen einen erwarteten Gradienten.

Für wenige Einheitszellen dicke Bilagen sind die Interferenzmuster der Beugungsreflexe relativ schwierig auszuwerten, da sie neben den Lagendicken auch von den Grenzflächenrauigkeiten und den Dichten der drei beteiligten Materialien abhängen. Selbst ohne die Gradienten wäre eine höher aufgelöste Messung (z.B. mit Synchrotronstrahlung) erforderlich, um die Gitterparameter der Lagen mittels Modellanpassung zu bestimmen. Daher wird auf die Angabe von vertikalen Gitterparametern verzichtet.

Die vorgestellten Messungen wurden an der Probe P0815 durchgeführt und deren Ergebnisse hier stellvertretend für alle im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Proben ausführlich dargestellt. Natürlich erfolgte eine solche Charakterisierung auch für alle anderen Proben. Die Ergebnisse zeigen das gleiche Bild (jedoch mit unterschiedlichen Schichtdicken). Sie sind aufgrund des hohen Umfangs hier nicht gezeigt, können aber auf Nachfrage eingesehen werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten strukturell hochwertige SRO/LSMO-Bilagen auf STO(001) hergestellt werden. Diese zeichnen sich durch kohärentes Wachstum und glatte Oberflächen aus. Aufgrund des Wachstumsverhaltens kann auf eine glatte LSMO-SRO-Grenzfläche geschlossen werden.

Das kontrollierte Schichtwachstum ermöglicht eine gezielte Herstellung von Bilagen mit unterschiedlichen Schichtdicken, anhand derer in den folgenden Kapiteln die magnetischen Eigenschaften der Spinfeder ergründet werden.

5 Charakteristische Eigenschaften der Spinfeder

Wie in Kapitel 3 dargestellt, wurde die Existenz einer Spinfeder in den hier untersuchten SRO/LSMO/STO(001)-Bilagen nachgewiesen [7]. LSMO und SRO sind an ihrer Grenzfläche stark und antiparallel magnetisch gekoppelt, die SRO-Schicht bildet nahe der Grenzfläche zu LSMO eine Spinfeder aus und schließt mit einer hartmagnetischen Deckschicht ab. Da das komplexe magnetische Schaltverhalten dieses Systems bisher noch nicht widerspruchsfrei und keineswegs umfassend geklärt werden konnte, werden im folgenden Kapitel (5.1) zunächst theoretische Überlegungen darüber angestellt, welche Zustände man erwarten kann und wie diese sich im Feldverlauf verändern. Anschließend (Kap. 5.2) wird anhand von Magnetisierungsmessungen überprüft, ob das aufgestellte Modell der Spinfeder das gemessene Verhalten korrekt beschreiben kann. Dazu wird das magnetfeldabhängige Schaltverhalten aller Komponenten bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. In Kapitel 5.3 wird anhand von temperaturabhängigen Messungen ein ungewöhnlicher Einkühleffekt erläutert. Als zentrale Eigenschaften dieses Spinfedersystems werden in Kap. 5.4 die beteiligten Austausch- und Anisotropieenergien bestimmt, bevor abschließend ein Diagramm (Kap. 5.5) eine Übersicht über die bei verschiedenen Feldstärken und Temperaturen existierenden Zustände gibt.

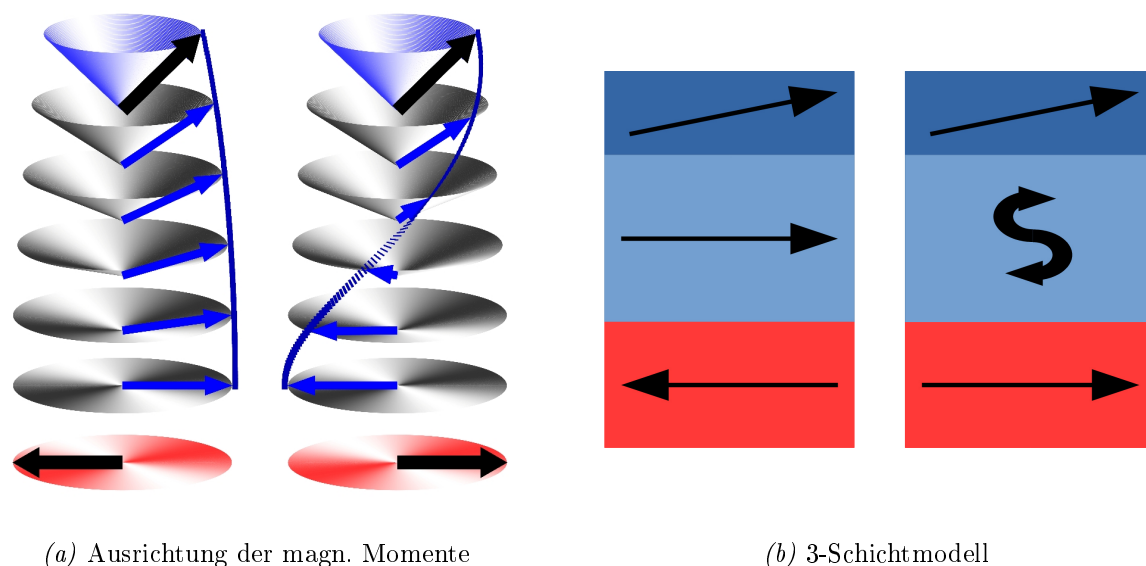


Abbildung 20: Spinfeder in SRO/LSMO-Bilagen (blau: SRO, rot: LSMO). Beide Abbildungen zeigen die Konfiguration der magnetischen Momente bei entspannter (jeweils links) und aufzogener Spinfeder (jeweils rechts) und unterscheiden die drei charakteristischen Schichten: LSMO-Schicht (unten), Spinfederschicht des SRO (mittig) und die SRO-Deckschicht (oben). Die Abb. 20a wurde von Dr. I. Maznichenko erstellt.

5.1 Vorüberlegungen und erwartetes Schaltverhalten

Dünne SRO-Schichten bilden magnetokristalline Domänen aus, die aufgrund ihrer unterschiedlichen Lage der Leichten Richtung zum äußeren Feld ein unterschiedliches Magnetisierungsverhalten zeigen. Es wird zunächst untersucht, welche Domänen auftreten können und welche Magnetisierungskomponenten zum Schaltverhalten einen Beitrag leisten, bevor anschließend die möglichen Zustände und das erwartete Schaltverhalten des Spinfedersystems dargestellt werden.

5.1.1 Orthorhombische Domänenstruktur der SRO-Schicht

In nicht zu dünnen SRO-Schichten ist die Leichte Richtung der Magnetisierung aus der Schichtebene herausgekanntet und steht senkrecht auf der c -Achse der orthorhombischen Einheitszelle, welche in der Schichtebene entlang der $[100]$ - oder $[010]$ -Richtung des Substrats liegt (Vgl. Kap. 2.1.2). Die Projektion der Leichten Richtung in die Schichtebene kann also entweder entlang der $[100]$ - oder $[010]$ -Richtung des Substrats ausgerichtet sein (Abb. 21). In der vorliegenden Arbeit werden Magnetisierungsmessungen entweder mit der Feldrichtung parallel zur Oberflächennormale, welche im Folgenden als vertikale Messungen (im Englischen *out-of-plane*) bezeichnet werden, oder mit der Richtung des äußeren Feldes in der Schichtebene, welche als horizontale Messungen (im Englischen *in-plane*) bezeichnet werden, durchgeführt. Für vertikale Messungen ist die Ausrichtung der Domänen unerheblich, da die Projektion der Leichten Richtung auf die Feldrichtung in diesem Fall für alle Domänen gleich ist. Im Fall horizontaler Messungen sind die zwei eben angedeuteten Fälle zu unterscheiden. Liegt die Projektion der Leichten Richtung in der Schichtebene senkrecht zur Richtung des äußeren Feldes, werden die zugehörigen Domänen verkürzt als **senkrechte** Domänen bezeichnet. Für die Domänen mit paralleler Ausrichtung der Projektion der Leichten Richtung in die Schichtebene zum äußeren Feld wird die Bezeichnung der **parallelen** Domänen verwendet. Das Verhalten der Magnetisierung in senkrechten und parallelen Domänen unterscheidet sich erheblich, weshalb sie, obgleich in realen Messungen gemeinsam auftretend, in den folgenden Abschnitten zunächst getrennt betrachtet werden.

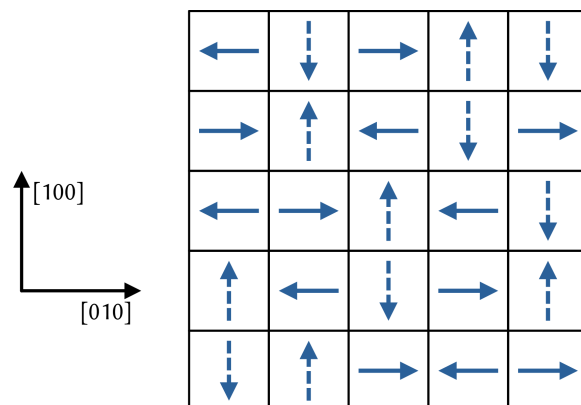


Abbildung 21: Schematische Darstellung zur Verdeutlichung der Existenz verschiedener Domänen mit unterschiedlicher Ausrichtung der Projektion der Leichten Richtung der SRO-Deckschicht in die Ebene der Probenoberfläche.

5.1.2 Einfluss eines horizontalen Magnetfeldes

Misst man die Magnetisierung der Bilagen in einem Magnetfeld in horizontaler Richtung, so unterscheidet sich das Verhalten der senkrechten und parallelen Domänen aufgrund der unterschiedlichen Lage ihrer Leichten Richtungen zur Richtung des angelegten Magnetfeldes grundsätzlich. Die möglichen Zustände, der erwartete Ablauf des magnetischen Schaltens und der daraus resultierende Beitrag zum Messsignal werden im Folgenden für die beiden Domänen diskutiert. Auch auf den Einfluss der vertikalen Komponente durch graduelle Drehung des magnetischen Moments in Feldrichtung wird eingegangen.

Die Zustände werden mit Skizzen aus farbigen Pfeilen verdeutlicht. Hierbei wird die Magnetisierung der LSMO-Schicht durch einen roten Pfeil, die SRO-Magnetisierung blau repräsentiert. Das an der Grenzfläche an LSMO antiparallel gekoppelte Ru-Moment wird hellblau, die (teilweise) aufgezoogene Spinfederschicht blau gestrichelt, und die Magnetisierung der SRO-Deckschicht dunkelblau dargestellt.

In **senkrechten Domänen** wird die Magnetisierung mit zunehmendem Magnetfeld kontinuierlich aus der Leichten Richtung in Feldrichtung gedreht. Aufgrund der deutlich größeren magnetokristallinen Anisotropie der SRO-Deckschicht im Verhältnis zur weichmagnetischen LSMO-Schicht wird deren Magnetisierung deutlich weniger in Feldrichtung gedreht, als bei gleichem Magnetfeld die Magnetisierung der LSMO-Schicht. Da die beiden Magnetisierungen dann nicht mehr antiparallel zueinander ausgerichtet sind, wird die Spinfeder teilweise aufgezoogen, während die antiparallele Kopplung an der Grenzfläche bestehen bleibt. Die zunehmende Ausrichtung der magnetischen Momente und das zunehmende Aufziehen der Feder im ansteigenden Magnetfeld sind in Abbildung 22 dargestellt.

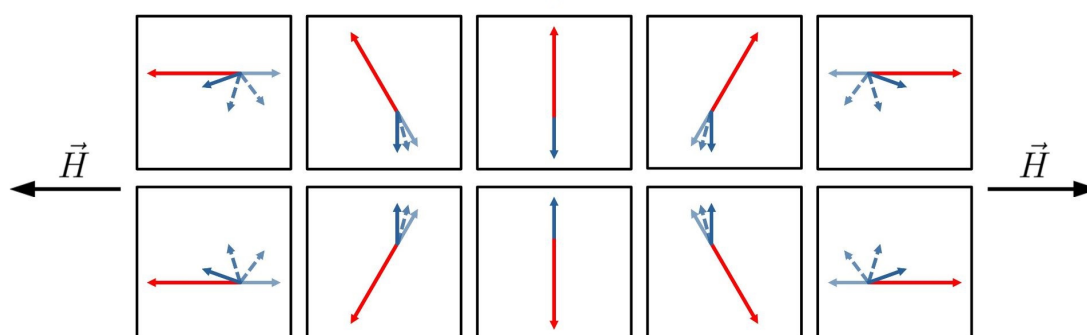


Abbildung 22: Schematische Darstellung möglicher Zustände der Spinfeder in senkrechten Domänen (Leichte Richtung liegt senkrecht zum Magnetfeld) durch kontinuierliche Rotation der magnetischen Momente (rot: LSMO, blau: SRO) in horizontale Magnetfeldrichtung. Blick von oben auf die Probenoberfläche.

Das Ausrichten der magnetischen Momente in Feldrichtung ist ein reversibler Vorgang, da nicht zwischen verschiedenen, durch eine Energiebarriere voneinander getrennten Zuständen hin- und hergeschaltet wird. Daher ist die erwartete feldabhängige Magnetisierungsmessung $M(H)$ hysteresefrei. Steht die Leichte Richtung jedoch nicht exakt senkrecht

auf der Richtung des Magnetfeldes, kann es dennoch zu einer solchen Hysterese im Messsignal kommen. Je größer die genannte Fehlstellung ist, desto größer ist auch die resultierende Hysterese (Vgl. STONER-WOHLFARTH-Modell [104]). Eine schematische Darstellung der feldabhängigen Magnetisierung ist in Abbildung 23 dargestellt. Zu sehen ist außerdem, dass die Messkurve bei sehr hohen Magnetfeldern zunehmend abflacht, da dann die Ausrichtung der magnetischen Momente in Feldrichtung fast vollständig ist (Sättigung).

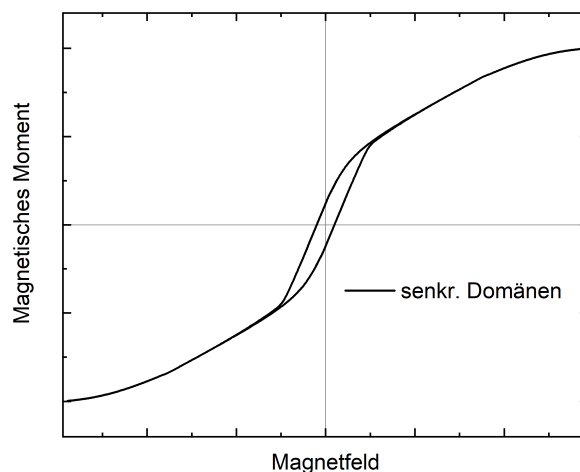


Abbildung 23: Erwartete Magnetisierungskurve für senkrechte Domänen in einem horizontalen Magnetfeld. Die kleine Hysterese entsteht aufgrund einer kleinen Abweichung von der genauen senkrechten Orientierung des Magnetfeldes.

Parallele Domänen zeichnen sich dadurch aus, dass die Projektion der Leichten Richtung der Magnetisierung der SRO-Deckschicht auf die Schichtebene in Feldrichtung zeigt. Misst man die Magnetisierung feldabhängig, zeigt sich daher ein interessantes Verhalten, da die magnetischen Momente auf der Achse der Leichten Richtung hin- und hergeschaltet werden können. Damit werden irreversible Übergänge durchlaufen, die Ursache einer Hystereseschleife sind. Aufgrund dieser Übergänge ist es möglich, Rückschlüsse auf das Verhalten der Spinfeder und deren Eigenschaften zu ziehen. Daher werden in der vorliegenden Arbeit die Eigenschaften der Spinfeder besonders mithilfe der Zustände und Übergänge der parallelen Domänen betrachtet, auch wenn der im vorangegangenen Kapitel erläuterte Einfluss der senkrechten Domänen ebenso einbezogen wird.

Die Spinfeder besteht aus drei Schichten, von denen die magnetischen Momente der SRO-Deckschicht und der LSMO-Schicht jeweils in positive oder negative Feldrichtung ausgerichtet sein können. Die Federschicht ist stets an der Grenzfläche zu LSMO antiparallel und an die SRO-Deckschicht parallel gekoppelt. Es ergeben sich somit vier Zustände für die parallelen Domänen. Diese sind in Abbildung 24 gezeigt. Zwei Zustände (I, IV; bei hohen Feldern) zeichnen sich durch eine aufgezugene (gespannte) Spinfeder aus. Die Zustände bei kleineren Feldern (II, III) weisen eine einfache antiparallele Ausrichtung der magnetischen Momente der SRO- und LSMO-Schicht auf. Blickt man von oben auf die magnetischen Momente eines Einheitszellenstapels (obere Reihe), so kann man die Richtung der Magnetisierung in der Ebene der Probenoberfläche sehen. Die Auffächerung der

magnetischen Momente der SRO-Federschicht ist dabei sichtbar. Die vertikale Komponente ist nur in seitlicher Ansicht (untere Zeile) erkennbar.

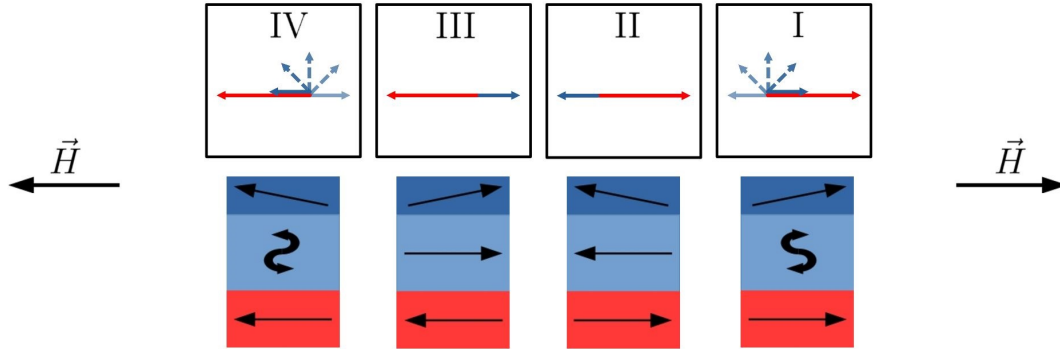


Abbildung 24: Schematische Darstellung möglicher Zustände (I-IV) der Spinfeder in parallelen Domänen (Leichte Richtung liegt parallel zum Magnetfeld) durch Ausrichtung der magnetischen Momente (rot: LSMO, blau: SRO) in horizontaler Magnetfeldrichtung. Die obere Zeile zeigt die Anordnung bei Blick auf die Probenoberfläche. Die untere Zeile zeigt die Anordnung der magnetischen Momente der Spinfeder bei seitlicher Ansicht.

Bei einem hohen, positiven Magnetfeld sind sowohl die magnetischen Momente der LSMO-Schicht als auch die der SRO-Deckschicht in Feldrichtung ausgerichtet. Damit ist die Spinfeder aufgezo-gen; das System befindet sich in Zustand I. Wird das angelegte magnetische Feld verringert, entspannt die Feder, indem entweder die SRO-Deckschicht (I \rightarrow II) oder die LSMO-Schicht (I \rightarrow III) gegen die Feldrichtung gedreht wird.¹⁴ Um die Magnetisierung der LSMO-Schicht umzuschalten, muss das Entspannen der Feder die Verluste der Zeeman-Energie aufbringen und nur eine verschwindend kleine Anisotropiebarriere überwinden. Um die magnetischen Momente der SRO-Deckschicht gegen die Feldrichtung zu drehen, muss Energie aufgebracht werden, um die aufgrund des geringeren magnetischen Moments kleineren Verluste in der Zeeman-Energie und die deutlich größere Anisotropieenergie zu überwinden. Da letztere temperaturabhängig ist, ist es möglich, dass bei niedrigen Temperaturen ein Entspannen der Feder durch Umschalten der LSMO-Magnetisierung (Tieftemperaturverhalten) und bei höheren Temperaturen durch Schalten der Magnetsierung der SRO-Deckschicht (Hochtemperaturverhalten) geschieht.

Solches Umschalten setzt voraus, dass die Spinfeder (aufgrund ihrer Austauschenergie) in der Lage ist, die oben beschriebenen Verluste in Zeeman- und Anisotropieenergie zu überwinden. Eine genauere Diskussion der an den Schaltvorgängen beteiligten Energie soll in Kapitel 5.4 geschehen. Zunächst werden hier die erwarteten Hysteresekurven für die beiden möglichen Schaltmechanismen erläutert. Im folgenden Kapitel 5.2 wird anhand von Magnetisierungsmessungen überprüft, ob damit das gemessene Verhalten der Spinfeder erklärt werden kann.

¹⁴Ein gemeinsames Umschalten der LSMO- und der SRO-Deckschicht unter Beibehaltung der gespannten Spinfeder (I \rightarrow IV) wird nicht betrachtet, da es energetisch ungünstig ist und ein solches einstufiges Schaltverhalten in den gemessenen Hysteresekurven nicht vorkommt.

Für das **Tieftemperaturverhalten** der parallelen Domänen erwartet man bei einer Messung der magnetischen Momente in Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld eine zwei-stufige Hystereseschleife (Abb. 25a). Bei hohen Feldern sind die magnetischen Momente der SRO-Deckschicht und der LSMO-Schicht in Feldrichtung ausgerichtet, die Spinfeder ist aufgezo-gen (Zustand I). Bei ausreichender Verringerung des Feldes schaltet die Magne-tisierung der LSMO-Schicht, getrieben von der Austauschenergie der Feder, in negative Feldrichtung (Zustand III). Dies bedeutet eine große Verringerung des in Feldrichtung aus-gerichteten magnetischen Moments und damit eine starke Abnahme des Messsignals. Die magnetischen Momente der SRO-Deckschicht sind aufgrund ihrer großen magnetokristallinen Anisotropie weiterhin in positiver Feldrichtung ausgerichtet. Ist der Betrag des nega-tiven Magnetfeldes groß genug, um die Anisotropie der SRO-Deckschicht zu überwinden, kann durch Umschalten deren magnetischer Momente in negative Feldrichtung die Feder erneut aufgezo-gen werden (Zustand IV). Dies bedeutet erneut eine Verringerung des Mess-signals, die jedoch aufgrund des geringeren magnetischen Moments der SRO-Deckschicht kleiner ausfällt. Die zweite Hälfte der Hystereseschleife (Erhöhung des angelegten Ma-gnetfeldes) folgt dem gleichen Schema (IV→II→I). Da das Umschalten des magnetischen Moments der LSMO-Schicht schon jeweils vor Erreichen von $\mu_0 H = 0$ gegen das äußere magnetische Feld geschieht, entsteht die invertierte innere Form (doppeltes Überkreuzen).

Die Veränderung der Schaltfolge des **Hochtemperaturverhaltens** gegenüber dem Tieftemperaturverhalten liegt in der aufgrund der erhöhten Temperatur verminderten Ani-sotropie der SRO-Deckschicht begründet. Bei hohen Feldern sind zwar ebenso (wie beim Tieftemperaturverhalten) die magnetischen Momente der LSMO-Schicht und der SRO-Deckschicht in Feldrichtung ausgerichtet (Zustand I). Die Absenkung der magnetokristallinen Anisotropie des SRO lässt jedoch zu, dass die Feder entspannt, indem die Magnetisie-rung der SRO-Deckschicht gegen die Feldrichtung gedreht wird (Zustand II), während die der LSMO-Schicht aufgrund der größeren magnetischen Momente in Feldrichtung ausge-richtet bleibt. Bei negativen Feldern werden dann die magnetischen Momente der LSMO-Schicht in negative Feldrichtung gedreht, indem die antiparallel gekoppelten Magnetisie-rungen der LSMO- und SRO-Schicht gemeinsam schalten (Zustand III). Dieses scheinbar energetisch ungünstige Ausrichten der SRO-Magnetisierung in positiver Feldrichtung ist notwendig, da das äußere Feld nicht stark genug ist, um die Spinfeder zu spannen. Das Aufziehen der Spinfeder findet erst bei betragsmäßig größeren negativen Feldern statt, wenn die magnetischen Momente der SRO-Deckschicht ebenfalls in negative Feldrichtung ausgerichtet werden (Zustand IV). Die zweite Hälfte der Hystereseschleife (Erhöhung des angelegten Magnetfeldes) folgt dem gleichen Schema (IV→III→II→I). Die aufgrund des häufigeren Schaltens der magnetischen Momente der SRO-Deckschicht komplexere, erwartete Hystereseschleife für die horizontale Magnetisierung paralleler Domänen bei höheren Temperaturen ist in Abbildung 25b gezeigt. Im Vergleich zum Tieftemperaturverhalten findet das Schalten der magnetischen Momente der LSMO-Schicht (gemeinsam mit denen der SRO-Schicht) erst jeweils nach Erreichen von $\mu_0 H = 0$ statt, weshalb keine invertierte innere Form zu erwarten ist.

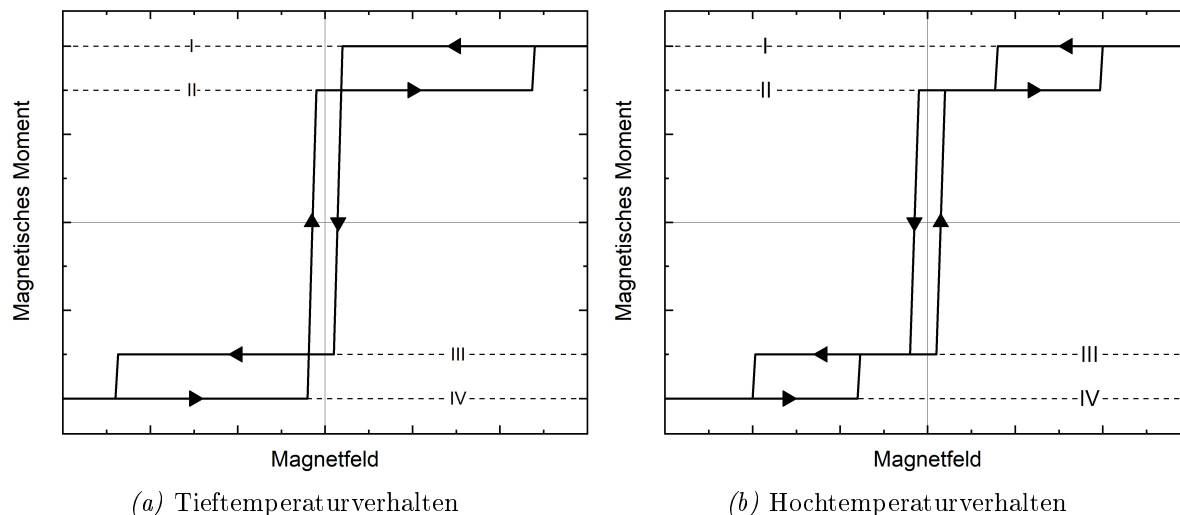


Abbildung 25: Erwartete Magnetisierungskurve für parallele Domänen in einem horizontalen Magnetfeld für das Tieftemperaturverhalten (a) und Hochtemperaturverhalten (b). Markiert sind die Zustände I-IV entsprechend Abbildung 24.

Ein weiterer kleiner und bisher nicht diskutierter Beitrag zum Messsignal der Hystereseschleifen entsteht durch die magnetischen Momente der SRO-Deckschicht, da diese ohne angelegtes äußeres Magnetfeld gekantet zur Schichtebene ausgerichtet sind und sich mit zunehmender Magnetfeldstärke kontinuierlich in Feldrichtung ausrichten. Der Vorgang gleicht dem der senkrechten Domänen, da ebenso ein reversibles Herausdrehen der Magnetisierung aus der Leichten Richtung durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes geschieht.

Abschließend soll noch bemerkt werden, dass die beschriebenen Vorgänge von der Schichtdicke abhängen und einen mittleren Dickenbereich von einigen Elementarzellen kennzeichnen. Wird eine der Lagen sehr dünn, schalten die beiden ferromagnetischen Lagen gemeinsam. Bei großer Dicke der Lagen verliert der Beitrag des Spinfedersystems an Bedeutung.

5.1.3 Einfluss eines vertikalen Magnetfeldes

Misst man die Magnetisierung der Bilagen in einem Magnetfeld in vertikaler Richtung, also entlang der Oberflächennormalen, so ist, im Gegensatz zur Messung in horizontaler Richtung, für das Verhalten der magnetischen Momente die Ausrichtung der kristallographischen Domäne irrelevant, da die Projektion der magnetischen Momente in Messrichtung für beide Domänenrichtungen genau gleich ist. Deshalb wird im Folgenden bei der Darlegung der möglichen Zustände und des erwarteten Ablaufs des magnetischen Schaltens sowie der daraus resultierenden Hystereseschleife nicht zwischen senkrechten und parallelen Domänen unterschieden.

Die magnetischen Momente der LSMO-Schicht haben ihre Leichte Richtung in der Oberflächenebene, also senkrecht zur Messrichtung, sodass sie durch ein vertikales Feld

kontinuierlich aus der Ebene herausgekippt werden. Die Magnetisierung der hartmagnetischen SRO-Deckschicht hat ihre Leichte Richtung nicht in der Ebene, was bedeutet, dass ihre vertikale Komponente parallel oder antiparallel zur positiven Feldrichtung ausgerichtet sein kann. Nebst einer kleinen Drehung der magnetischen Momente bei kleineren Magnetfeldern erzeugt das bei ausreichend großen Magnetfeldern einen irreversiblen Übergang, bei dem hauptsächlich die magnetokristalline Anisotropie der SRO-Deckschicht überwunden werden muss. Eine repräsentative Auswahl der aufgrund der kontinuierlichen Drehung der magnetischen Momente unendlich vielen möglichen Zustände ist in Abbildung 26 gezeigt. Die Anordnung folgt dem erwarteten Verhalten bei Verringerung (obere Zeile von rechts nach links) und anschließender Erhöhung (untere Zeile von links nach rechts) des externen Magnetfeldes.

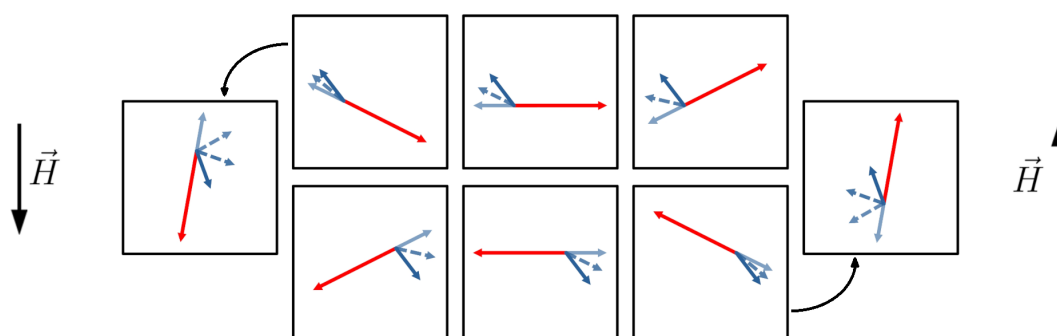


Abbildung 26: Schematische Darstellung möglicher Zustände durch Ausrichtung der magnetischen Momente (rot: LSMO, blau: SRO) in vertikaler Magnetfeldrichtung (Magnetfeld senkrecht zur Probenoberfläche). Sowohl die Umlaufrichtung als auch das Umschalten der magnetischen Momente der SRO-Deckschicht sind mit schwarzen Pfeilen markiert.

Zur Form der zu erwartenden Hysterese (siehe Abb. 27) tragen die kontinuierliche Drehung der magnetischen Momente in Magnetfeldrichtung sowie der irreversible Übergang des Schaltens der magnetischen Momente der SRO-Deckschicht bei. Ersteres verursacht ein mit ansteigendem Magnetfeld wachsendes Messsignal, das bei großen Feldern abflacht (Sättigung). Bei ähnlicher Lagendicken ist aufgrund der größeren magnetischen Momente dabei der Beitrag der Magnetisierung der LSMO-Schicht deutlich größer als der der SRO-Schicht. Das Schalten der magnetischen Momente der SRO-Deckschicht bei großen Feldern erzeugt nicht nur einen Übergang der vertikalen Komponente der SRO-Magnetisierung, sondern damit auch eine Verschiebung der Messkurve, weshalb die beiden Abschnitte der Hysterese (Hin- und Rückrichtung) gegeneinander verschoben sind. Das äußere Magnetfeld sorgt also für eine teilweise aufgezugene Feder, die jedoch keine Rotation der magnetischen Momente um die Oberflächennormale zeigt, sondern in der Ebene von Leichter Richtung und Messrichtung aufgespannt ist.

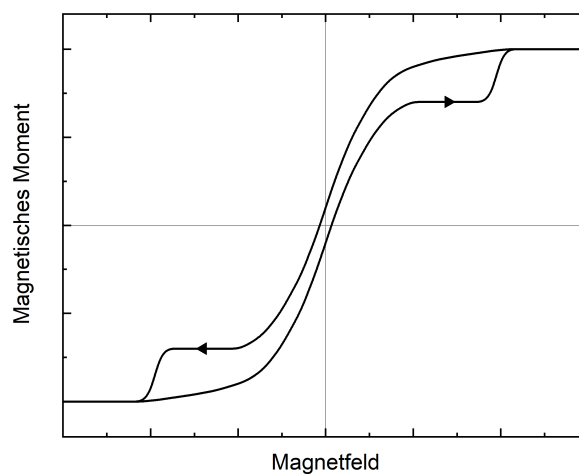


Abbildung 27: Erwartete Magnetisierungskurve unter Einfluss eines vertikalen Magnetfeldes.

5.2 Gemessenes magnetfeldabhängiges Schaltverhalten

Im vorangegangenen Kapitel wurden Überlegungen dazu angestellt, auf welche Weise die Komponenten der Spinfeder zu den zu erwartenden Hystereseschleifen beitragen. Im folgenden Kapitel wird anhand von magnetfeldabhängigen Magnetisierungsmessungen überprüft, ob das Modell angewendet und damit das Schaltverhalten des Spinfedersystems beschrieben werden kann. Dazu wird zunächst abgeschätzt, in welchem Verhältnis senkrechte und parallele Domänen in den Proben vertreten sind. Anschließend wird mithilfe von Großen Schleifen (*major loops*, Hysteresekurven im Feldbereich von ± 5 T) und Kleinen Schleifen (*minor loops*, Hysteresekurven im Feldbereich von ± 1 T) das feldabhängige Schalten der Magnetisierungen bei tiefen und hohen Temperaturen vollständig dargestellt. Nach der Berechnung der magnetischen Momente der Mangan- und Rutheniumionen, werden feldabhängige Messungen der Magnetisierung bei verschiedenen Temperaturen untersucht, um abzuschätzen, ob das Tieftemperaturverhalten bei tiefen Temperaturen wirklich dominant ist und um aufzuzeigen, wie das Schaltfeld der SRO-Deckschicht von der Temperatur abhängt. Abschließend wird auch das Modell des Schaltens der Magnetisierung im vertikalen Magnetfeld anhand von feldabhängigen Messungen verifiziert.

5.2.1 Im horizontalen Magnetfeld

Da in der vorliegenden Arbeit nicht versucht wurde, die strukturellen Domänen der SRO-Schicht auszurichten (Vgl. Kap. 2.1.2), ist anzunehmen, dass sowohl senkrechte als auch parallele Domänen in den verwendeten Proben vorliegen. Wie bereits beschrieben, unterscheidet sich das Verhalten der beiden Domänen und somit auch deren Einfluss auf die Magnetisierungsmessungen sehr, weshalb es für eine korrekte Gegenüberstellung von erwarteten und gemessenen Hystereseschleifen unerlässlich ist, Kenntnis über das Verhältnis der Anteile beider Domänen an der Probe zu erlangen. Eine einfache aber aussagefähige Möglichkeit dieses zu bestimmen ist, zwei Magnetisierungsmessungen mit um 90° gegeneinander verdrehten Feldrichtungen durchzuführen. Sind beide Domänenarten gleichermaßen

vertreten, so unterscheiden sich die entlang beider Richtungen ($R_1 \perp R_2$) gemessenen Hystereseschleifen nicht. Gibt es jedoch eine bevorzugte Orientierung für die Ausrichtung der c -Achse der Einheitszellen der SRO-Deckschicht, so überwiegt entlang einer Messrichtung der Einfluss paralleler und entlang der zweiten der Einfluss senkrechter Domänen, was zu deutlichen Unterschieden in den gemessenen Magnetisierungskurven führt.

Exemplarisch für die in der Arbeit genutzten Proben sind in Abbildung 28 zwei solche Messungen ($M(H)$ für $T=10\text{ K}$) gezeigt. Abbildung 28a zeigt den für fast alle Proben der LSMO-Dickenserie zutreffenden Fall von nahezu gleichen Hystereseschleifen entlang beider Messrichtungen, was schließen lässt, dass beide Domänen in nahezu gleichen Anteilen vorliegen. Daher ist es für alle weiteren Messungen an diesen Proben unerheblich, entlang welcher der beiden Substratkanten man das äußere Feld ausrichtet.

Eine Ausnahme bildet die Probe P0615, bei der sich die entlang der beiden Richtungen gemessenen Magnetisierungsschleifen stark voneinander unterscheiden. Neben Unterschieden bei kleinen Magnetfeldern ist vor allem der Hochfeldübergang der SRO-Deckschicht in einer Richtung stark ausgeprägt und in der zweiten kaum erkennbar. Die Leichte Richtung der SRO-Deckschicht ist hier vorzugsweise in Richtung R_1 orientiert.

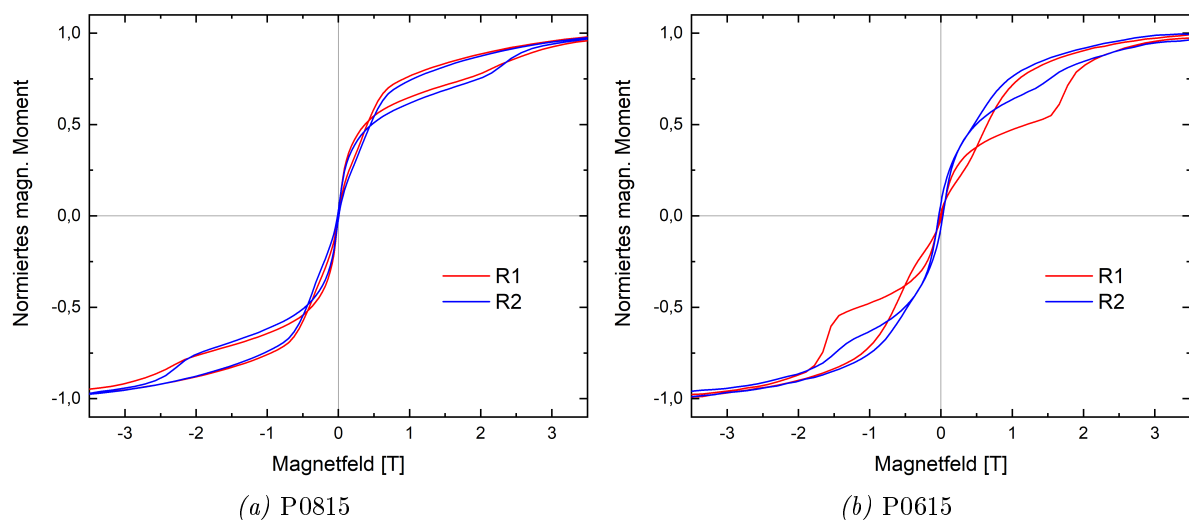


Abbildung 28: Magnetisierungsmessungen zweier Bilagen unter Einfluss eines horizontalen Magnetfeldes bei 10 K. Die Proben wurden mit den beiden Substratkanten ($[100]$ - und $[010]$ -Richtung) entlang der Magnetfeldrichtung ausgerichtet ($R_1 \perp R_2$), um die Verteilung der strukturellen Domänen (parallel und senkrecht) abschätzen zu können.

Die zwei Magnetisierungsmessungen mit um 90° gegeneinander um die Oberflächennormale verdrehter Feldrichtung wurden für alle Proben der in dieser Arbeit verwendeten LSMO-Dickenserie (Kap. 6.2) aufgenommen. Die Probe P0615 zeigt stark unterschiedliche Hystereseschleifen entlang beider Richtungen, weshalb für weitere Betrachtungen die bevorzugte Ausrichtung der Domänen beachtet werden muss. Für die genauere Betrachtung der Hystereseschleifen in den folgenden Abschnitten kann für alle anderen Proben (vor allem P0815, die oft verwendet wird) davon ausgegangen werden, dass beide Domänen zu

gleichen Anteilen vorliegen. Dies ist auch plausibel, da sich die Domänen zufällig anordnen, wenn sie keine Vorzugsorientierung finden.

Magnetisierungsmessungen bei $T = 10$ K

Nach den Betrachtungen zum erwarteten Schaltverhalten des Spinfedersystems bei tiefen Temperaturen ist nun in Abbildung 29a eine magnetfeldabhängige Messung der Magnetisierung bei einer Temperatur von $T = 10$ K gezeigt. Zu erkennen sind deutlich das Umschalten der magnetischen Momente der SRO-Deckschicht in positive Feldrichtung bei einem Magnetfeld von etwas mehr als zwei Tesla (Zustand II \rightarrow I) sowie das doppelte Überkreuzen des inneren Teils der Hystereseschleife.

Der scheinbar komplexere Vorgang bei kleinen Magnetfeldern lässt sich als Zusammenspiel des Umschaltens der magnetischen Momente der LSMO-Schicht von parallelen und senkrechten Domänen erklären. Bei Verringerung des angelegten Feldes (in einem Bereich von 0,6 T bis 0,1 T) entspannt die Spinfeder in den parallelen Domänen, indem sie die Mn-Magnetisierung gegen die Richtung des äußeren Feldes dreht (Zustand I \rightarrow III). Bei Feldern nahe der Koerzitivfeldstärke werden die magnetischen Mn-Momente der senkrechten Domänen zunächst parallel zu den senkrecht zum Magnetfeld ausgerichteten magnetischen Momenten der SRO-Deckschicht (und damit selbst senkrecht zum äußeren Feld) und bei weiterer Verringerung der Magnetfeldstärke in negativer Feldrichtung ausgerichtet.

Bei großen negativen Feldern werden die magnetischen Momente der SRO-Deckschicht der parallelen Domänen in negative Feldrichtung ausgerichtet (Zustand III \rightarrow IV). Damit ist die Spinfeder bei großen negativen Magnetfeldern wieder aufgezo-gen. Der zweite Hälfte der Hystereseschleife folgt dem Ablauf des ersten Teils.

Es ist also ersichtlich, dass der im vorangegangenen Kapitel aufgestellte, erwartete Tieftemperaturschaltmechanismus der parallelen Domänen zusammen mit dem erwarteten Verhalten der senkrechten Domänen den Verlauf der gemessenen Hystereseschleife vollständig beschreibt.

Im Rahmen eines Vergleichs gemessener Großer Hystereseschleifen (± 5 T) konnte festgestellt werden, dass die nach Einkühlen in einem Magnetfeld von 0 T und 5 T gemessenen Hystereseschleifen ab dem Anlegen eines äußeren Feldes von 5 T (bei 10 K) identisch sind. Es ist also nicht möglich, mit einem Magnetfeld von 5 T bei höheren Temperaturen eine größere Magnetisierung des SRO auszurichten, als es bei 10 K möglich ist. Da die in dieser Arbeit vorgestellten Großen Magnetisierungsschleifen bei +5 T beginnend gemessen werden, ist demnach für deren Auswertung die magnetische Vorgeschichte der Proben irrelevant.

Von großer Bedeutung ist die Größe des beim Einkühlen angelegten Magnetfeldes jedoch für die Kleinen Schleifen, die in einem Magnetfeldbereich von ± 1 T gemessen werden, da im eben beschriebenen Schaltverhalten des Spinfedersystems eine Magnetfeldstärke von 1 T nicht ausreichend ist, um die Magnetisierung der SRO-Deckschicht der parallelen Domänen in ihrer Ausrichtung zu verändern. Daher ist es möglich, durch vorheriges Anlegen eines großen äußeren Magnetfeldes (hier 5 T) eine Ausrichtung der magnetischen Momente der SRO-Deckschicht der parallelen Domänen zu erreichen, die für die gesamte Messkurve

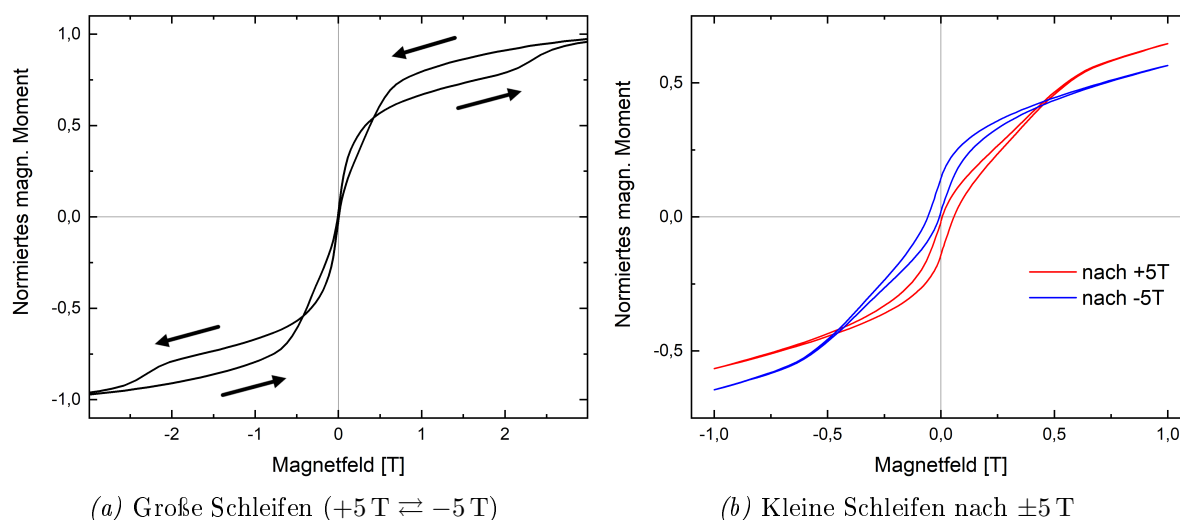
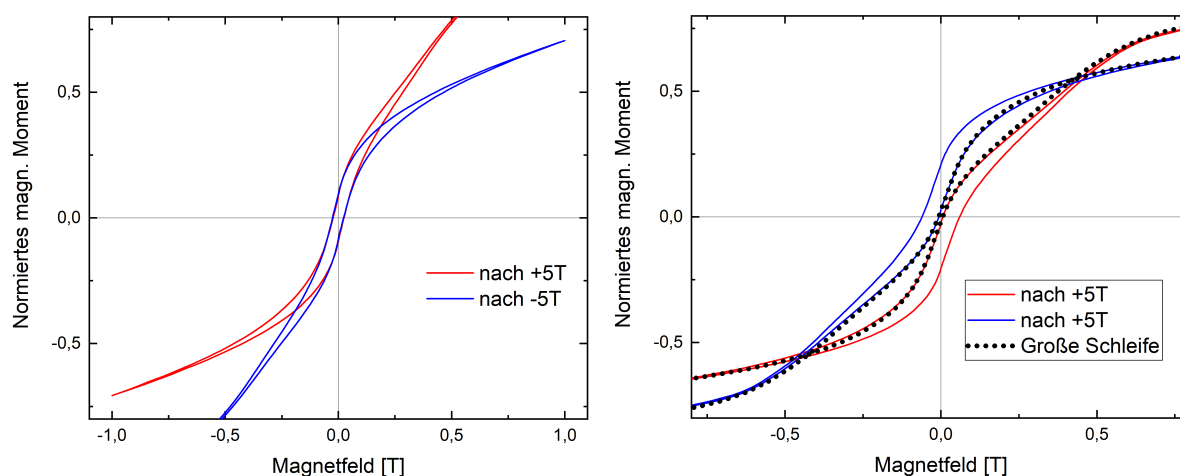


Abbildung 29: Feldabhängige Magnetisierungsmessungen $M(H)$ bei $T = 10\text{ K}$ unter Einfluss eines horizontalen Magnetfeldes. Große Schleifen (a) in einem Messbereich von $\pm 5\text{ T}$ und Kleine Schleifen (b) in einem Messbereich von $\pm 1\text{ T}$ nach vorherigem Einkühlen in einem Magnetfeld von $+5\text{ T}$ (rot) und -5 T (blau). Die Messdaten wurden auf den bei 5 T aufgenommenen Messwert von $8 \cdot 10^{-5}\text{ emu}$ normiert. Die Umlaufrichtung ist in (a) durch Pfeile angedeutet und findet in (b) jeweils gegen den Uhrzeigersinn statt.

gleichmäßig bestimmend ist.

Wie in Abbildung 29b zu sehen, sind die beiden Magnetisierungsschleifen einerseits gegeneinander verschoben und andererseits um den Koordinatenursprung punktsymmetrisch zueinander, jedoch in sich selbst nicht symmetrisch (auch wenn die beiden Hälften einer Schleife, Hin- und Rückrichtung, sich sehr ähneln). Verschiebt man die beiden Kurven um je $\Delta m = 9,0 \cdot 10^{-6}\text{ emu}$ aufeinander zu, so lassen sich die steilsten Abschnitte der Kurve (bei kleinen Feldern zu finden) deckungsgleich aufeinander abbilden (Abb. 30a). Sie können also in ihrer Form nicht von der Ausrichtung der magnetischen Momente der SRO-Deckschicht der parallelen Domänen abhängig sein und sind deshalb Ausdruck des Ausrichtens der magnetischen Momente der LSMO-Schicht der senkrechten Domänen. Für die nach Vorpolung durch $+5\text{ T}$ gemessene Kleine Schleife ist ein Anstieg der Messkurve im Bereich von $0,1\text{ T}$ bis $0,6\text{ T}$ zu sehen, der wie bereits bei der Großen Schleife beschrieben vom Entspannen (und hier auch Aufziehen) der Spinfeder durch Umkehrung der magnetischen Momente der LSMO-Schicht der parallelen Domänen herrührt.

Die Analyse der Kleinen Schleifen belegt damit die bereits oben gegebene Erklärung zum komplex erscheinenden Kleinfeldschalten der Großen Schleife. Die beiden jeweils innen liegenden Zweige der Kleinen Schleife zusammengenommen sind mit dem Kleinfeldbereich der Großen Schleife identisch (Abb. 30b).



(a) Gegeneinander verschobene Kleine Schleifen (b) Überlagerung Kleiner und Großer Schleifen

Abbildung 30: Feldabhängige Magnetisierungsmessungen $M(H)$ der Probe P0815 bei $T = 10$ K. Gegeneinander um je $9 \cdot 10^{-6}$ emu verschobene Kleine Schleifen (a) zur Verdeutlichung der Gleichheit der Magnetisierungsänderung bei kleinen Feldern. Überlagerung der inneren Bereiche der Kleinen Schleifen mit dem Kleinfeldbereich der Großen Schleifen (b). Die Messdaten wurden auf den bei 5 T aufgenommenen Messwert von $8 \cdot 10^{-5}$ emu normiert.

Magnetisierungsmessungen bei $T = 50$ K

Analog der Beschreibung der Magnetisierungsmessungen bei tiefen Temperaturen, werden im Folgenden die bei höheren¹⁵ Temperaturen ablaufenden Schaltvorgänge erläutert. Die Abbildung 31a zeigt eine bei $T = 50$ K in einem Feldbereich von ± 5 T gemessene Magnetisierungsschleife. Bei einem Magnetfeld von $H_1 = \pm 1,66$ T (bzw. $H_2 = \pm 0,96$ T) ist das Aufziehen (bzw. Entspannen) der Spinfeder durch Ausrichten der magnetischen Momente der SRO-Deckschicht der parallelen Domänen in (bzw. gegen) die positive Feldrichtung zu erkennen. Der Kleinfeldbereich der Hysteresekurve bei höheren Temperaturen ist im Gegensatz zu tieferen Temperaturen nicht ausschließlich durch das Schalten der magnetischen Momente der LSMO-Schicht bestimmt (Vgl. Abb. 25b). Bei Verringerung der Magnetfeldstärke dreht sich zunächst die Magnetisierung der LSMO-Schicht der senkrechten Domänen aus der Feldrichtung heraus, bevor sie sich bei kleinen negativen Magnetfeldern in negative Feldrichtung ausrichten und das magnetische Gesamtmoment der an der Grenzfläche antiparallel gekoppelten magnetischen Momente der SRO- und LSMO-Schicht der parallelen Domänen von positiver in negative Feldrichtung schaltet. Diese Schaltabfolge der magnetischen Momente entspricht den Voraussagen des Kapitels 5.1.2 zum Hochtemperaturschaltverhalten.

Die zugehörigen, bei $T = 50$ K gemessenen Kleinen Schleifen sind in Abbildung 31b gezeigt. Sie liegen deckungsgleich übereinander, was zeigt, dass die vorangegangene Ausrichtung der magnetischen Momente der SRO-Schicht der parallelen Domänen in einem

¹⁵Der Vergleich „höher“ wird hier nur in Gegenüberstellung zu den noch tieferen Temperaturen des Tieftemperaturschaltverhaltens verwendet.

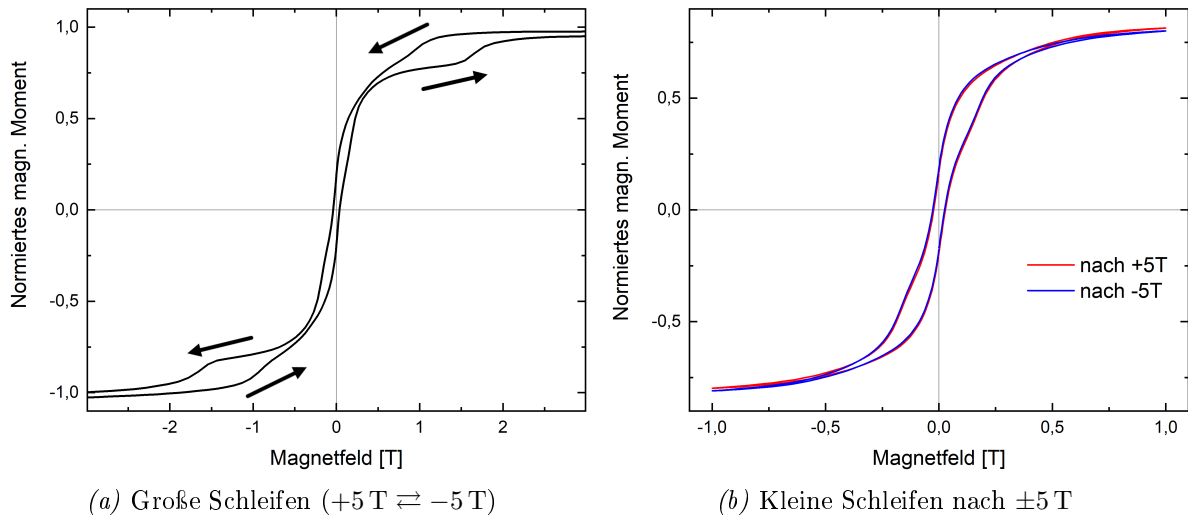


Abbildung 31: Feldabhängige Magnetisierungsmessungen $M(H)$ der Probe P0815 bei $T = 50$ K unter Einfluss eines horizontalen Magnetfeldes. Große Schleifen (a) in einem Messbereich von ± 5 T und Kleine Schleifen (b) in einem Messbereich von ± 1 T nach vorherigem Einkühlen in einem Magnetfeld von $+5$ T (rot) und -5 T (blau). Die Messdaten wurden auf den bei 5 T aufgenommenen Messwert von $6 \cdot 10^{-5}$ emu normiert. Die Umlauf ist in (a) durch Pfeile angedeutet und findet in (b) jeweils gegen den Uhrzeigersinn statt.

Magnetfeld von ± 5 T im Gegensatz zu den bei 10 K gemessenen Kleinen Schleifen keine Auswirkung auf die Form der Messkurve hat. Dies liegt in der aufgrund der erhöhten Temperatur herabgesetzten magnetokristallinen Anisotropie der SRO-Deckschicht begründet. Die Kleinen Schleifen zeigen unabhängig vom vorher angelegten äußeren Magnetfeld in beiden Hälften zunächst (vor Erreichen von $\mu_0 H = 0$) das Drehen der magnetischen Momente der senkrechten Domänen und nach Feldumkehr (bei $|\mu_0 H| = 0,1 \dots 0,2$ T) das Schalten der magnetischen Momente der parallelen Domänen. Die bei 50 K gemessenen Kleinen Schleifen entsprechen exakt dem Kleinfeldbereich der Großen Schleifen.

Das Modell der Spinfeder und das daraus resultierende Schaltverhalten für tiefe und höhere Temperaturen beschreibt die gemessenen Magnetisierungskurven sehr gut und wurde somit bestätigt. Da damit der gemessenen Magnetisierung der Hysteresekurve die zugehörigen Zustände der Spinfeder zugeordnet werden können, lässt sich die Größe der magnetischen Momente von Ruthenium- und Manganionen bestimmen.

Bestimmung der Größe der magnetischen Momente

Um die Größe der magnetischen Momente der Ruthenium- und Manganionen zu bestimmen, ist es nicht nur unerlässlich, dem gemessenen magnetischen Moment der Probe (mithilfe der im letzten Abschnitt gewonnenen Kenntnis) den entsprechenden Zustand der Spinfeder zuzuordnen, sondern auch einige Überlegungen zur Anzahl und Ausrichtung der beteiligten magnetischen Momente voranzustellen.

Die im folgenden Abschnitt betrachtete Probe P0815 hat eine quadratische Oberfläche

mit einer Kantenlänge von 5 mm und besteht aus einer acht Einheitszellen (EHZ) dicken LSMO-Schicht und einer 15 EHZ dicken SRO-Schicht. Aufgrund der (später in Kapitel 6.1 bestimmten) Länge der Spinfeder von zehn Einheitszellen, werden die Dicken der Spinfederschicht mit zehn Einheitszellen und die der SRO-Deckschicht mit fünf Einheitszellen abgeschätzt. Aus diesen Angaben zur Größe der Probe, der Dicke der Schichten und der Größe der Einheitszellen werden in der folgenden Rechnung die Anzahl der zum gemessenen magnetischen Moment beitragenden Ionen bestimmt.

Die Bestimmung des durchschnittlichen magnetischen Moments der Manganionen wird anhand einer Magnetisierungsmessung bei einer Temperatur oberhalb der CURIE-Temperatur von SRO ausgeführt, um Einflüsse der Magnetisierung des SRO zu vermeiden. Eine Messung der magnetischen Momente bei höheren Temperaturen eignet sich außerdem, da hier der Einfluss paramagnetischer Verunreinigungen geringer ist als bei tiefen Temperaturen. Bestimmt man das magnetische Moment der Probe P0815 bei einer Temperatur von 170 K, so erhält man für ein Magnetfeld von $\mu_0 H = 4 \text{ T}$, bei dem die gesamte Magnetisierung des weichmagnetischen, acht Einheitszellen dicken LSMO in Feldrichtung ausgerichtet ist, ein gemessenes magnetisches Moment von $m_{mess} = 4,4 \cdot 10^{-5} \text{ emu}$. Die Anzahl der Manganionen bestimmt sich aus der Dicke der Schicht und der Anzahl der Einheitszellen N pro Lage. Letztere kann (aufgrund des kohärenten Wachstums) aus den Gitterparametern der Substratoberfläche und der Größe der Probenoberfläche bestimmt werden:

$$N = \left(\frac{5 \cdot 10^{-3} \text{ m}}{3,905 \cdot 10^{-10} \text{ m}} \right)^2 = 1,64 \cdot 10^{14} \quad (21)$$

Es ergibt sich also das durchschnittliche magnetische Moment eines Manganions m_{Mn} aus dem gemessenen magnetischen Moment m_{mess} und der Anzahl der beitragenden magnetischen Einzelmomente $8 \cdot N$

$$m_{Mn} = \frac{m_{mess}}{8 \cdot N} \quad (22)$$

mit $m_{mess} = 4,4 \cdot 10^{-5} \text{ emu}$, $N = 1,644 \cdot 10^{14}$ und $1\mu_B = 9,274 \cdot 10^{-21} \text{ emu}$ zu

$$m_{Mn} = \frac{4,4 \cdot 10^{-5} \text{ emu} \cdot 1 \mu_B}{8 \cdot 1,64 \cdot 10^{14} \cdot 9,274 \cdot 10^{-21} \text{ emu}} \quad (23)$$

$$m_{Mn} = 3,62 \mu_B \quad (24)$$

Das Ergebnis der durchgeführten Bestimmung des magnetischen Moments kann mit einer Reihe von Fehlern behaftet sein. Zunächst wurde als Substrat eine Hälfte eines von Hand halbierten, rechteckigen Substrats mit den Kantenlängen zehn und fünf Millimetern genutzt, sodass der relative Fehler der Oberflächengröße auf fünf Prozent geschätzt werden muss. Weiterhin ist einzuräumen, dass die lineare Korrektur des Diamagnetismus des Substrats (siehe Kap. 2.2.4) und ein, obgleich bei hohen Temperaturen kleines, durch Paramagnetismus hervorgerufenen Messsignal aufgrund von Verunreinigungen des Substrats und einer Übertragung von Eisenionen des Substrathalters [105] das Messergebnis beeinflussen

und somit Fehler im berechneten magnetischen Moment hervorrufen können. Dennoch bestätigt ein magnetisches Moment von $3,6 \mu_B$ pro Manganion die schon in Kapitel 4 gezeigte sehr hohe Schichtqualität der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten und verwendeten Proben, da die äußerst geringe Abweichung vom erwarteten magnetischen Moment von $3,7 \mu_B$ (siehe Kapitel 2.1.3) auf eine sehr gute chemische Zusammensetzung, insbesondere eine stöchiometrische Sauerstoffsättigung, hinweist.

Die Größe des magnetischen Moments der Rutheniumionen kann aufgrund der Größe der CURIE-Temperaturen der beiden verwendeten Materialien nicht ohne Messsignal der magnetischen Momente der LSMO-Schicht bestimmt werden. Es ist jedoch möglich, zwei Zustände der Spinfeder zu vergleichen, die in ihrer Ausrichtung der magnetischen Momente der SRO-Schicht unterschiedlich, in der der LSMO-Schicht hingegen gleich sind, sodass der gemessene Unterschied im magnetischen Moment allein im Umschalten der magnetischen Ru-Momente begründet ist. Zwar kann, bei geschickter Wahl des Messfeldes, nach dem im vorangegangenen Abschnitt vorgestellten Schaltmechanismus, dem gemessenen magnetischen Moment eine klare Ausrichtung der magnetischen Momente der parallelen Domänen zugeordnet werden. Die genaue Ausrichtung der Magnetisierung der senkrechten Domänen ist jedoch nur für große Felder annähernd bekannt. Daher werden im Folgenden zwei verschiedene Zustände der parallelen Domänen verglichen, deren zugehörige Gesamtmomente bei dem selben Magnetfeld gemessen wurden, um den Einfluss der senkrechten Domänen zu minimieren. Zwei Zustände der parallelen Domänen unter Einfluss eines horizontalen Feldes, bei denen die magnetischen Momente der LSMO-Schicht gleichermaßen (in Feldrichtung) ausgerichtet sind, sind die bereits in Kapitel 5.1.2 vorgestellten Zustände I und II.¹⁶ Diese beiden sind zwischen den Schaltfeldern H_1 und H_2 (Spannen und Entspannen der Spinfeder durch Ausrichten der magnetischen Momente der SRO-Deckschicht) zu finden. Die Aufspaltung des Hochfeldanteils der Großen Schleifen hat bei 10 K und einem Magnetfeld von 1,65 T eine Größe von $\Delta m_{mess,2} = 1,04 \cdot 10^{-5}$ emu und bei 50 K und einem Magnetfeld von 1,43 T eine Größe von $\Delta m_{mess,3} = 9,5 \cdot 10^{-6}$ emu. Obgleich der in der unterschiedlichen Vorgeschichte begründeten leichten Streuung der angegebenen Werte, wird im Folgenden mit ihrem Mittelwert gerechnet. Dieser ergibt sich zu $\Delta m_{mess} = 9,95 \cdot 10^{-6}$ emu. Ursächlich für den Unterschied im magnetischen Moment zwischen den beiden Zustände (I und II) ist zum einen das Ausrichten der magnetischen Momente der fünf Einheitszellen dicken SRO-Deckschicht von negativer in positive Feldrichtung (was einen doppelten Beitrag ergibt) und zum anderen die Verdrehung der in negativer Feldrichtung ausgerichteten magnetischen Momente der zehn Einheitszellen dicken Federschicht um ihre eigene Achse. Hierbei wird angenommen, dass eine aufgezoogene Spinfeder selbst kein magnetisches Gesamtmoment in Magnetfeldrichtung besitzt. Mit der weiter oben schon berechneten Anzahl der Einheitszellen pro Lage N ergibt sich das magnetische Moment eines einzelnen

¹⁶Zustand I: Spinfeder ist gespannt, die magnetischen Momente der SRO-Deckschicht sind parallel zu denen der LSMO-Schicht in Feldrichtung ausgerichtet; Zustand II: Spinfeder ist entspannt, die magnetischen Momente der SRO-Schicht sind entgegen denen der LSMO-Schicht in negativer Feldrichtung ausgerichtet; Vgl. Abb. 24.

Rutheniumions aus

$$m_{Ru}^* = \frac{\Delta m_{mess}}{(2 \cdot 5 + 10) \cdot N} \quad (25)$$

Zu beachten ist jedoch, dass nur die magnetischen Momente der parallelen Domänen, also aufgrund der zu Beginn des Kapitels ermittelten Domänenverteilung nur etwa die der Hälfte aller Rutheniumionen, am beschriebenen Übergang beteiligt sind, weshalb das errechnete magnetische Moment m_{Ru}^* verdoppelt werden muss. Außerdem ist das magnetische Moment der SRO-Deckschicht nicht in der Schichtebene ausgerichtet, sondern um einen Winkel (für diese Abschätzung wird ein Winkel von 30° zur Oberflächennormale angenommen, Vgl. Kap. 2.1.2) aus der Ebene herausgekanntet. Es ergibt sich also ein zweiter erhöhender Faktor, da sich durch dieses Kanten die Projektion des magnetischen Moments in Feldrichtung bei der Hälfte der beitragenden Momente (die der SRO-Deckschicht erzeugen doppelten Beitrag, also bei $2 \cdot 5$ von 20) um $1/2$ verkleinert.

$$m_{Ru} = m_{Ru}^* \cdot 2 \cdot \frac{2}{1 + 1/2} \quad (26)$$

Mit einem gemessenen Unterschied im magnetischen Moment von $\Delta m_{mess} = 9,95 \cdot 10^{-6}$ emu und $1 \mu_B = 9,274 \cdot 10^{-21}$ emu ergibt sich das durchschnittliche magnetische Moment eines Rutheniumions zu

$$m_{Ru} = 0,87 \mu_B \quad (27)$$

Dieser errechnete Wert für das individuelle magnetische Moment der Rutheniumionen von $m_{Ru} = 0,87 \mu_B$ liegt knapp unter dem in der Literatur berichteten Wertebereich von $0,9 \dots 1,6 \mu_B$ (Vgl. Kap. 2.1.2). Eine Sättigungsmagnetisierung von SRO zu bestimmen ist jedoch schwer, da es aufgrund seiner hohen magnetokristallinen Anisotropie, dem Auftreten magnetischer Domänen und der Schwierigkeit, strukturell eindomäniges Wachstum zu erzeugen (was überdies in der vorliegenden Arbeit nicht angestrebt wurde) sehr schwierig ist, mit den experimentell zur Verfügung stehenden Magnetfeldstärken eine vollständige Ausrichtung aller magnetischer Momente des SRO in Feldrichtung zu erreichen. Weiterhin können der schon oben benannte Fehler in der Substratgrößenbestimmung, eine Abweichung vom angenommenen Anteil der parallelen Domänen am Schichtvolumen sowie ein anteiliges Kanten der magnetischen Momente der Federschicht in der Nähe der Grenzfläche zur SRO-Deckschicht das Messergebnis beeinflussen. Die Möglichkeit der Veränderung der Größe des magnetischen Moments durch Sauerstofffehlstellen ist hingegen unwahrscheinlich, da der beim durchgeführten Ausheilen (*annealing*) zugeführte Sauerstoff von oben, also zunächst durch SRO, in die Probe eindringt und das darunterliegende LSMO keine Anzeichen eines Sauerstoffdefizits zeigt.

Das magnetische Moment der Manganionen wurde zu $3,62 \mu_B$ bestimmt, was aufgrund seiner sehr guten Übereinstimmung mit dem erwarteten Wert die sehr gute Schichtqualität der verwendeten Proben bestätigt. Das magnetische Moment der Rutheniumionen

liegt mit einem Wert von $0,87 \mu_B$ leicht unter den aus der Literatur bekannten Werten für SRO-Einzelschichten. Diese kleine Abweichung kann im Rahmen der diskutierten Einflussfaktoren akzeptiert oder im Hinblick auf die Existenz einer Spinfeder im untersuchten System auch als Hinweis auf die Veränderung der magnetischen Eigenschaften des SRO an der Grenzfläche zu LSMO gelten, insbesondere da eine Änderung der Kristallstruktur starken Einfluss auf das magnetische Moment von SRO hat [106].

Feldabhängige Messungen bei weiteren Temperaturen

Die zwei möglichen, in Kapitel 5.1.2 vorgestellten, feldabhängigen Schaltfolgen der Spinfeder wurden bisher anhand von bei 10 K und 50 K aufgenommenen Hystereseschleifen verifiziert. Es ergibt sich die Frage nach der Lage des Übergangsbereichs und ob bei sehr tiefen oder hohen Temperaturen nur je eines der beiden Schaltverhalten dominiert. Weiterhin werden im folgenden Abschnitt feldabhängige Magnetisierungskurven bei Temperaturen oberhalb von 50 K untersucht, wobei eine Temperaturabhängigkeit der Schaltfelder der magnetischen Momente der SRO-Deckschicht aufgrund der sich mit der Temperatur verändernden magnetokristallinen Anisotropie gezeigt wird.

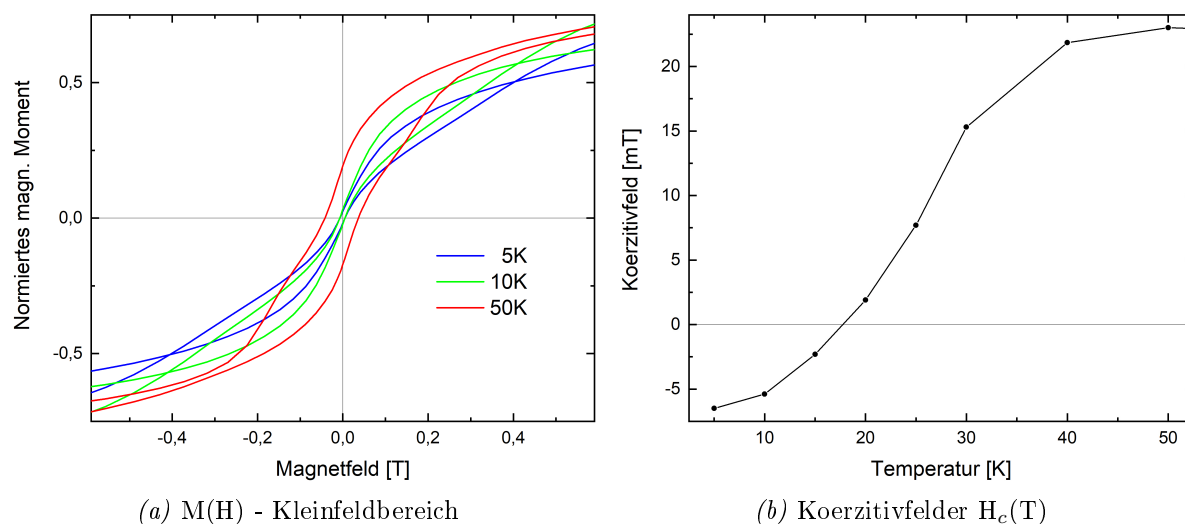


Abbildung 32: Kleinfeldbereich der magnetfeldabhängigen Hystereseschleifen der Probe P0815 bei verschiedenen Temperaturen zur Verdeutlichung des Übergangs zwischen den verschiedenen Schaltmechanismen (a) sowie die zugehörigen Koerzitivfelder (b). Negative Vorzeichen verdeutlichen den invertierten inneren Teil der Hystereseschleife.

Die Abbildung 32a zeigt den Kleinfeldbereich von an Probe P0815 gemessenen Hystereseschleifen. Aufgrund der unterschiedlichen Schaltfolge ist ein großer Unterschied im Koerzitivfeld zu erkennen. Letzteres ist aus Magnetisierungsmessungen bei verschiedenen Temperaturen bestimmt und in Abhängigkeit von dieser in Abbildung 32b dargestellt. Zu erkennen ist ein bei tiefen Temperaturen aufgrund der invertierten Form des inneren Bereichs der Hystereseschleifen negatives Koerzitivfeld von wenigen Millitesla, ein starker Anstieg der Koerzitivfelder mit steigender Temperatur zwischen 10 K und 40 K sowie ein an-

schließendes Abflachen der Kurve. Im Übergangsbereich um 25 K werden die magnetischen Momente sowohl dem Tieftemperatur- als auch dem Hochtemperaturverhalten folgend geschaltet, weshalb die entsprechenden Koerzitivfelder, je nach Verhältnis der dem einen oder anderen Schaltverhalten folgenden magnetischen Momente, zwischen den Koerzitivfeldern der beiden Grenzfälle variieren. Die Abnahme der Temperaturabhängigkeit zu hohen und niedrigen Temperaturen ist ein Zeichen des Vorherrschens einer der beiden Schaltmechanismen, was bedeutet, dass bei sehr niedrigen Temperaturen das Tieftemperatur- und ab 40 K das Hochtemperaturverhalten dominiert.

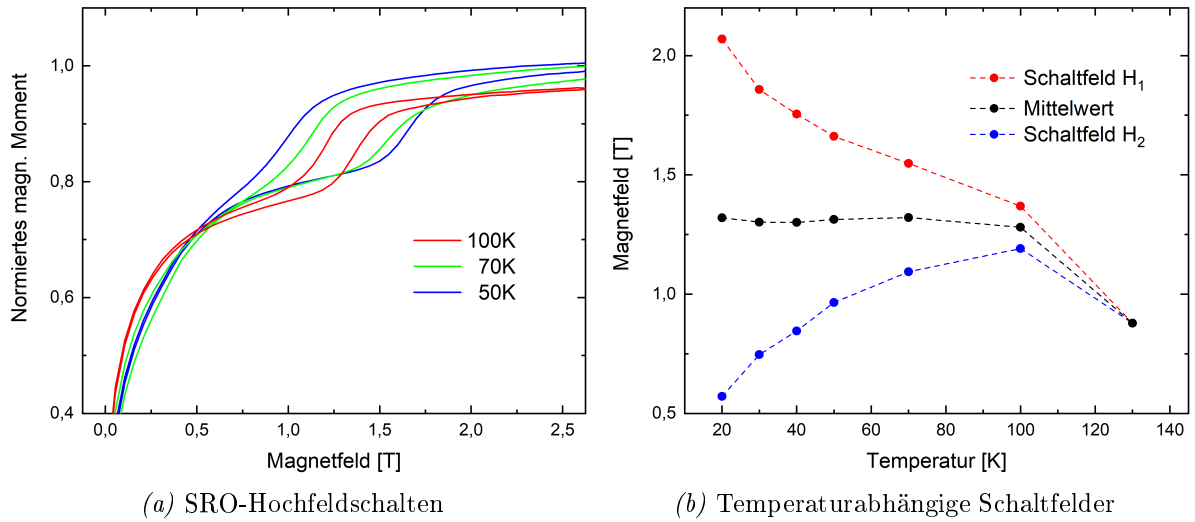


Abbildung 33: Temperaturabhängige Schaltfelder der SRO-Deckschicht der Probe P0815. Ausschnitte der Hysteresekurven (a) sowie Darstellung der Schaltfelder H_1 und H_2 sowie deren Mittelwert in Abhängigkeit von der Temperatur (b).

Zwar ändert sich die Abfolge des Schaltens der magnetischen Momente bei höheren Temperaturen (zwischen 40 K und T_C^{SRO}) nicht mehr, jedoch variieren die Magnetfeldstärken, bei denen die Übergänge zwischen den Zuständen erfolgen. Der Hochfeldübergang, der dem Aufziehen (bei H_1) und Entspannen (bei H_2) der Spinfeder durch Ausrichten der SRO-Deckschicht entspricht, ist beispielhaft für drei Temperaturen in Abbildung 33a gezeigt. Auffällig ist mit zunehmender Temperatur eine Verringerung des Abstands der beiden Schaltfelder um einen gleichbleibenden Mittelwert. Für diesen in Abbildung 33b dargestellten Zusammenhang sind die Temperaturabhängigkeit der magnetokristallinen Anisotropie der SRO-Deckschicht sowie die energetischen Eigenschaften der Spinfeder ursächlich.

Wird die Spinfeder durch Ausrichten der magnetischen Momente der SRO-Deckschicht in Feldrichtung aufgezo-gen, so muss die Energie der Feder aufgebracht und die magnetokristalline Anisotropie überwunden werden. Antrieb hierfür ist der Gewinn der Zeemanenergie bei Ausrichten der magnetischen Momente parallel zum Magnetfeld.

Das Entspannen der Spinfeder durch Rotation der magnetischen Momente der SRO-Deckschicht in negative Feldrichtung wird von der Energie der Spinfeder angetrieben, erfolgt gegen den Verlust der Zeemanenergie und wird wiederum durch die zu überwindende magnetokristalline Anisotropie verzögert.

Da die zu überwindende magnetokristalline Anisotropieenergie der SRO-Deckschicht den Übergang einmal zu höheren und einmal zu niedrigeren Feldern verschiebt, kann sie nicht im Mittelwert der Schaltfelder, sondern nur in deren Aufspaltung repräsentiert sein. Der Mittelwert der beiden Schaltfelder H_1 und H_2 ist ein Maß für die in der Spinfeder gespeicherte Energie.

Eine genauere Betrachtung der am Verhalten der Spinfeder beteiligten Energien erfolgt in Kapitel 5.4. Um jedoch eine Erläuterung der Vorgänge der in Kapitel 5.3 vorgestellten temperaturabhängigen Messungen zu ermöglichen, wurde hiermit gezeigt, dass ein Aufspannen der Spinfeder durch Ausrichten der magnetischen Momente der SRO-Deckschicht das Aufbringen einer nahezu temperaturunabhängigen Energie der Spinfeder und die Überwindung der temperaturabhängigen magnetokristallinen Anisotropie der SRO-Deckschicht erfordert.

5.2.2 Im vertikalen Magnetfeld

Im folgenden Abschnitt werden magnetfeldabhängige Magnetisierungsmessungen vorgestellt, bei denen die Richtung des äußeren Feldes senkrecht zur Substratoberfläche liegt („vertikal“). Die separate Diskussion des Verhaltens senkrechter und paralleler Domänen ist dabei nicht nötig, da die Projektion der magnetischen Momente auf die Oberflächennormale für alle Domänen gleich ist.

Der in Kapitel 5.1.3 aus der aufgestellten Schaltfolge resultierende Verlauf der Hysteresekurve findet sich in den in Abb. 34 gezeigten Messungen wieder. Das Rotieren der magnetischen Momente der LSMO-Schicht resultiert vor allem bei kleinen Feldern in einer großen Änderung des gemessenen magnetischen Moments. Der bei größeren Feldern zu erkennende Übergang des Ausrichtens der magnetischen Momente der SRO-Deckschicht verschiebt sich bei Erhöhung der Temperatur von einem Schaltfeld von 1,6 T bei 10 K zu knapp 1,1 T bei 50 K. Ursächlich für diese Verringerung des Schaltfeldes ist die Abnahme der magnetokristallinen Anisotropie der SRO-Deckschicht mit steigender Temperatur.

Bei einer Temperatur von 170 K entfällt der Übergang des Ausrichtens des magnetischen Momente des SRO, da bei dieser Temperatur die CURIE-Temperatur des Materials überschritten ist. Das Koerzitivfeld wird deutlich geringer, was vor allem durch den Entfall der durch das remanente SRO-Deckschichtmoment hervorgerufenen Verschiebung der beiden Hälften der Hystereseschleife begründet ist. Der bei niedrigen Magnetfeldern zu erkennende Übergang resultiert aus der Ausrichtung der magnetischen Momente der LSMO-Schicht in Richtung des Magnetfeldes kurz nach Nulldurchgang desselben.

Die in Abbildung 34d gezeigten Kleinen Schleifen zeigen eine Verschiebung zu größeren (kleineren) Messwerten, wenn zuvor ein Feld von 5 T (-5 T) angelegt wurde, da abermals die vertikale Komponente der magnetischen Momente der SRO-Deckschicht in Feldrichtung eingefroren wurde (und bei kleinen Feldern nicht reorientiert werden kann) und deren Beitrag zur Hystereseschleife dem Signal der magnetischen Momente der LSMO-Schicht überlagert ist. Letzteres zeigt einen großen Anstieg bei kleinen Feldern, wo die größte Änderung der Ausrichtung der Magnetisierung geschieht, sowie einen flacheren, asymmetrischen

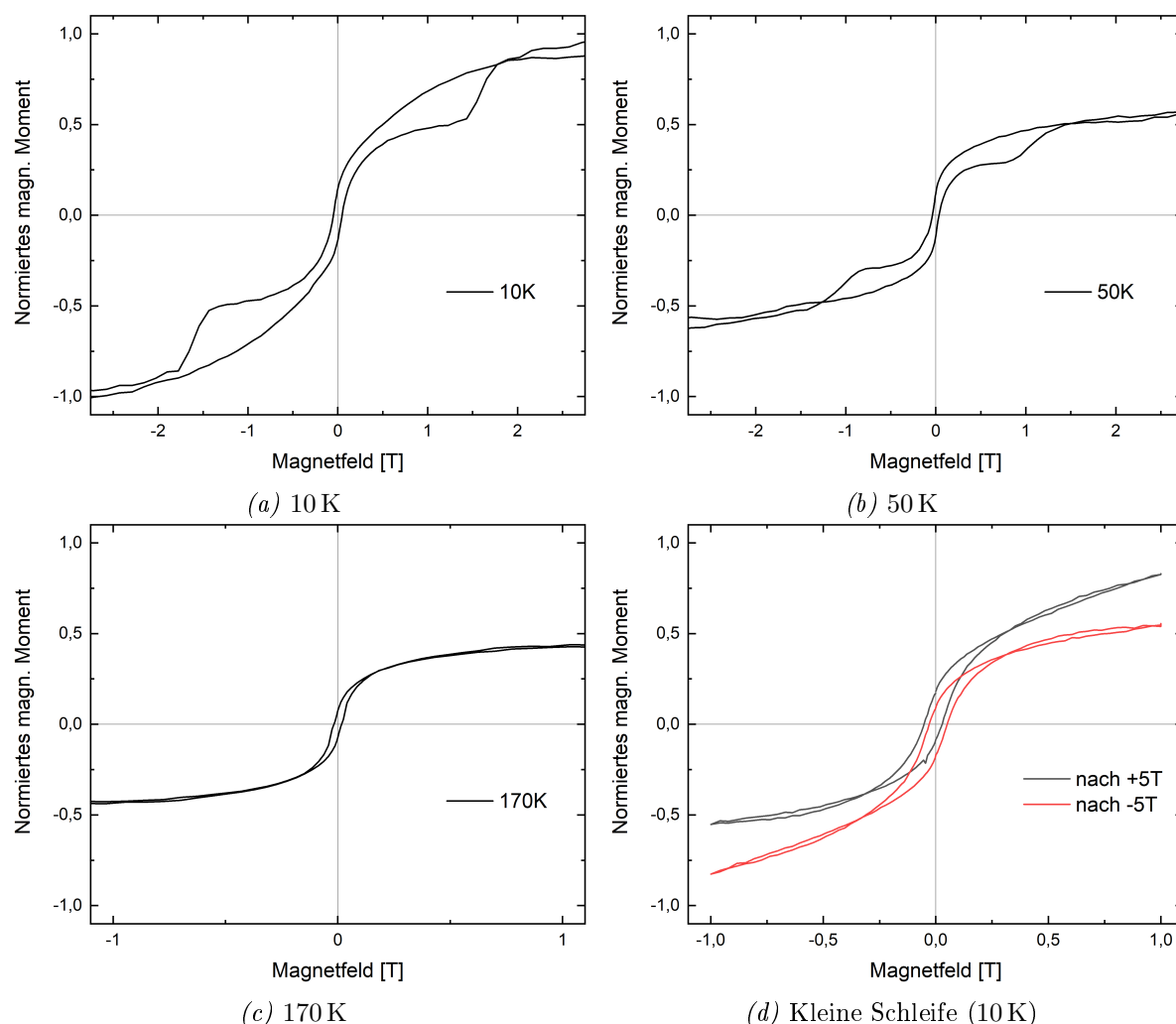


Abbildung 34: Feldabhängige Magnetisierungsmessungen $M(H)$ der Probe P0815 unter Einfluss eines vertikalen Magnetfeldes (Magnetfeld senkrecht zur Probenoberfläche). Große Schleifen bei verschiedenen Temperaturen in einem Messbereich von ± 5 T (a-c) und Kleine Schleifen bei 10 K in einem Messbereich von ± 1 T (b) nach vorherigem Einkühlen in einem Magnetfeld von +5 T (schwarz) und -5 T (rot).

Anteil bei größeren Feldern. Für die Größe des Koerzitivfeldes und die unterschiedlichen Anstiege bei großen Magnetfeldern ist das teilweise Aufziehen einer vertikalen Spinfeder verantwortlich, die dem Ausrichten der magnetischen Momente entgegenwirkt oder unterstützend sein kann.

Auch wenn das Schaltverhalten des Spinfedersystems in einem vertikalen Magnetfeld weniger komplex als jenes unter Einfluss eines horizontalen Magnetfeldes ist, findet eine Auffächerung der magnetischen Momente in der SRO-Federschicht statt. Die Anordnung der magnetischen Momente gleicht dabei eher einer NÉEL-Wand, als der im horizontalen Magnetfeld auftretenden Konfiguration ähnlich einer BLOCH-Wand.

5.3 Temperaturabhängiges Schaltverhalten

Die im vorangegangenen Kapitel gewonnenen Kenntnisse zum feldabhängigen Schalten der magnetischen Momente sowie die daraus gezogenen Rückschlüsse zu den Eigenschaften der Spinfeder werden im folgenden Kapitel genutzt, um temperaturabhängige Messungen der Magnetisierung zu analysieren. Dabei zeigt sich besonders die antiferromagnetische Kopplung und ein interessanter Einkühleffekt.

5.3.1 Schaltverhalten und CURIE-Temperaturen

Die Abbildung 35 zeigt temperaturabhängig das magnetische Moment der Probe P0815, welches bei einem Messfeld von 0,1 T während des Aufheizens in einem Temperaturbereich von 10 K bis 340 K nach vorherigem Abkühlen in einem Magnetfeld von 1 T aufgenommen wurde. Unterhalb der CURIE-Temperatur von SRO (T_C^{SRO}) ist das gesamte magnetische Moment der Bilage in Feldrichtung kleiner als oberhalb, da die magnetischen Momente der SRO-Schicht antiparallel an die in Feldrichtung orientierten Momente der LSMO-Schicht gekoppelt sind. Weder Kühl- noch Messfeld sind stark genug, um die Spinfeder aufzuziehen, was aus den Schlussfolgerungen am Ende des Kapitels 5.2.1 deutlich wird (und in diesem Kapitel an späterer Stelle im Rahmen des Einkühleffekts erneut betrachtet wird).

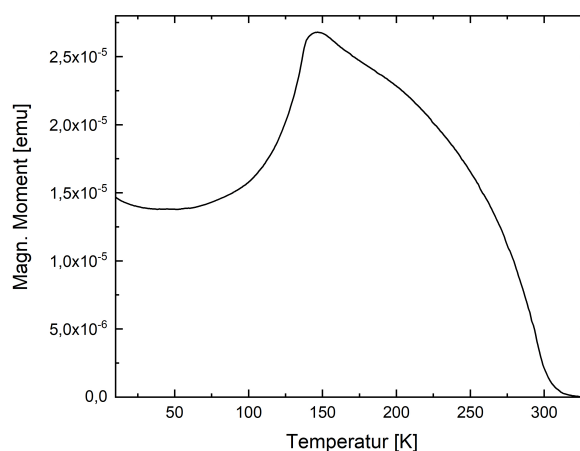


Abbildung 35: Temperaturabhängige Magnetisierungsmessungen $M(T)$ im horizontalen Magnetfeld von 0,1 T beim Aufwärmen der Probe nach vorherigem Einkühlen in einem Magnetfeld von 1 T.

Aus der Temperaturabhängigkeit des magnetischen Moments lässt sich die CURIE-Temperatur ermitteln, indem die Nullstelle der linearen Anpassung eines linearen Abschnitts unterhalb der CURIE-Temperatur des quadratischen magnetischen Moments bestimmt wird ($M^2(T)|_{T=T_C} = 0$). Dies ergibt für die acht Einheitszellen dicke LSMO-Schicht eine CURIE-Temperatur von $T_C^{LSMO} = 296$ K, was für solch geringe Schichtdicken im Rahmen veröffentlichter Werte liegt und für eine gute stöchiometrische Zusammensetzung der LSMO-Schicht spricht (Vgl. Kap. 2.1.3). Die systematische Verringerung der CURIE-Temperatur bei dünneren Schichten wird auch im Rahmen der in Kapitel 6.2 untersuchten

Probenserie in Abbildung 43c gezeigt.

Eine Bestimmung der CURIE-Temperatur für SRO hingegen ist komplexer, da hier sowohl das Signal der magnetischen Momente der LSMO-Schicht als auch eine Wechselwirkung der beiden Materialien den zu untersuchenden Übergang verändern. So fällt bei genauerer Betrachtung des Übergangs eine geringe Zunahme des magnetischen Moments bei einer Temperatur oberhalb des Maximums der Messkurve (M_{max}) zusätzlich zum typischen Verlauf des Signals der magnetischen Momente der LSMO-Schicht auf. Außerdem beginnt eine deutliche Abnahme des magnetischen Moments aufgrund der Ausrichtung der magnetischen Momente der SRO-Schicht schon oberhalb des mit der oben beschriebenen, jedoch leicht angepassten Methode ($(M_{max} - M(T))^2|_{T=T_C} = 0$) errechneten Wertes von 136 K. Daher wird für die Bestimmung der CURIE-Temperatur des SRO in dieser Arbeit die Ermittlung des Maximums (und damit der Beginn der Abnahme) der temperaturabhängigen Magnetisierungsmessung genutzt, um einen Vergleich zwischen verschiedenen Proben innerhalb der Arbeit möglich zu machen. Mit dieser Methode ergibt sich für SRO eine CURIE-Temperatur von $T_C^{SRO} = 145$ K. Analog zur CURIE-Temperatur von LSMO liegt auch die des SRO im aus der Literatur bekannten Bereich und weist auf eine sehr gute stöchiometrische Zusammensetzung hin.

5.3.2 Einkühleffekt

In Abbildung 36a sind temperaturabhängige Messungen des magnetischen Moments der Probe P0815 gezeigt, die während des Einkühlvorgangs (gestrichelte Linie) in verschiedenen Magnetfeldern (1 T und 3 T) und während des anschließenden Aufwärmens (durchgezogene Linie) in einem Messfeld von 0,1 T aufgenommen wurden. Es wird deutlich, dass das gemessene magnetische Moment je nach Größe des Magnetfeldes, welches während des Einkühlvorgangs herrscht, bei Temperaturen unterhalb der Curie-Temperatur des SRO, für die Kühl-, aber auch für die Wärmkurven, unterschiedlich groß ist. Nimmt man aus diesen Messkurven den Messwert des magnetischen Moments bei 50 K als Maß für die Absenkung des ersten Teils der Wärmkurven, so zeigt Abbildung 36b deutlich eine Gruppierung in zwei Zustände: eine geringe Absenkung für kleine Kühlfelder ($\mu_0 H \leq 1,0$ T) und eine deutlich größere für größere Kühlfelder ($\mu_0 H \geq 1,5$ T).

Da die magnetischen Momente der senkrechten Domänen unter Einfluss eines horizontalen Feldes nur reversibel aus ihrer Leichten Richtung herausgedreht werden, kann der gefundene Effekt nicht durch sie hervorgerufen werden. Er muss stattdessen durch unterschiedliche Vorgänge des Ausrichtens während des Einkühlens der magnetischen Momente der parallelen Domänen bewirkt werden, was im Folgenden erläutert wird.

Am Ende des Kapitels 5.2.1 wurde temperaturabhängig das Ausrichten der magnetischen Momente der SRO-Deckschicht der parallelen Domänen untersucht und damit das Magnetfeld bestimmt, welches zum Aufziehen der Feder durch Ausrichten der magnetischen Momente der SRO-Deckschicht in Feldrichtung notwendig ist. Bei tiefen Temperaturen ist dieses Magnetfeld aufgrund des Anstiegs der magnetokristallinen Anisotropie deutlich erhöht, bei Temperaturen nahe der CURIE-Temperatur von SRO nähert es sich jedoch einem Wert von 1,3 T an.

Unabhängig von der Größe des Einkühlfeldes werden beim Einkühlen der Probe bei höheren Temperaturen ($T_C^{SRO} < T < T_C^{LSMO}$) zunächst die magnetischen Momente der LSMO-Schicht in Feldrichtung ausgerichtet. Beim Unterschreiten der CURIE-Temperatur des SRO ist ein kleines Einkühlfeld $\mu_0 H < 1,3 \text{ T}$ nicht ausreichend, um die magnetischen Momente der SRO-Deckschicht in Feldrichtung auszurichten und damit die Spinfeder aufzuziehen. Daher wird das Messsignal der entsprechenden Kühlkurve (schwarz gestrichelt in Abb. 36a) nach Unterschreiten der CURIE-Temperatur von SRO kleiner.

Ein größeres Kühlfeld $\mu_0 H > 1,3 \text{ T}$ vermag jedoch, aufgrund der sehr geringen magnetokristallinen Anisotropie des SRO nahe dessen CURIE-Temperatur, die Spinfeder durch Ausrichten der magnetischen Momente der SRO-Deckschicht in Feldrichtung aufzuziehen, weshalb die entsprechende Kühlkurve (rot gestrichelt) eine Erhöhung des in Feldrichtung ausgerichteten magnetischen Moments anzeigt. Die Erhöhung bei großen Kühlfeldern fällt geringer aus als die Verringerung bei kleinen Kühlfeldern, da bei aufgezogener Spinfeder die Federschicht aufgrund der Anordnung ihrer magnetischer Momente idealerweise keinen Beitrag zum Messsignal leistet.

Diese verschiedenen Ausrichtungen der magnetischen Momente der SRO-Deckschicht bestimmen das Verhalten der magnetischen Momente während der Wärmvorgangs. Am Ende des Kühlvorgangs, bei Erreichen von 10 K, wird das Magnetfeld auf +0,1 T reduziert. Ein Vergleich mit den Vorgängen der bei 10 K aufgenommenen, feldabhängigen Magnetisierungsmessungen zeigt, dass diese Verringerung des Magnetfeldes keine Änderung der Konfiguration der magnetischen Momente der SRO-Deckschicht bewirkt, jedoch eine Entspannung der Spinfeder durch Umschalten der magnetischen Momente der LSMO-Schicht in negative Feldrichtung ermöglicht. Letzteres bedeutet eine starke Reduzierung des magnetischen Moments parallel zur Feldrichtung, weshalb das Messsignal der nach Einkühlen in einem großen Magnetfeld gemessenen Wärmkurve (rote Linie in Abb. 36a) gegenüber der nach Einkühlen in einem kleinen Magnetfeld gemessenen Wärmkurve (schwarze Linie in Abb. 36a) deutlich reduziert ist.

Das bei Messung der Wärmkurven genutzte Magnetfeld ist bei jeder Temperatur zu gering, um die Spinfeder aufzuziehen. Daher ergibt sich für die nach Einkühlen in einem kleinen Magnetfeld gemessene Wärmkurve ein einfacher Verlauf. Bei niedrigen Temperaturen wird das relativ große Signal der in Feldrichtung orientierten magnetischen Momente der LSMO-Schicht etwas durch das der kleineren, entgegengesetzt ausgerichteten magnetischen Momente der SRO-Schicht reduziert. Bei Erreichen der CURIE-Temperatur von SRO verschwindet diese Verringerung.

Aufgrund der Ausrichtung der magnetischen Momente der LSMO-Schicht in negativer Feldrichtung, beginnt die nach Einkühlen in einem großen Magnetfeld gemessene Kurve mit einem sehr kleinen Messsignal, welches sich bei höheren Temperaturen stark erhöht. Grund für diese Erhöhung kann nur das Ausrichten der magnetischen Momente der LSMO-Schicht in positiver Feldrichtung sein, da die der SRO-Schicht schon in positiver Feldrichtung ausgerichtet sind. Da das genutzte Messfeld zu gering ist, um die Spinfeder aufzuziehen, werden die antiparallel gekoppelten magnetischen Momente der SRO-Schicht dabei in negative Feldrichtung umgeschaltet, was bei höheren Temperaturen aufgrund der Absenkung der magnetokristallinen Anisotropie der SRO-Deckschicht möglich ist. Durch diese Reorientie-

zung der magnetischen Momente ist deren Konfiguration nun für beide Wärmkurven ab einer bestimmten Temperatur T_i identisch, weshalb sie oberhalb dieser übereinander liegen und die Abläufe bei weiterer Erwärmung genau gleich stattfinden.

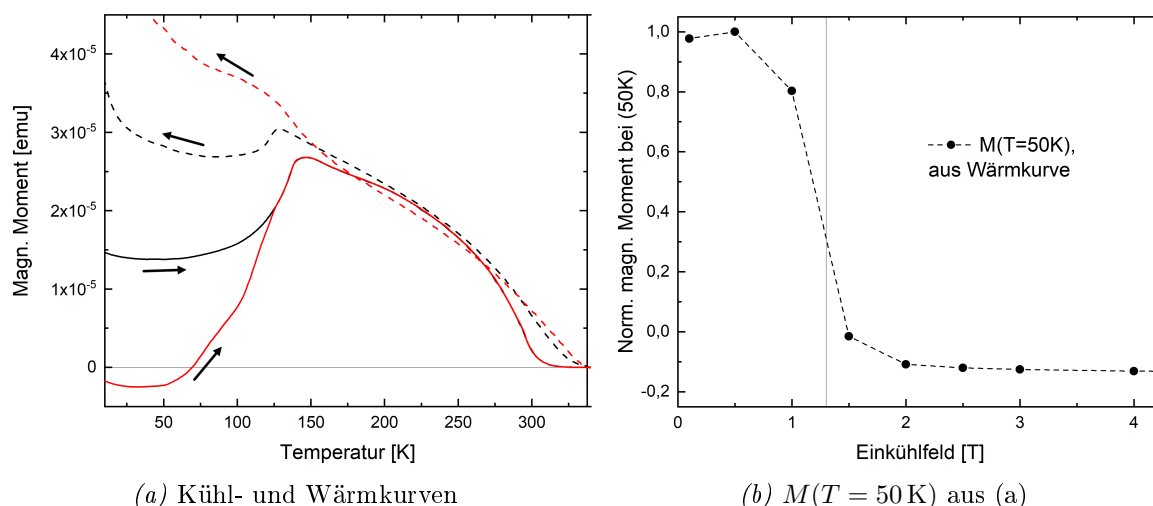


Abbildung 36: Temperaturabhängige Magnetisierungsmessungen $M(T)$ der Probe P0815 unter Einfluss eines horizontalen Magnetfeldes. Einkühlen (gestrichelte Linie) in einem Magnetfeld von 1 T (schwarz) bzw. 3 T (rot) und anschließendes Aufwärmen der Probe (durchgezogene Linie) in 0,1 T. Das bei 50 K gemessene magnetische Moment als Maß für die Absenkung der Wärmkurven bei tiefen Temperaturen in Abhängigkeit vom Einkühlfeld ist in (b) gezeigt.

Obleich dieser Einkühleffekt bei allen im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Proben, in denen ein dreiteiliges Spinfedersystem auftritt, gefunden wurde, können sowohl Veränderungen der Schichtdicken als auch der Einfluss magnetischer Domänen beteiligte Schaltfelder sowie die Höhe und Breite von Übergängen stark beeinflussen.

5.3.3 Irreversibilitätstemperatur T_i

Die Temperatur, bei der sich die nach Einkühlen in unterschiedlichen Magnetfeldern gemessenen Wärmkurven treffen, wird im Folgenden Irreversibilitätstemperatur T_i genannt, da ab ihr die Umkehr der magnetischen Momente nicht mehr rückgängig gemacht werden kann und unterschiedliche Größen der Kühlfelder nicht mehr unterschieden werden können. Das Zusammentreffen der Messkurven und die Bestimmung der zugehörigen Temperatur sind in Abbildung 37a gezeigt. Beachtlich ist hierbei, wie genau die Verläufe der beiden Messkurven oberhalb der Irreversibilitätstemperatur trotz ihrer unterschiedlichen magnetischen Vorgeschichten übereinanderliegen.

Die Irreversibilitätstemperatur T_i ist also jene Temperatur, bei der die an ihrer Grenzfläche antiparallel gekoppelten magnetischen Momente der LSMO- und SRO-Schicht der parallelen Domänen gemeinsam ihre Orientierung umgekehrt haben. Als Antrieb genügt der magnetfeldabhängige Gewinn der Zeemanenergie aufgrund des Ausrichtens der Gesamtmagnetisierung in Feldrichtung. Zu überwinden ist hauptsächlich die temperaturabhängige

magnetokristalline Anisotropie des SRO. Wird die Probe während des Wärmvorgangs einem größeren Magnetfeld ausgesetzt, so wird es möglich, eine größere magnetokristalline Anisotropie zu überwinden und somit die gekoppelten magnetischen Momente der Probe schon bei einer niedrigeren Temperatur umzuschalten. Diese Abhängigkeit der Irreversibilitätstemperatur vom angewendeten Wärmfeld $T_i(H_w)$ ist in Abbildung 37b dargestellt und zeigt einen linearen Zusammenhang.

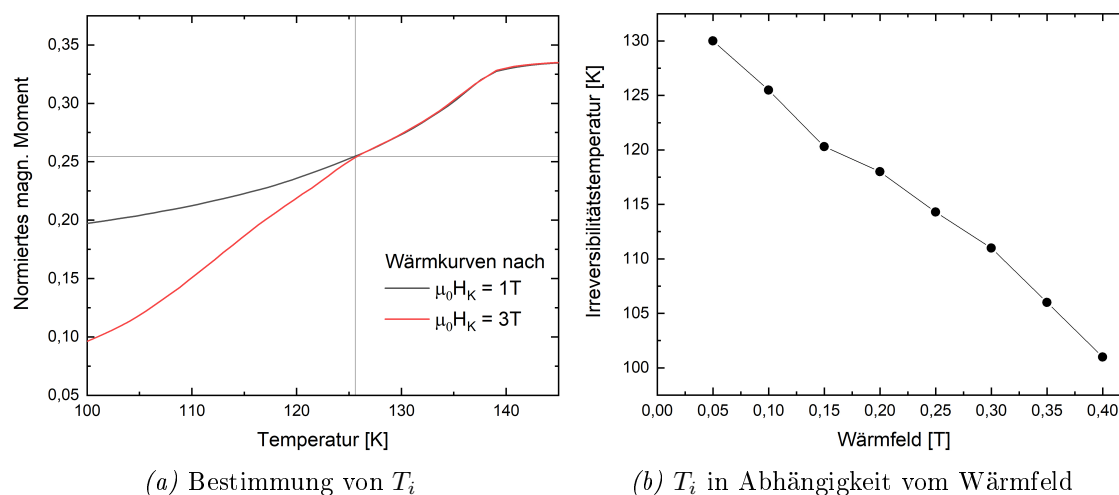


Abbildung 37: Bestimmung der Irreversibilitätstemperatur T_i und deren Abhängigkeit vom bei Messung der Wärmkurven anliegenden Magnetfeld.

Diese Linearität ist erstaunlich, da zwar die durch das Umschalten gewonnene Zeemanenergie linear vom angelegten Magnetfeld, die zu überwindende Anisotropieenergie jedoch keineswegs linear von der Temperatur abhängig ist (Vgl. Abb. 33b). Möglich ist jedoch, dass die Nichtlinearität des Zusammenhangs zwischen Anisotropieenergie und Temperatur erst bei größeren Wärmfeldbereichen ersichtlich wird.

Weiterhin wird die Irreversibilitätstemperatur nicht in der Mitte des betreffenden Übergangs bestimmt, sondern an dessen Ende. Dies ist nötig, da die namensgebende Irreversibilität sonst nicht gegeben wäre und die Temperatur, bei der der Übergang zur Hälfte vollzogen ist, aufgrund der schlecht zu bestimmenden Breite desselben schwer zu ermitteln ist. Verändert sich diese Übergangsbreite temperaturabhängig, so kann das ebenso ein Abweichen von der Linearität ausgleichen.

Eine Extrapolation des linearen Zusammenhangs zu einem Wärmfeld von 0 T ergibt eine Irreversibilitätstemperatur von 135 K, was ein Umschalten der magnetischen Momente ohne Anlegen eines äußeren Feldes und somit ohne zu überwindende Energiebarriere implizieren würde. Zwar würde ohne Einfluss eines äußeren Feldes kein Umschalten der magnetischen Momente stattfinden, ein Verschwinden der magnetokristallinen Anisotropie des SRO nahe seiner CURIE-Temperatur ist jedoch plausibel.

5.4 Spinfeder- und Anisotropieenergie

Am Ende des Kapitels 5.2.1 wurden magnetfeldabhängige Messungen vorgestellt, die bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen wurden und dabei zeigen, dass sich die Schaltfelder H_1 und H_2 , die das Aufziehen und Entspannen der Feder durch Umschalten der magnetischen Momente der SRO-Deckschicht beschreiben, aufgrund der Temperaturabhängigkeit der magnetokristallinen Anisotropie verschieben. Im folgenden Kapitel wird eine Vorgehensweise beschrieben und angewendet, die eine Möglichkeit zur Bestimmung der Energie der Spinfeder und der magnetokristallinen Anisotropie der SRO-Deckschicht darstellt. Es werden die temperaturabhängige magnetokristalline Anisotropie der SRO-Deckschicht sowie die Energie der Spinfeder bestimmt und diskutiert. Ebenso werden die Schaltfelder H_3 und H_4 , die das Aufziehen und Entspannen der Feder durch Umschalten der magnetischen Momente der LSMO-Schicht und das Umschalten der magnetischen Momente der kompletten Bilage ohne ein Aufziehen oder Entspannen der Spinfeder beschreiben, bestimmt und mit den Messwerten verglichen.

5.4.1 Vorbereitende Überlegungen

Die den betrachteten Übergängen zugeordneten Magnetfeldstärken werden aus den feldabhängigen Magnetisierungsschleifen ermittelt, indem dasjenige Magnetfeld bestimmt wird, bei dem sich das magnetische Moment schon um die Hälfte der Erhöhung des gesamten Übergangs vergrößert hat. Es wird außerdem angenommen, dass die den Übergang verursachenden parallelen Domänen exakt die Hälfte des Schichtvolumens ausmachen, was aufgrund der zu Beginn des Kapitels 5.2.1 gezeigten Messungen geschätzt werden konnte. Das Spinfedersystem wird als Stapel von drei Schichten betrachtet, denen die zuvor bestimmten magnetischen Momente der Ruthenium- und Manganionen und Dicken von fünf Einheitszellen für die obere SRO-Deckschicht, zehn Einheitszellen für die mittlere SRO-Federschicht und acht Einheitszellen für die untere LSMO-Schicht zugeordnet werden. Die Übergänge zwischen den einzelnen Schichten sind gradueller Natur, was jedoch nicht ohne stark erhöhten Aufwand in die Betrachtungen einbezogen werden kann. Es wird außerdem kohärentes Schalten angenommen, was bedeutet, dass ein möglicher Einfluss magnetischer Domänen ignoriert wird. Dies lässt jedoch aufgrund des Fehlens von Anzeichen für einen großen Einfluss magnetischer Domänen in den bisherigen Magnetisierungsmessungen an der Probe P0815 keine bedeutende Abweichungen zwischen dem im Folgenden vorgestellten Modell und dem realen Verhalten der Spinfeder erwarten. Das Modell wird weiterhin vereinfacht, indem die ohnehin sehr kleine magnetokristalline Anisotropie des LSMO sowie die feldabhängige Änderung des Winkels zwischen der Oberflächennormale und dem magnetischen Moment der SRO-Deckschicht vernachlässigt werden. Für das Umschalten der magnetischen Momente und das damit verbundene Aufziehen und Entspannen der Spinfeder werden die im Folgenden kurz vorgestellten Energien betrachtet.

Die ZEEMAN-Energie gibt die potentielle Energie eines magnetischen Teilchens in einem externen Magnetfeld an und kann durch den in Gleichung 28 gegebenen Ausdruck dargestellt werden. Er zeigt die Abhängigkeit der ZEEMAN-Energie von der Ausrichtung

des magnetischen Moments im externen Magnetfeld.

$$E_{Zeeman} = -\mu_0 \int_V \vec{M} \cdot \vec{H}_{ext} dV = -\mu_0 \vec{m} \cdot \vec{H}_{ext} \quad (28)$$

Die Anisotropieenergie ist die Energie, die nötig ist, um ein magnetisches Moment in eine andere als die Leichte Richtung zu drehen. Sie ist also stark richtungsabhängig, hat ihr Minimum, wenn das magnetische Moment entlang der Leichten Richtung ausgerichtet ist und muss folglich überwunden werden, wenn das magnetische Moment von einer Leichten Richtung in eine andere umgeschaltet wird. Sie ist außerdem temperaturabhängig und wird mit steigender Temperatur kleiner. Nahe oder bei der CURIE-Temperatur des entsprechenden Materials verschwindet sie typischerweise, da sich dort auch die Ordnung der magnetischen Momente auflöst. Diese Temperaturabhängigkeit macht es möglich, sie bei Sichtung geeigneter Messdaten von der ZEEMAN-Energie und der Austauschenergie zu unterscheiden.

In SRO findet Superaustausch, in LSMO aufgrund der unterschiedlichen Valenzen der Manganionen Doppelaustausch zwischen den Übergangsmetallionen über die zwischenliegenden Sauerstofforbitale statt (Vgl. Kap. 2.1). Die Austauschenergie kann in der Form

$$E_{Austausch} = -2J_{ex} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (29)$$

geschrieben werden, wobei J_{ex} das materialspezifische Austauschintegral und $S_{i/j}$ die Spinmomente der betreffenden Ionen bezeichnen. Es zeigt sich eine Abhängigkeit von der Ausrichtung der magnetischen Momente zueinander, wobei parallele Ausrichtung bevorzugt wird. Da sich eine solche für die LSMO- und die SRO-Deckschicht nicht ändert, ist eine Betrachtung der Austauschenergie nur für die Schicht der Spinfeder interessant.

Zur Abschätzung der Energie der Spinfeder und der magnetokristallinen Anisotropieenergie der SRO-Deckschicht wird das bereits in Kapitel 5.2.1 gezeigte Hochfeldschalten der SRO-Deckschicht betrachtet. Dabei findet eine Ausrichtung der magnetischen Momente der SRO-Deckschicht in positive (negative) Feldrichtung statt, was bei in positiver Feldrichtung ausgerichteten magnetischen Momenten der LSMO-Schicht bedeutet, dass die Spinfeder aufgezogen (entspannt) wird, was es ermöglicht, die dazu benötigte Energie zu berechnen.

Die Temperaturabhängigkeit der Schaltfelder und deren Mittelwert sind noch einmal in Abbildung 38a gezeigt. Der Übergang zwischen den zwei bekannten Zuständen (I und II, siehe Abb. 38b) findet bei hohen Magnetfeldern, also unter verringertem Einfluss magnetischer Domänen, und ohne störende Überlagerung von anderen Schaltvorgängen statt. Dass der Wechsel zwischen den beiden Zuständen in beide Richtungen beobachtet werden kann, ermöglicht, wie bereits beschrieben, eine Trennung von magnetokristalliner Anisotropieenergie der SRO-Deckschicht und der Energie der aufgezogenen Spinfeder, da erstere die Übergänge zu größeren und kleineren Schaltfeldern verzögert und somit in deren Aufspaltung, jedoch nicht in deren Mittelwert vertreten sein kann.

Der Mittelwert der beiden Schaltfelder beschreibt die Energie der Spinfeder und ist in einem Bereich von 20 K bis 100 K nahezu unabhängig von der Temperatur um einen

Durchschnitt von 1,31 T. Diese Temperaturunabhängigkeit ermöglicht eine Aussage zur Natur der Federenergie. Aufgrund der graduellen Verdrehung der magnetischen Momente gegenüber ihrer Leichten Richtung und ihrer Verdrehung gegeneinander kommen als mögliche, in der Spinfeder gespeicherte Energien die magnetokristalline Anisotropieenergie sowie die Austauschenergie in Frage. Es kann jedoch keine (oder eine nur äußerst kleine) magnetokristalline Anisotropieenergie in der Spinfeder gespeichert sein, da deren Größe nicht unabhängig von der Temperatur ist. Eine magnetokristalline Anisotropieenergie der Federschicht würde aufgrund der Asymmetrie der beiden Zustände (I und II) nicht den Abstand der Schaltfelder erhöhen, sondern deren Mittelwert temperaturabhängig verschieben.

Die Federenergie muss also hauptsächlich aus Austauschenergie bestehen, da diese im Gegensatz zur magnetokristallinen Anisotropieenergie, mit Ausnahme nahe der CURIE-Temperatur des SRO, nicht temperaturabhängig ist. Dies bedeutet, dass die magnetokristalline Anisotropie des SRO im Bereich der Spinfeder deutlich herabgesetzt ist.¹⁷

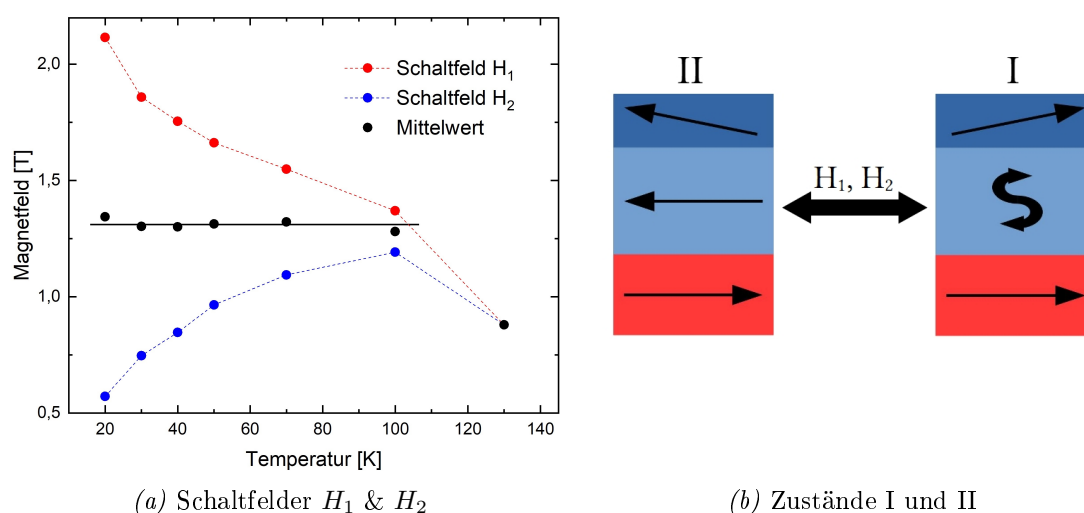


Abbildung 38: Temperaturabhängigkeit der Schaltfelder H_1 und H_2 der Probe P0815 (a) und der zugehörige Übergang (b). Bei einem Magnetfeld von H_1 wird die Spinfeder aufgezogen (II \rightarrow I), bei H_2 entspannt sie sich (I \rightarrow II).

5.4.2 Berechnung von Energien und Schaltfeldern

Im folgenden Kapitel sollen die eben beschriebenen Zusammenhänge zwischen den Schaltfeldern und Energien in Formeln ausgedrückt werden, um die im darauffolgenden Kapitel durchgeführten Rechnung zu ermöglichen. Als Notation gilt dabei folgendes Schema: $E_{Schicht}^{Art}$ mit der Energieart: Zee für Zeemanenergie, Ani für Anisotropieenergie, Aus für Austauschenergie sowie der betreffenden Schicht: L für LSMO-Schicht, F für SRO-Federschicht, D für SRO-Deckschicht. Eine derartige Indizierung der entsprechenden Schicht

¹⁷Diese Eigenschaft findet sich auch in den Ergebnissen der feldabhängigen Magnetisierungsmessungen an Bilagen mit sehr dünnen SRO-Schichten wieder (Vgl. Kap. 6.1).

wird auch für die Dicke der entsprechenden Schicht in Einheitszellen d und das magnetische Moment m übernommen.

Schaltfelder H_1 und H_2 - Aufziehen und Entspannen der Spinfeder (SRO)

Bei einem Magnetfeld H_1 werden die magnetischen Momente der SRO-Deckschicht in positive Feldrichtung ausgerichtet und damit die Spinfeder aufgezogen, während die magnetischen Momente der LSMO-Schicht unverändert in positiver Feldrichtung ausgerichtet bleiben. Das Umschalten findet statt, wenn aufgrund des ausreichend hohen Feldes der Gewinn der ZEEMAN-Energie durch paralleles Ausrichten der magnetischen Momente zur Feldrichtung die Anisotropieenergie der SRO-Deckschicht überwinden und die Austauschenergie der Spinfeder aufbringen kann. Im Grenzfall der Gleichheit von Energiegewinn und -verlust ergibt sich also

$$\Delta E_D^{Zee} + \Delta E_F^{Zee} = E_F^{Aus} + E_D^{Ani} \quad (30)$$

wobei $E^{Zee} = m\mu_0 H$ ersetzt werden kann, m_D aufgrund der Reorientierung um 180° einen doppelten Beitrag und die Spinfeder im aufgezogenen Zustand idealerweise keinen Beitrag leistet, weshalb m_F nur einfach in der Gleichung auftaucht:

$$\mu_0 H_1 \cdot (2m_D + 1m_F) = E_F^{Aus} + E_D^{Ani} \quad (31)$$

Mit $m_{D/F} = d_{D/F} \cdot m_{Ru}$ sowie $d_D = 5$, $d_F = 10$ und $m_{Ru} = 0,87 \mu_B$ (wie in Kap. 5.2.1 berechnet) ergibt sich:

$$\mu_0 H_1 = \frac{E_F^{Aus} + E_D^{Ani}}{17,4 \mu_B} \quad (32)$$

Bei einem Magnetfeld H_2 entspannt die Spinfeder und die magnetischen Momente der SRO-Deckschicht werden in negative Feldrichtung ausgerichtet. Diese Entspannung kann geschehen, wenn der Gewinn der Federenergie den Verlust der ZEEMAN-Energie aufbringen und die magnetokristalline Anisotropie der SRO-Deckschicht überwinden kann. Im Grenzfall der Gleichheit von Energiegewinn und -verlust ergibt sich

$$E_F^{Aus} = \Delta E_D^{Zee} + \Delta E_F^{Zee} + E_D^{Ani} \quad (33)$$

Ersetzt man die Zeemanenergien analog Gl. 31 und stellt nach $\mu_0 H_2$ um folgt:

$$\mu_0 H_2 = \frac{E_F^{Aus} - E_D^{Ani}}{17,4 \mu_B} \quad (34)$$

Eine Betrachtung der beiden Gleichungen 32 und 34 zeigt, dass die enthaltenen Energien durch Bildung der halben Summe bzw. Differenz von H_1 und H_2 errechnet werden können.

Schaltfeld H_3 - Aufziehen und Entspannen der Spinfeder (LSMO)

Die Spinfeder kann auch durch Umschalten der magnetischen Momente der LSMO-Schicht aufgezogen und entspannt werden, solange die magnetischen Momente der SRO-Deckschicht aufgrund ihrer hohen magnetokristallinen Anisotropie nicht in ihrer Ausrichtung verändert werden. Die Kleinen Schleifen bei 10 K (Vgl. Kap. 5.2.1) zeigen diesen Vorgang für beide Richtungen im gleichen Feldbereich, weshalb die magnetokristalline Anisotropie des LSMO gegenüber den hier auftretenden Energien als verschwindend klein eingeschätzt und im Rahmen der Rechnungen nicht betrachtet wird. Die Feder wird aufgezogen, wenn der Gewinn der ZEEMAN-Energie der LSMO-Schicht den Verlust der ZEEMAN-Energie der Federschicht und die Austauschenergie der Feder aufbringen kann. Betrachtet man den Grenzfall der Gleichheit zwischen Energiegewinn und -verlust des Übergangs, so ist die Gleichung ebenso für das Entspannen der Spinfeder gültig.

$$E_F^{Aus} + \Delta E_F^{Zee} = \Delta E_L^{Zee} \quad (35)$$

Das Ersetzen der ZEEMAN-Energien nach dem schon in obigen Formeln angewandten Schema ergibt

$$E_F^{Aus} = \mu_0 H_3 \cdot (2m_L - m_F) \quad (36)$$

was durch Zusammenzählen der magnetischen Momente eine Formel zur Berechnung des Schaltfeldes liefert.

$$\mu_0 H_3 = \frac{E_F^{Aus}}{49,22 \mu_B} \quad (37)$$

Mithilfe dieser Gleichung und der aus den Schaltfeldern H_1 und H_2 bestimmten Austauschenergie der Spinfeder kann das entsprechende Magnetfeld berechnet und mit den Messdaten verglichen werden, was im Kapitel 5.4.2 geschieht.

Schaltfeld H_4 - gemeinsames Umschalten aller magnetischer Momente

Ist das Magnetfeld klein genug, sodass kein Aufziehen der Spinfeder geschieht, und die Temperatur hoch genug, sodass durch den aufgrund des kleinen Magnetfeldes nur geringen Gewinn der ZEEMAN-Energie dennoch die magnetokristalline Anisotropie der SRO-Deckschicht überwunden werden kann, so ist es möglich, dass die aus den entgegengesetzt ausgerichteten magnetischen Momenten der SRO- und LSMO-Schicht bestehende Gesamtmagnetisierung ihre Richtung wechselt. Der Gewinn der ZEEMAN-Energie der LSMO-Schicht muss dazu den Verlust der ZEEMAN-Energie der SRO-Schicht ausgleichen und die magnetokristalline Anisotropie derselben überwinden, was in folgender Gleichung im Grenzfall der Gleichheit von Energiegewinn und -verlust dargestellt ist.

$$\Delta E_L^{Zee} = E_D^{Ani} + \Delta E_F^{Zee} + \Delta E_D^{Zee} \quad (38)$$

Das Ersetzen der ZEEMAN-Energie für alle drei Schichtanteile erfolgt abermals nach dem bekannten Schema, aufgrund des kompletten Umschaltens um 180° jedoch verdoppelt

$$\mu_0 H_4 \cdot (2m_L - 2m_F - 2m_D) = E_D^{Ani} \quad (39)$$

was durch Zusammenzählen der magnetischen Momente eine Formel zur Berechnung des Schaltfeldes liefert.

$$\mu_0 H_4 = \frac{E_D^{Ani}}{31,82 \mu_B} \quad (40)$$

Mithilfe dieser Gleichung und der aus den Schaltfeldern H_1 und H_2 bestimmten Anisotropieenergie der SRO-Deckschicht kann das entsprechende Magnetfeld berechnet und mit den Messdaten verglichen werden, was nun im nachfolgenden Kapitel 5.4.2 geschieht.

Mithilfe der im vorangegangenen Abschnitt dargelegten Beziehungen zwischen den Schaltfeldern und beteiligten Energien werden im Folgenden zunächst die Austauschenergie der Spinfeder und die Anisotropieenergie der SRO-Deckschicht bestimmt, bevor unter Verwendung dieser Ergebnisse die Schaltfelder H_3 und H_4 berechnet und mit den Messwerten verglichen werden.

Austauschenergie der Feder: $\frac{1}{2} \cdot (H_1 + H_2)$

Die vorangestellten Überlegungen und ein Vergleich der Gleichungen 32 und 34 zeigen, dass die Austauschenergie der Spinfeder durch Mittelwertbildung der beiden Schaltfelder H_1 und H_2 gewonnen werden kann:

$$\frac{1}{2} (\mu_0 H_1 + \mu_0 H_2) = \frac{1}{2} \left(\frac{E_F^{Aus} + E_D^{Ani}}{17,4 \mu_B} + \frac{E_F^{Aus} - E_D^{Ani}}{17,4 \mu_B} \right) \quad (41)$$

$$= \frac{E_F^{Aus}}{17,4 \mu_B} \quad (42)$$

Der Mittelwert der Schaltfelder $\mu_0 H_1$ und $\mu_0 H_2$ in einem Temperaturbereich von 20 K bis 100 K bestimmt sich zu 1,31 T (Vgl. schwarze Linie in Abb. 38a), sodass sich mit $1\mu_B = 9,274 \cdot 10^{-24}$ J/T die Austauschenergie der Spinfeder ergibt:

$$E_F^{Aus} = 1,31 \text{ T} \cdot 17,4 \mu_B \cdot 9,274 \cdot 10^{-24} \frac{\text{J}}{\text{T} \cdot \mu_B} \quad (43)$$

$$\begin{aligned} &\approx 2,11 \cdot 10^{-22} \text{ J} \\ &= 1,31 \text{ meV} \end{aligned} \quad (44)$$

Diese Energie von rund 1,3 meV wird benötigt, um eine Spinfeder (eines Einheitszellenstapels mit der Grundfläche einer pseudokubischen Einheitszelle) aufzuziehen.

Diese Rechnung kann natürlich mit den je nach Temperatur leicht unterschiedlichen Werten für die Schaltfelder durchgeführt werden, sodass man die Austauschenergie in Abhängigkeit von der Temperatur darstellen kann, wie in Abbildung 39a gezeigt ist.

Anisotropieenergie der SRO-Deckschicht: $\frac{1}{2} \cdot (H_1 - H_2)$

Subtrahiert man die beiden Schaltfelder H_1 und H_2 , so lässt sich daraus die Anisotropieenergie der SRO-Deckschicht abschätzen.

$$\frac{1}{2}(\mu_0 H_1 - \mu_0 H_2) = \frac{1}{2} \left(\frac{E_F^{Aus} + E_D^{Ani}}{17,4 \mu_B} - \frac{E_F^{Aus} - E_D^{Ani}}{17,4 \mu_B} \right) \quad (45)$$

$$= \frac{E_D^{Ani}}{17,4 \mu_B} \quad (46)$$

Die halbe Differenz der Schaltfelder ist stark temperaturabhängig und liegt zwischen 20 K und 130 K in einem Bereich von 0 T bis 0,77 T. Analog der Berechnung der Austauschenergie ergibt sich für die Anisotropieenergie bei 20 K:

$$\begin{aligned} E_D^{Ani} &\approx 1,24 \cdot 10^{-22} \text{ J} \\ &= 0,78 \text{ meV} \end{aligned} \quad (47)$$

Die entsprechende, aus den temperaturabhängigen Schaltfeldern errechnete Temperaturabhängigkeit der Anisotropieenergie ist in Abbildung 39b dargestellt.

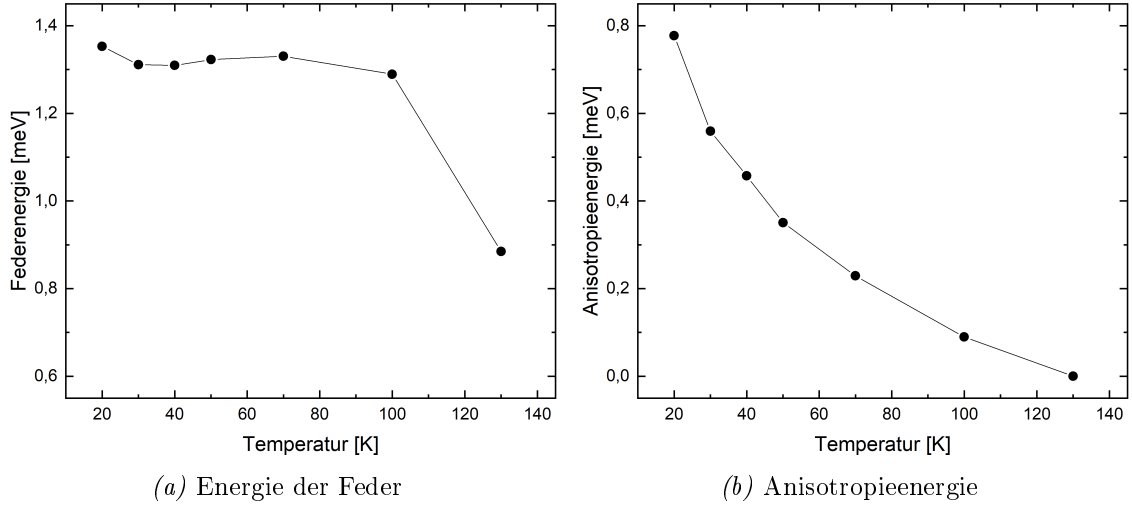


Abbildung 39: Die Temperaturabhängigkeit der in der Spinfeder gespeicherten Energie sowie der Anisotropieenergie der SRO-Deckschicht für die Probe P0815. Das Referenzvolumen ist der Schichtstapel auf der Grundfläche einer pseudokubischen Einheitszelle.

Schaltfeld H_3 aus Energie der Spinfeder

Bei einem Magnetfeld H_3 wird die Feder durch das Ausrichten der magnetischen Momente der LSMO-Schicht aufgezoogen oder entspannt. Mithilfe von Gleichung 37 und der zuvor bestimmten Austauschenergie der Feder (siehe Gl. 44) lässt sich dieses Schaltfeld abschätzen.

$$\mu_0 H_3 = \frac{1,31 \text{ meV}}{49,22 \mu_B} \cdot \frac{1 \text{ T} \cdot 1 \mu_B}{5,789 \cdot 10^{-5} \text{ eV}} \quad (48)$$

$$= 0,46 \text{ T} \quad (49)$$

In den gemessenen Hystereseschleifen zeigt sich, dass das zugehörige Umschalten der magnetischen Momente (Vgl. Abb. 29) in einem breiten Magnetfeldbereich von 0,1 T bis 0,6 T stattfindet. Der berechnete Wert des Schaltfeldes von 0,46 T liegt damit im gemessenen Feldbereich. Eine Verbreiterung des gemessenen Übergangsbereich zwischen den beiden Zuständen kann mehrere Gründe haben. Für das Ausrichten von magnetischen Momenten haben besonders bei kleineren Magnetfeldstärken magnetische Domänenprozesse Einfluss, weshalb das Umschalten der gesamten Magnetisierung der Probe aus mehreren, bei leicht unterschiedlichen Magnetfeldern stattfindenden Umschaltvorgängen der einzelnen Domänen besteht und damit verbreitert wirkt. Weiterhin ist das Verhältnis aus magnetokristalliner Anisotropieenergie des LSMO und Austauschenergie der Spinfeder so klein, dass das Umschalten der magnetischen Momente der LSMO-Schicht einer kontinuierlichen Rotation der magnetischen Momente entspricht. Dabei wird mit je nach Stärke des anliegenden Magnetfeldes variierender Kraft die winkelabhängige Austauschenergie der Spinfeder überwunden, was eine mit zunehmendem Magnetfeld zunehmende Rotation der magnetischen Momente der LSMO-Schicht und damit eine zunehmende Aufspannung der Spinfeder und somit schlussendlich einen breiteren Übergang bewirkt.

Trotz der diskutierten Verbreiterung des Übergangs wird zu dessen Charakterisierung im Folgenden das Magnetfeld $\mu_0 H_3 = 0,46 \text{ T}$ verwendet.

Schaltfeld H_4 aus Anisotropieenergie

Das Magnetfeld, bei dem das magnetische Gesamtmoment der beiden antiparallel gekoppelten Schichten in die Richtung des äußeren Magnetfeldes ausgerichtet wird, kann aus der zuvor bestimmten Anisotropieenergie (siehe Gl. 47) mithilfe von Gleichung 40 abgeschätzt werden.

$$\mu_0 H_4 = \frac{0,78 \text{ meV}}{31,82 \mu_B} \cdot \frac{1 \text{ T} \cdot 1 \mu_B}{5,789 \cdot 10^{-5} \text{ eV}} \quad (50)$$

$$= 0,42 \text{ T} \quad (51)$$

Das berechnete Magnetfeld von 0,42 T wurde für den Wert der magnetokristallinen Anisotropie bei einer Temperatur von 20 K bestimmt. Da die Anisotropieenergie temperaturabhängig ist, muss auch das Schaltfeld H_4 für verschiedene Temperaturen berechnet werden. Die Temperaturabhängigkeit des Schaltfeldes folgt dabei dem der Anisotropieenergie (Vgl. 39b), wobei Werte zwischen 0 T und 0,4 T angenommen werden. Für eine Temperatur von 50 K ergibt sich ein errechnetes Magnetfeld von rund $\mu_0 H_4 = 0,19 \text{ T}$, was mit guter Übereinstimmung dem gemessenen Wert von 0,17 T entspricht (Vgl. Abb. 31).

Es konnte im Rahmen der hier vorgestellten Betrachtung der am Schaltvorgang der Spinfeder beteiligten Energien eine Möglichkeit zu deren Berechnung vorgestellt und erfolgreich angewandt werden. Aus den temperaturabhängigen Schaltmagnetfeldern H_1 und H_2 des Hochfeldübergangs des SRO konnten unter Anwendung der im vorangegangenen

Kapitel bestimmten magnetischen Momente der Ruthenium- und Manganionen sowohl die Energie der Spinfeder zu einem Wert von $E_F^{Aus} \approx 1,31$ meV als auch die magnetokristalline Anisotropieenergie der SRO-Deckschicht zu $E_D^{Ani}(20\text{ K}) \approx 0,78$ meV bestimmt werden. Aus der Temperaturabhängigkeit der Federenergie konnte außerdem geschlussfolgert werden, dass diese nahezu vollständig aus Austauschenergie besteht, was bedeutet, dass die magnetokristalline Anisotropie des SRO im Bereich der Spinfeder stark unterdrückt ist.

Außerdem konnten zur Überprüfung des Modells die beiden Schaltfelder H_3 und H_4 berechnet und mit den Messergebnissen verglichen werden. Es zeigt sich trotz einiger Vereinfachungen der Betrachtung eine gute Übereinstimmung zwischen den Rechnungen und den Messwerten.

Aufgrund der Betrachtungen der möglichen Zustände des Spinfedersystems, des Schaltverhaltens bei verschiedenen Temperaturen sowie der temperaturabhängigen Größe der Schaltfelder kann nun bei Kenntnis der Vorgeschichte für beliebige Kombinationen aus Magnetfeld und Temperatur vorausgesagt werden, wie die magnetischen Momente ausgerichtet sind. Dies wird im folgenden Kapitel in einem Zustandsdiagramm dargestellt.

5.5 Zustandsdiagramm der Spinfeder

Wie am Ende des letzten Kapitels bemerkt, ist es nun bei Kenntnis der Vorgeschichte möglich, für beliebige Temperaturen und Magnetfelder im vermessenen Bereich den Zustand der Spinfeder, also die Ausrichtung der magnetischen Momente, vorauszusagen. Zusammenfassend wird in diesem Kapitel ein Zustandsdiagramm vorgestellt, welches von einer Magnetfeld- und einer Temperaturachse aufgespannt wird und in dem die Bereiche des Auftretens der vier möglichen Zustände der Spinfeder eingetragen sind.

Dieses Zustandsdiagramm (Abb. 40) stellt eine Möglichkeit dar, die verschiedenen Varianten der Anordnung der magnetischen Momente vollständig und übersichtlich darzustellen. Die farbigen Schraffierungen zeigen die Bereiche der Existenz der entsprechenden Konfiguration der magnetischen Momente, wie sie in den kleinen, eingesetzten Graphiken dargestellt sind (analog Kap. 5.1.2). Die schwarzen Linien zeigen die temperaturabhängigen Übergangsfelder zwischen diesen Zuständen. Diese sind aus durch Rechnungen ergänzten Messwerten ermittelt und für die Probe P0815 gültig. Eine Veränderung der Filmdicke würde eine Veränderung der Größe der magnetischen Momente und somit eine Verschiebung der Übergangsfelder bedeuten.

Aufgrund der Irreversibilität einiger Übergänge und der daraus folgenden hysteretischen Natur der Magnetisierungsschleifen zeigen die zugehörigen Linien des Zustandsdiagramms eine Veränderung der Anordnung der magnetischen Momente nur bei ihrer Überquerung in einer Richtung an (mit Ausnahme von $\pm H_3$). So wird die Spinfeder bei Überschreitung des Magnetfeldes H_1 zu höheren Feldern aufgezogen, bei Unterschreitung desselben Feldes findet jedoch zunächst keine Veränderung statt. Erst durch Unterschreiten des Magnetfeldes H_2 (oder H_3) kann die Spinfeder durch Umschalten der magnetischen Momente des SRO (oder LSMO) entspannen. Ob ein Zustandswechsel stattfindet, ist im Diagramm leicht zu

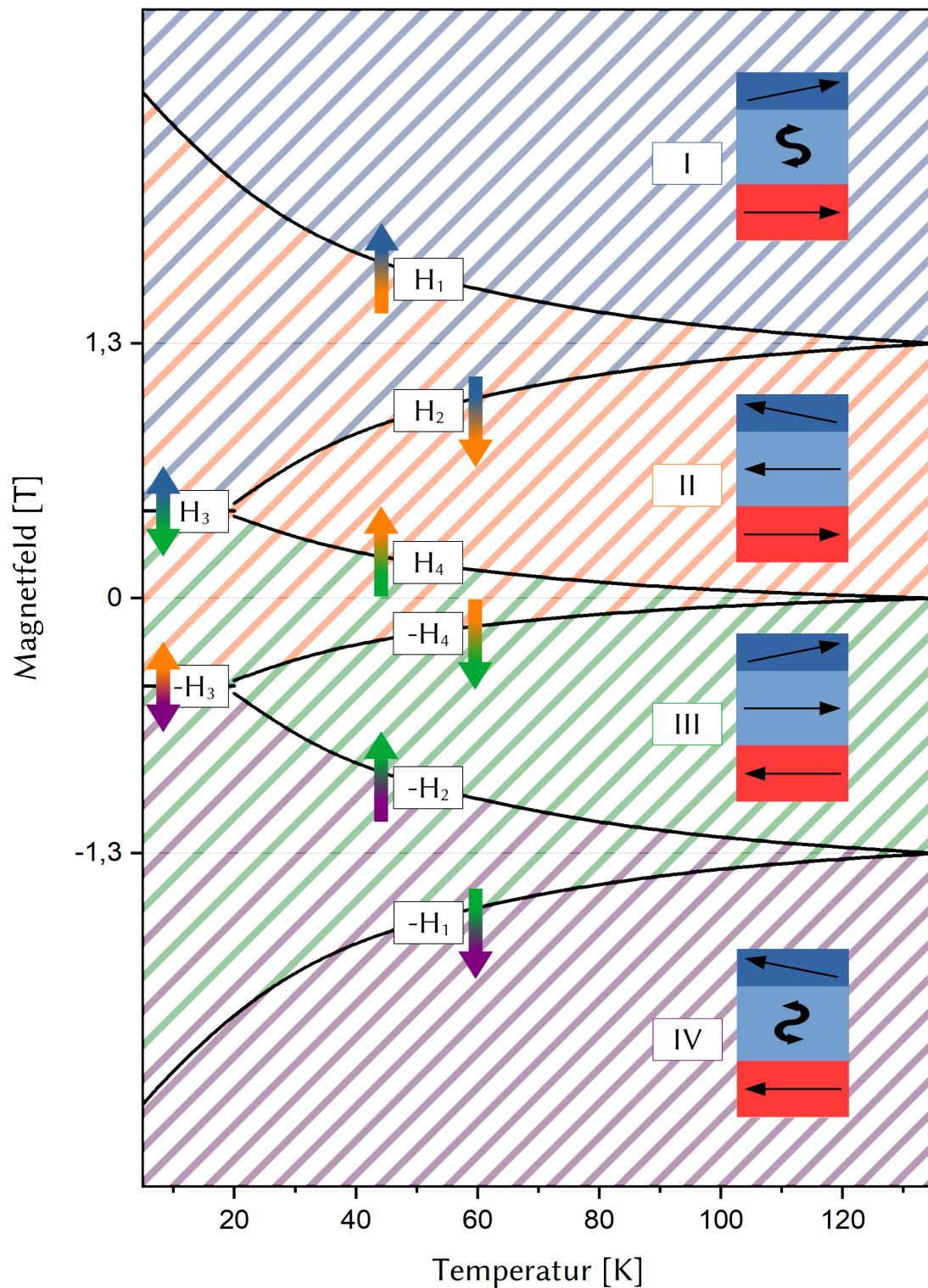


Abbildung 40: Zustandsdiagramm der Probe P0815 mit Bereichen der aufgezogenen (blau, lila) und entspannten (orange, grün) Spinfeder, gekennzeichnet durch die Zustände I-IV in den entsprechenden farblichen Schraffierungen, sowie den Übergangsmagnetfeldern H_i .

erkennen. Bei Querung einer Linie wird, wenn möglich, der aktuelle Zustand beibehalten. Andernfalls tritt eine Veränderung der Anordnung der magnetischen Momente auf. Ein Übergang zu einem neuen Zustand findet also statt, wenn die den aktuellen Zustand darstellende Farbe auf der anderen Seite der zu überschreitenden Übergangsfeldlinie nicht mehr zu finden ist.

Das Zustandsdiagramm stellt auch eine Möglichkeit zum Ablesen des Schaltverhaltens dar. So lassen sich das Tieftemperatur- und das Hochtemperaturschaltverhalten nachvollziehen, wenn man bei den entsprechenden Temperaturen im Diagramm in vertikaler Richtung eine Veränderung des Magnetfeldes verfolgt.

Bei tiefen Temperaturen (z.B. 10 K) und bei einem hohen positiven Magnetfeld startend wird bei Verringerung desselben zwar das Magnetfeld H_1 unterschritten, ein Wechsel der Anordnung der magnetischen Momente ist jedoch nicht angezeigt. Der Zustand I (blaue Farbe) wird beibehalten, bis die magnetischen Momente des LSMO bei H_3 eine Umorientierung erfahren und die Feder entspannt (Zustand III, grün). Bei Erreichen des Übergangsfeldes $-H_3$ ändert sich die Anordnung der magnetischen Momente nicht und der Zustand III (grün) wird beibehalten, bis schließlich bei einem Magnetfeld von $-H_1$ die Spinfeder durch Ausrichten der magnetischen Momente des SRO in negativer Feldrichtung erneut aufgezogen wird.

Den farblichen Pfeilen folgend ist dadurch ebenso das Schaltverhalten bei anderen Temperaturen oder den Kleinen Magnetisierungsschleifen ablesbar. Für letztere ist bei niedrigen Temperaturen deren Asymmetrie erkennbar, wenn man beachtet, dass eine Änderung der Spinanordnung bei Erreichen des Schaltfeldes H_3 ($-H_3$) nur stattfindet, wenn die Spinfeder zuvor aufgezogen wurde, also das Schaltfeld H_1 ($-H_1$) überschritten wurde.

Dies ist auch der Grund für das Auftreten des in Kapitel 5.3.2 vorgestellten Einkühlfekts. Wurde die Probe in einem kleinen Magnetfeld von weniger als 1,3 T eingekühlt, befindet sie sich in Zustand II (orange) und es findet für den gesamten Kühl-, Feldverringerungs- und Wärmeprozess keine Umordnung der magnetischen Momente statt.

Wurde die Spinfeder hingegen beim Einkühlen in einem größeren Magnetfeld von mehr als 1,3 T aufgezogen (Zustand I, blau), so entspannt sie bei der anschließenden Verringerung des Magnetfeldes bei niedrigen Temperaturen durch Umkehr der magnetischen Momente der LSMO-Schicht wieder (Übergang H_3 zu Zustand III, grün). Beim darauffolgenden Erwärmen der Probe in einem konstanten Wärmfeld ($0 < H_w < H_3$) findet bei Überschreiten des Übergangsfeldes H_4 ein Umschalten aller magnetischer Momente statt (III \rightarrow II, grün zu orange). Den Abschluss dieser Umorientierung kennzeichnet das Zusammentreffen aller nach Einkühlen in unterschiedlichen Feldern aufgenommenen Wärmekurven bei der Irreversibilitätstemperatur T_i .

Im Kapitel 5.1.1 wurde das Verhalten der magnetischen Momente im äußeren Magnetfeld beschrieben und dabei zwischen senkrechten und parallelen Domänen unterschieden. Da sich die magnetischen Momente der senkrechten Domänen kontinuierlich und idealerweise reversibel im äußeren Feld ausrichten, ist für sie eine Erstellung eines Zustands-

diagramms mit klarer Abtrennung von Bereichen mit unterschiedlichen Zuständen weder möglich noch sinnvoll. Die im Zustandsdiagramm gezeigten Zustände entsprechen daher den Anordnungen der magnetischen Momente der parallelen Domänen.

Obgleich das Modell des kohärenten Schaltens das Auftreten magnetischer Domänen ignoriert, beschreibt das gewonnene Diagramm das reale Verhalten der magnetischen Momente des Spinfedersystems erstaunlich gut. Es sind jedoch weitere Idealisierungen zu beachten. Die Linien der Übergangsfelder H_1 und H_2 sind aus Messwerten und durch Interpolation derselben entstanden. Die Übergangsfelder H_3 und H_4 wurden mithilfe der in Kapitel 5.4.2 vorgestellten Rechnungen ermittelt und stimmen mit den aus den Messkurven erwarteten Abschätzungen¹⁸ überein. Der durch die Reduktion der Austauschenergie der Spinfeder begründete Abfall der Schaltfelder H_1 und H_2 nahe der CURIE-Temperatur des SRO wurde im vorgestellten Diagramm nicht berücksichtigt, da dieses Verhalten dafür nicht ausreichend gut vermessen wurde, es nur am Rande des Existenzbereichs der Spinfeder auftritt und deren Verhalten kaum beeinflusst. Weiterhin ist der Übergang zwischen Tief- und Hochtemperaturverhalten nicht klar definiert, sondern erstreckt sich über einen Temperaturbereich um 25 K (Vgl. Kap. 5.2.1). Dieser Übergangsbereich zeigt sich im Zustandsdiagramm durch einen nicht klar definierten Treffpunkt der Linien der Übergangsmagnetfelder H_2 , H_3 und H_4 .

Wie beschrieben, wurden die Grenzlinien der Zustandsbereiche aus den Schaltfeldern der magnetfeldabhängigen Magnetisierungsmessungen bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Bei temperaturabhängigen Messungen kann es zu einer Verschiebung eines Übergangs zu höheren oder niedrigeren Temperaturen kommen, sodass stark temperaturabhängige Übergangsfelder (besonders H_4) für temperaturabhängige Messungen nicht exakt aus dem Zustandsdiagramm abgelesen werden können. Ein Verständnis des temperaturabhängigen Schaltverhaltens, insbesondere des Einkühleffekts, lässt sich jedoch sehr gut gewinnen.

Zusammenfassend stellt das in Abbildung 40 gezeigte Zustandsdiagramm eine Möglichkeit dar, das komplexe Schaltverhalten der magnetischen Momente der Spinfeder übersichtlich darzustellen. Es können die bei verschiedenen Bedingungen auftretenden Anordnungen der magnetischen Momente (Zustände I-IV) und die abgrenzenden Übergangsmagnetfelder H_i abgelesen werden. So können die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Magnetisierungsmessungen nachvollzogen und das magnetische Verhalten bei neuen Messabfolgen vorausgesagt werden.

Auch wenn das vorgestellte Zustandsdiagramm am Beispiel einer Probe mit gegebenen Schichtdicken entwickelt wurde, lässt es sich jedoch auf andere Lagendicken, die zur Existenz einer Spinfeder führen (Vgl. Kap. 6), übertragen.

¹⁸Eine exakte Bestimmung eines Magnetfeldes ist für diese Übergänge aufgrund ihrer Breite und der Überlagerung des Messsignals von senkrechten und parallelen Domänen nicht möglich.

6 Variation der Schichtdicken

Im vorangegangenen Kapitel wurden das temperatur- und magnetfeldabhängige Schaltverhalten der Spinfeder aufgeklärt und Rechnungen zu den beteiligten Energien durchgeführt. Für diese Überlegungen ist im SRO eine Unterscheidung zwischen einer Spinfederschicht und einer hartmagnetischen Deckschicht nötig. Dafür muss die Länge der Spinfeder, also die Dicke der grenzflächennahen Spinfederschicht, bekannt sein. Eine Abschätzung derselben soll im ersten Teil des folgenden Kapitels erfolgen. Im zweiten Teil dieses Kapitels soll der Frage nach der Ursache der Entstehung der Spinfeder mit einer Probenserie mit variierender LSMO-Schichtdicke nachgegangen werden.

6.1 SRO - Länge der Spinfeder

Um die Ausdehnung der Spinfeder in die SRO-Schicht hinein zu ermitteln, wurde eine Probenserie mit variierender SRO-Schichtdicke und konstanter LSMO-Schichtdicke von neun Einheitszellen hergestellt. Da der Übergang zwischen Spinfeder und hartmagnetischem Teil der SRO-Schicht nicht abrupt erfolgt, wird hier untersucht, ab welcher Schichtdicke die charakteristischen Eigenschaften des hartmagnetischen Anteils erkennbar werden. Dazu werden die Ergebnisse von drei Proben mit den SRO-Schichtdicken von sieben, zehn und 14 Einheitszellen vorgestellt. Die Resultate sind von Koch *et al.* veröffentlicht [103].

P0907 - weichmagnetisches SRO

Die Bilage P0907 aus einer sieben Einheitszellen dicken SRO-Schicht und einer neun Einheitszellen dicken LSMO-Schicht verhält sich wie ein einzelner Weichmagnet. Magnetisierungsmessungen zeigen eine schlanke Hysteresekurve (Abb. 41a) mit einem kleinen Koerzitivfeld von $\mu_0 H_c = 10$ mT. Das gemeinsame Umschalten der magnetischen Momente der beiden Lagen deutet auf die Abwesenheit eines hartmagnetischen Anteils.

Die temperaturabhängigen Magnetisierungsmessungen in Abbildung 41b zeigen nicht den im vorangegangenen Kapitel 5.3.2 vorgestellten Einkühleffekt, der durch Ausrichten der magnetischen Momente der hartmagnetischen SRO-Deckschicht hervorgerufen wird. Das weist ebenfalls darauf hin, dass sich bei einer SRO-Schichtdicke von sieben Einheitszellen keine hartmagnetische Deckschicht ausbildet. Die Spinfeder scheint demnach länger als sieben Einheitszellen zu sein. Interessant ist auch, dass kein sichtbarer Phasenübergang im Bereich der CURIE-Temperatur von SRO in der Messkurve erkennbar ist¹⁹. Dies zeugt von einer graduellen Einstellung (oder Auflösung) der magnetischen Ordnung, da dies einen breiten Übergang ergibt, der im Messsignal der magnetischen Momente der LSMO-Schicht aufgeht. Ein solches Verhalten ist passend zur hohen Austauschwechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten der beiden Materialien an der Grenzfläche.

¹⁹Das Vorhandensein der SRO-Lage wird hingegen in der fehlenden Sättigung der Magnetisierung bis 3 T (Abb. 41b) sichtbar.

P0910 - erste Anzeichen einer hartmagnetischen Schicht

Für eine Bilage mit auf zehn Einheitszellen erhöhter SRO-Schichtdicke und gleichbleibender LSMO-Schichtdicke von neun Einheitszellen ist die magnetfeldabhängige Magnetisierung in Abbildung 41c dargestellt. Es zeigt sich noch immer eine schmale Hysterese mit kleinem Koerzitivfeld von $H_c = 17$ mT. Im Gegensatz zur eben vorgestellten Probe mit dünnerem SRO ist es bei einer SRO-Schichtdicke von zehn Einheitszellen möglich, eine Verschiebung der Hysteresekurve entlang der Feldachse bei Einkühlen in einem Magnetfeld zu erreichen (*exchange bias*, Vgl. [103]). Dies passt zum Einkühleffekt, der in der temperaturabhängigen Magnetisierungsmessung in Abbildung 41d zu sehen ist.

Die beschriebenen Effekte sind noch nicht so stark ausgeprägt, wie sie in Kapitel 5 vorgestellt wurden. Auch muss ein Fehlen eines deutlich sichtbaren Hochfeldschaltens des SRO bemerkt werden. Die Hinweise deuten jedoch auf eine beginnende Etablierung einer hartmagnetischen Deckschicht in der SRO-Lage.

P0914 - Spinfeder und hartmagnetische Deckschicht

Eine Erhöhung der SRO-Schichtdicke auf 14 Einheitszellen bei weiterhin gleichbleibender LSMO-Schichtdicke von neun Einheitszellen resultiert in einem magnetischen Verhalten, das in den Abbildungen 41e und 41f gezeigt ist. Die feldabhängige Magnetisierungsmessung zeigt vollständig das für die Spinfeder typische Verhalten. Das SRO-Hochfeldschalten des SRO sowie der Einkühleffekt in der temperaturabhängigen Magnetisierungsmessung sind deutlich erkennbar, was schlussfolgern lässt, dass die hartmagnetische Deckschicht oberhalb der Spinfeder entstanden ist.

Mithilfe der Probenreihe mit variierender SRO-Schichtdicke wurde eine Etablierung der hartmagnetischen Deckschicht des SRO ab einer Dicke von etwa zehn Einheitszellen gefunden. Die Dicke der Spinfederschicht wird daher auf zehn Einheitszellen (4 nm) abgeschätzt.

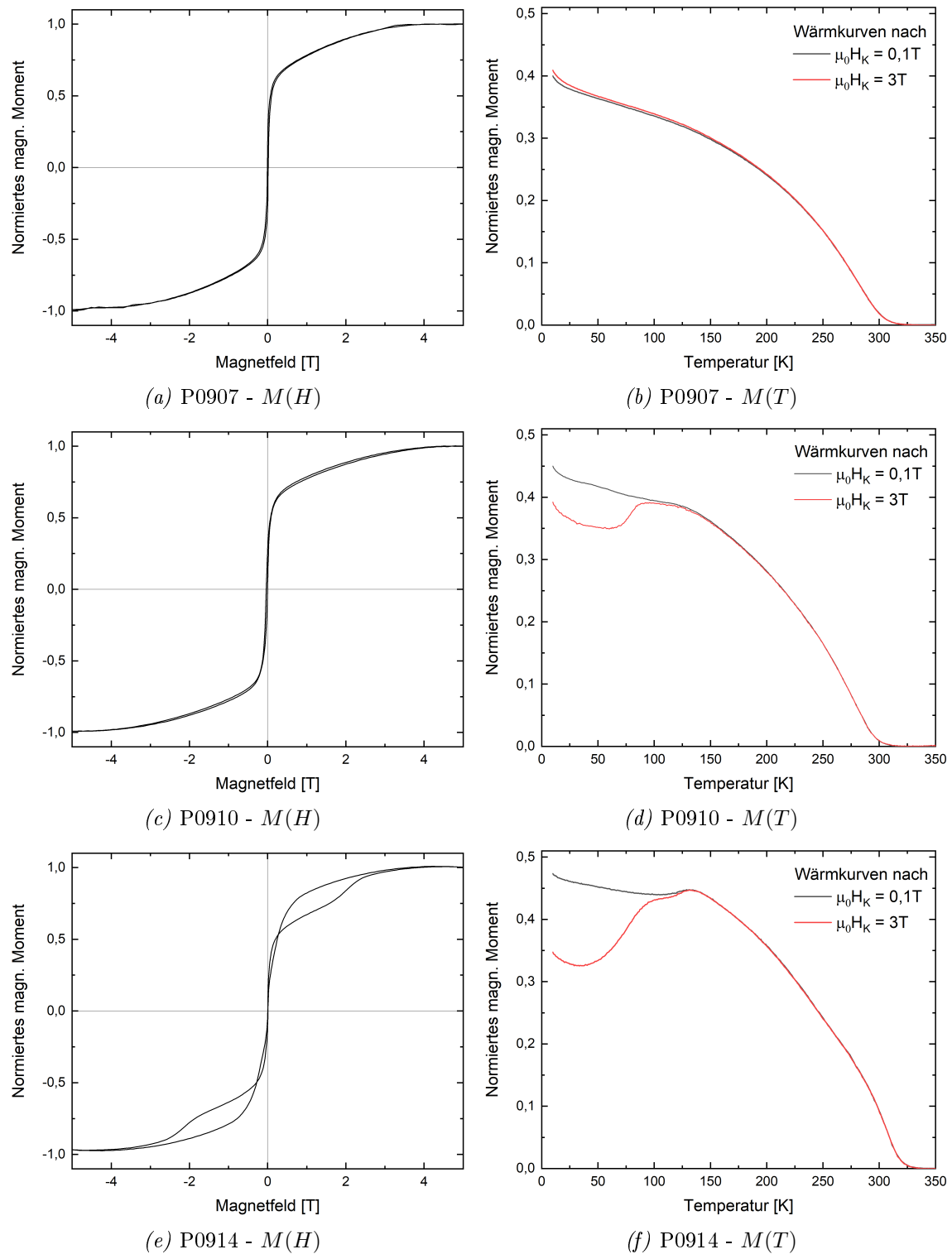


Abbildung 41: Magnetisierungsmessungen der Bilagen mit 9 EHZ dicker LSMO-Schicht und 7 (a,b), 10 (c,d) und 14 (e,f) EHZ dicker SRO-Schicht. Die magnetfeldabhängigen Messungen (a,c,e) wurden bei einer Temperatur von 10 K aufgenommen, die temperaturabhängigen (b,d,f) während des Wärmvorgangs in $\mu_0 H_W = 0,1\text{T}$ nach Abkühlen in $\mu_0 H_K = 0,1\text{T}$ (schwarz) bzw. $\mu_0 H_K = 3\text{T}$ (rot).

6.2 LSMO - Formation der Spinfeder

Eine zentrale Eigenschaft der SRO-Schicht, die die Bildung einer Spinfeder ermöglicht, ist die Absenkung der magnetokristallinen Anisotropie in der Nähe der Grenzfläche zu LSMO. Da ein Substrat meist strukturellen Einfluss auf die Kristallstruktur der darauf wachsenden Schicht hat, ist anzunehmen, dass im vorliegenden Fall das LSMO die Eigenschaften der grenzflächennahen Spinfederschicht des SRO beeinflusst.

Um den Einfluss der darunterliegenden Schicht (LSMO) für die Bildung der Spinfeder (in SRO) zu untersuchen und somit die Beantwortung der Frage nach der Ursache der Entstehung der Spinfeder weiter voranzutreiben, werden in diesem Kapitel die Ergebnisse der Untersuchungen einer Probenserie aus Bilagen mit einer obenliegenden SRO-Schicht mit einer Dicke von 15 Einheitszellen und einer darunterliegenden LSMO-Schicht mit einer im Bereich von zwei bis acht Einheitszellen variierenden Dicke vorgestellt.

Magnetfeldabhängige Magnetisierungsmessungen

Die Abbildung 42 zeigt für ausgewählte Proben die Magnetisierung in Abhängigkeit vom Magnetfeld bei einer Temperatur von $T = 10$ K. Zu sehen ist ein deutlicher Unterschied in der Form der Kurven für Proben mit einer LSMO-Schichtdicke von mindestens fünf Einheitszellen und Proben mit dünnerer LSMO-Schicht. So zeigen die Magnetisierungsmessungen der Bilagen mit dickerer Schicht die für das Spinfedersystem typische Hystereskurve (Abb. 42a und 42b), während sie für Proben mit dünnerer LSMO-Schicht eine für zwei leicht gekoppelte Magnete typische Schleifenform aufweisen (Abb. 42c und 42d).

Der Einfluss des unterschiedlichen Schaltverhaltens der magnetischen Momente auf das Koerzitivfeld ist in Abbildung 42e gezeigt. Auch hier ist ein deutlicher Unterschied beim Übergang zu dünneren LSMO-Schichten zu sehen. Für die Bilagen mit sechs, sieben und acht Einheitszellen dicker LSMO-Schicht sind betragsmäßig sehr kleine, negative Koerzitivfelder eingetragen. Obgleich negative Koerzitivfelder unüblich sind, wurde damit auf die invertierte innere Schleife (Vgl. Kap. 5.1) hingewiesen. Für die Bilagen mit dünnerem LSMO sind deutlich größere Koerzitivfelder zu sehen, was auf einen Wechsel des Schaltverhaltens hinweist, der sich auch schon bei der Bilage mit fünf Einheitszellen dicker LSMO-Schicht andeutet. Für diese Probe ist das Koerzitivfeld zwar noch sehr klein, hat jedoch schon ein positives Vorzeichen, was möglicherweise auf eine Vermischung des Schaltverhaltens der Spinfeder dickerer Schichten mit einem kleinen Anteil des Schaltverhaltens leicht gekoppelter Magnete dünnerer Schichten aufgrund lokaler Schichtdickenunterschiede hinweist.

Auch die Proben mit einer LSMO-Schichtdicke von drei, sechs und sieben Einheitszellen, die die Lücken der in Abbildung 42 gezeigten Dickenserie auffüllen, wurden hergestellt und untersucht. Die Ergebnisse fügen sich exakt in das eben beschriebene Bild.

Für eine LSMO-Schichtdicke von weniger als fünf Einheitszellen bildet sich also bei einer SRO-Schichtdicke von 15 Einheitszellen keine Spinfeder. Ab einer LSMO-Schichtdicke von etwa fünf Einheitszellen entsteht die Spinfeder.

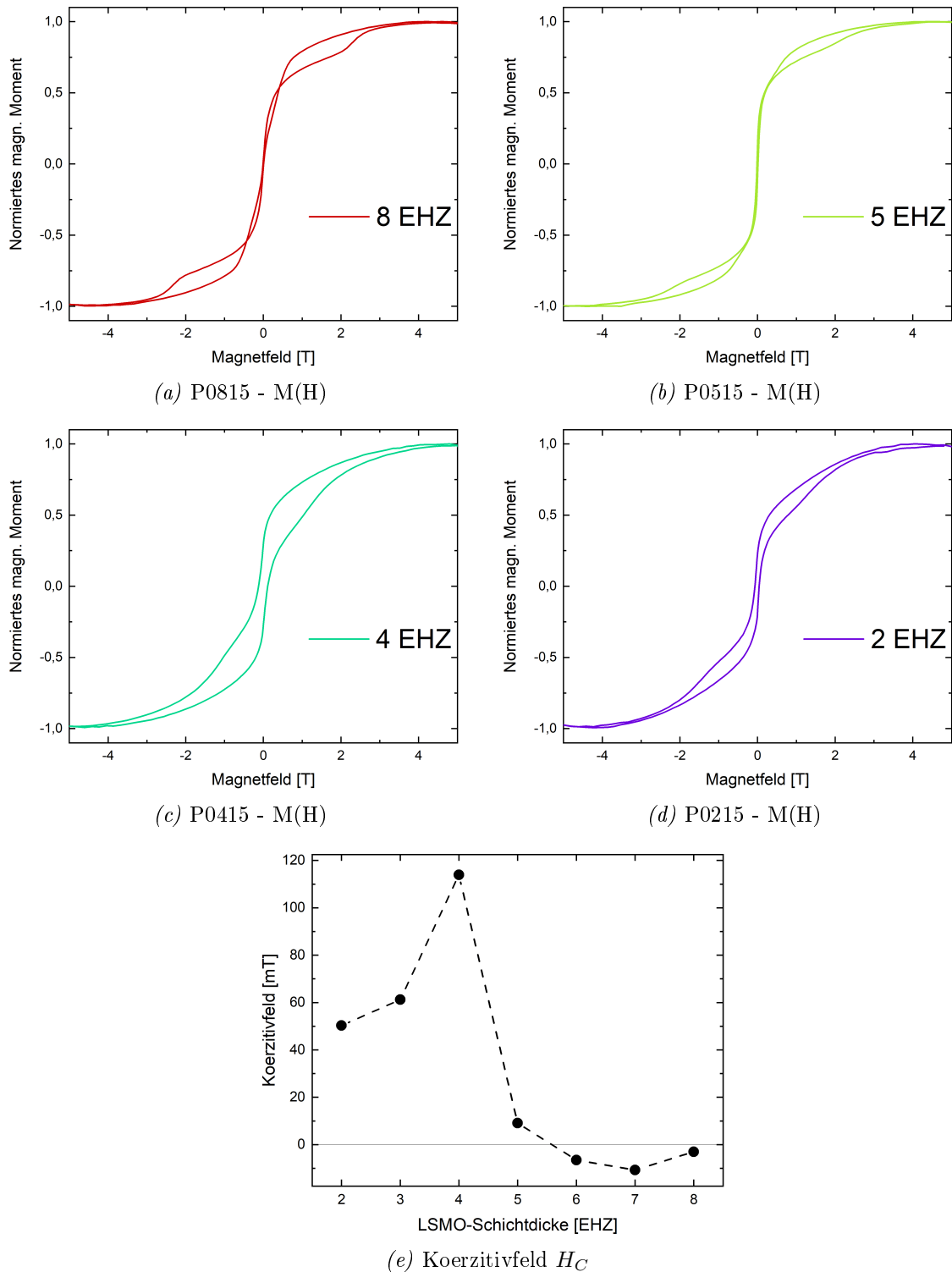


Abbildung 42: Auf den bei 5 T bestimmten Wert normierte, magnetfeldabhängige Magnetisierungsmessungen der Bilagen mit einer SRO-Schichtdicke von 15 EHZ und der angegebenen LSMO-Schichtdicke, sowie die daraus bestimmten Koerzitivfelder H_C (negatives Vorzeichen zur Verdeutlichung der invertierten inneren Schleife).

Temperaturabhängige Magnetisierungsmessungen

Die Messungen der Magnetisierung der Proben der Dickenserie in Abhängigkeit von der Temperatur sind in Abbildung 43 dargestellt. Aufgenommen wurden sie während des Aufwärmens der Proben in einem Messfeld von 0,1 T nach vorangegangenem Abkühlen in einem Magnetfeld von 3 T in einem Temperaturbereich von 340 K bis 10 K. Die magnetischen Momente wurden auf den Messwert der dicksten Probe (P0815) bei einer Temperatur von 10 K und einem Magnetfeld von 5 T normiert. Die temperaturabhängigen Messdaten zeigen ebenso wie die magnetfeldabhängigen einen deutlichen Unterschied zwischen Proben mit einer LSMO-Schichtdicke von mindestens fünf Einheitszellen und solchen mit dünnerer LSMO-Schicht.

Der typische Verlauf der temperaturabhängigen Magnetisierungskurve der Spinfeder ist bei den Bilagen mit dickerer LSMO-Schicht zu erkennen. Die CURIE-Temperatur des LSMO nimmt gleichmäßig mit abnehmender Schichtdicke ab. Dieser Zusammenhang ist zu erwarten (Vgl. Kap. 2.1.3) und in Abbildung 43c dargestellt. Für Bilagen mit einer LSMO-Schichtdicke von weniger als fünf Einheitszellen kann die CURIE-Temperatur des LSMO nicht bestimmt werden, da das Messsignal der magnetischen Momente des LSMO nicht von dem der SRO-Schicht getrennt werden kann. Aus Untersuchungen an ultradünnen LSMO-Schichten auf STO(001) ist bekannt, dass eine wenige Einheitszellen dicke Schicht keine ferromagnetische Ordnung zeigt. So fanden Huijben *et al.* 2008 eine drei Einheitszellen dicke, nichtmetallische und nichtferromagnetische Schicht [107]. Für eine fünf Einheitszellen dicke Schicht maßen sie eine CURIE-Temperatur von lediglich 100 K. Für eine Schichtdicke von acht Einheitszellen betrug sie noch 275 K. In den in Abbildung 42 gezeigten Magnetisierungsmessungen ist jedoch auch noch für LSMO-Schichtdicken von bis zu zwei Einheitszellen ein Messsignal der LSMO-Schicht zu erkennen. Dies passt zu jüngeren Untersuchungen von Zakharova *et al.* [108], die Bilagen von SRO und LSMO auf STO untersuchten. Sie fanden selbst für LSMO-Schichten mit einer Dicke von ein bis zwei Einheitszellen noch eine magnetische Ordnung. Als Grund dafür gaben sie eine mögliche Umordnung der Orbitale und Ladungstransfer an, die zusammenwirken und damit den Effekt des Doppelaustauschs in der Ebene in ultradünne LSMO verstärken könnten.

Die CURIE-Temperatur des SRO ist in Abbildung 43b dargestellt. Aufgrund des Wechsels der Kurvenform wurde sie für Proben mit dickerer LSMO-Schicht, wie bereits in Kapitel 5.3.1 durchgeführt, über die Bestimmung des Maximums der Messkurve ermittelt. Für die drei dünneren Proben wurde, aufgrund der gegensätzlichen Ausrichtung der magnetischen Momente, nicht der Beginn des Abfalls des Messsignals, sondern der Beginn des Anstiegs desselben festgestellt. Es zeigt sich für SRO trotz gleichbleibender Dicke einer Verringerung der CURIE-Temperatur, wenn die darunterliegende LSMO-Schicht eine Dicke von weniger als fünf Elementarzellen aufweist.

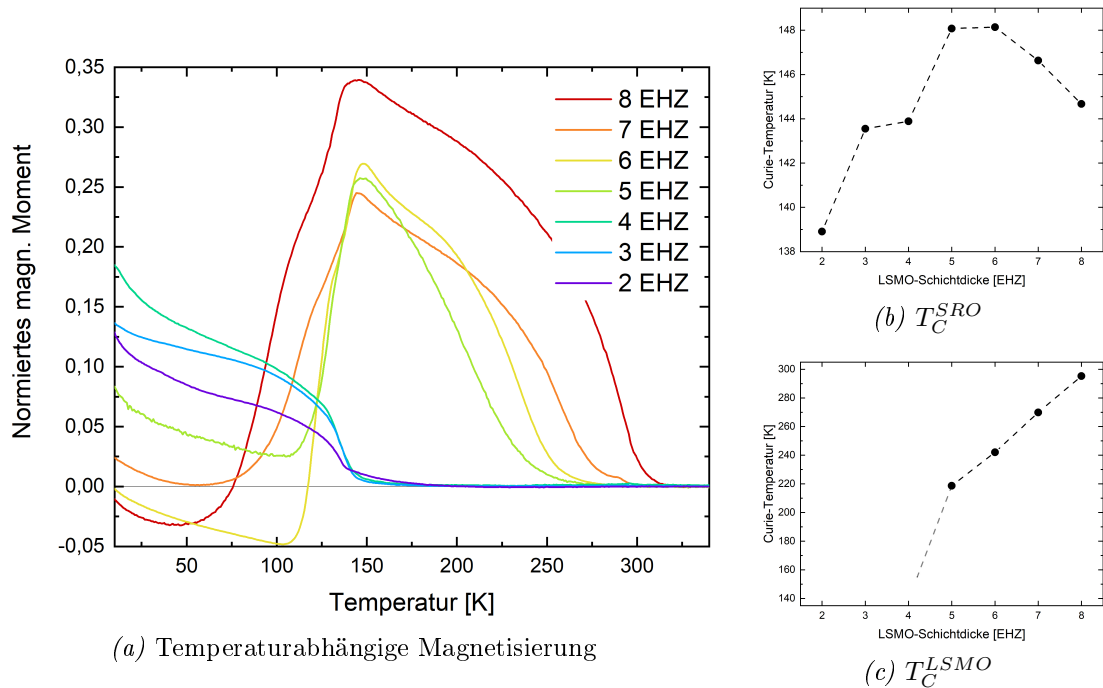


Abbildung 43: Temperaturabhängige Magnetisierungsmessungen der Bilagen mit einer SRO-Schichtdicke von 15 EHZ und der angegebenen LSMO-Schichtdicke, aufgenommen in einem Messfeld von $\mu_0 H_W = 0,1$ T nach Abkühlen in einem Magnetfeld von $\mu_0 H_K = 3$ T, sowie die daraus bestimmten CURIE-Temperaturen von SRO und LSMO.

Diskussion

Vailionis *et al.* untersuchten 2014 die kristalline Struktur von auf STO(001) gewachsenem, sehr dünnem LSMO [57]. Sie fanden heraus, dass sich die Gittersymmetrie des LSMO nahe der Grenzfläche ändert. Grund dafür ist eine Unterdrückung der Sauerstoffoktaederrotationen in den ersten zwei Einheitszellen nahe der Grenzfläche zu STO und eine anschließende graduelle Rückkehr zu den für dickere LSMO-Schichten typischen Rotationswinkeln bis zu einer Schichtdicke von sieben Einheitszellen (Vgl. Kap. 2.1.3).

Dieses Ergebnis passt gut zur Beobachtung, dass die Spinfeder im SRO ab einer LSMO-Schichtdicke von fünf Einheitszellen ausgebildet wird.

Aufgrund der im Rahmen der vorliegenden Arbeit gesammelten Hinweise wird die folgende Hypothese zur Bildung der Spinfeder vorgeschlagen. Das untenliegende LSMO ändert durch die Übertragung von Sauerstoffoktaederrotationen die kristallographische Symmetrie des SRO an der Grenzfläche, wodurch dessen magnetokristalline Anisotropie im grenzflächennahen Bereich der Spinfederlänge unterdrückt wird.

Die vorliegenden Messungen ergeben Indizien für eine tetragonale Symmetrie des SRO an der Grenzfläche. Es wurde festgestellt, dass die Leichte Richtung an der Grenzfläche in die Schichtebene rotiert, was in tetragonalem SRO der Fall ist [109]. Tetragonales SRO hat seine Leichte Richtung biaxial in [100]- oder [010]-Richtung und eine erhöhte Ordnungstemperatur gegenüber orthorhombischem SRO [109]. Letzteres würde auch eine erhöhte

CURIE-Temperatur für die Proben, in denen sich eine Spinfeder ausprägt, erklären.

Eine solche Symmetrieänderung an der Grenzfläche würde auch die gemessene, starke Absenkung der magnetokristallinen Anisotropie im Bereich der Spinfeder erklären. Aufgrund der elastischen Kopplungen im Kristallgitter gibt es einen Übergangsbereich zwischen den Symmetrien. Dort ist die leichte Richtung nicht klar definiert und möglicherweise aufgrund unvermeidlicher Inhomogenitäten (z.B. von epitaktischer Dehnung oder Punktdefekten im Kristall) lokal unterschiedlich, weshalb sich im Übergangsbereich zwischen den Kristallsymmetrien eine stark verringerte magnetokristalline Anisotropie ergibt.

Da die Sauerstoffoktaederrotationen an allen kohärenten Grenzflächen zwischen ABO_3 -Magneten übertragen werden, ist zu vermuten, dass die Störung der magnetokristallinen Anisotropie des im Rahmen der Arbeit untersuchten Systems (SRO/LSMO) kein Einzelfall ist und es neben diesem und dem in Kapitel 3 vorgestellten Kobaltatsystem (LSCO/LSMO) weitere Spinfedersysteme gibt. Eine unzweideutige Identifizierung der Spinfeder erfordert jedoch elementspezifische Magnetisierungsmessungen $M(H)$ an dünnen Schichten, was bedeutet, dass die eine Spinfeder enthaltenden Systeme nicht leicht zu finden sind und deren Auftreten grundsätzlich auch an bereits gut untersuchten Grenzflächen möglich wäre.

7 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde mithilfe eines phänomenologischen Modells das magnetische Verhalten des Spinfedersystems SRO/LSMO/STO(001), welches mithilfe eines SQUID-Magnetometers vermessen wurde, umfassend beschrieben. Weiterhin wurden die energetische Natur und die Länge der Spinfeder ermittelt sowie die Ursache der Entstehung derselben untersucht.

Dazu wurde zunächst das Wachstum von epitaktischen Bilagen aus SRO und LSMO auf TiO_2 -terminierten $\text{SrTiO}_3(001)$ mit Gepulster Laserdeposition durchgeführt und optimiert. Der Wachstumsmechanismus von LSMO ist Lagenwachstum, der von SRO wechselt nach anfänglichem Lagenwachstum zu Sufengleiten. Daher sind beide Schichten, bis auf Höhenunterschiede im Bereich einer pseudokubischen Einheitszelle, glatt gewachsen. Die TiO_2 -Terminierung des Substrats setzt sich in einer MnO_2 -Terminierung des LSMO fort. Eine abweichende ($\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{O}$ -)Terminierung würde zu einer viel geringeren Wachstumsrate des SRO führen, wodurch gut nachweisbare Vertiefungen (Löcher) in der SRO-Schicht entstehen würden.

Es wurden Proben mit SRO als obere und LSMO als untere Lage hergestellt. Dabei variieren die Schichtdicken zwischen sieben und 15 EHZ²⁰ für SRO bei konstanter LSMO-Schichtdicke von acht EHZ sowie zwischen zwei und acht EHZ für LSMO bei einer konstanten SRO-Schichtdicke von 15 EHZ.

Ein phänomenologisches Modell des Spinfedersystems SRO/LSMO(MnO_2 -terminiert) auf TiO_2 -terminiertem STO(001) wurde vorgestellt. Mit diesem konnte das magnetfeld- und temperaturabhängige magnetische Verhalten von Bilagen mit Schichtdicken im Bereich einiger Einheitszellen (experimentell bis 15 EHZ) konsistent beschrieben werden.

Dazu wurden geometrische Anordnungen der magnetischen Momente („Zustände“) vorgeschlagen, bei denen die aufgezoene Spinfeder unter Einfluss eines horizontalen Feldes einer zur Grenzfläche parallelen BLOCH-Wand mit zusätzlicher vertikaler Verkipfung ähnelt. Liegt ein zur Schichtebene senkrecht Magnetfeld an, ist die Anordnung stattdessen einer NÉEL-Wand ähnlich.

Die Spinfeder kann entweder im entspannten oder aufgezoenen Zustand (Vgl. Abb. 20 in Kap. 5) vorliegen. Der Übergang zwischen den beiden Zuständen geschieht entweder durch Umschalten der magnetischen Momente der SRO-Deckschicht oder der LSMO-Schicht. Mit der Temperatur variiert die Größe der magnetokristallinen Anisotropie, die für das Umschalten der magnetischen Momente der SRO-Deckschicht überwunden werden muss. Es ergeben sich daraus zwei verschiedene Abläufe der Magnetisierungsumkehr. Bei tiefen Temperaturen sind die magnetischen Momente der SRO-Deckschicht eingefroren und die Spinfeder entspannt durch Umkehr der magnetischen Momente der LSMO-Schicht, was zu einem zweistufigen Magnetisierungsprozess und einer invertierten inneren Hystereseschleife führt. Letztere wird in der vorliegenden Arbeit mit einem negativen Koerzitivfeld beschrieben.

²⁰EHZ bezeichnet die pseudokubische Einheitszelle.

Bei höheren Temperaturen (oberhalb von etwa 25 K) entspannt die Spinfeder durch Umschalten der magnetischen Momente der SRO-Deckschicht, während die magnetischen Momente der LSMO-Schicht aufgrund ihrer Größe im externen Magnetfeld festgehalten werden. Es ergibt sich ein dreistufiger Prozess der Magnetisierungsumkehr.

In temperaturabhängigen Messungen zeigt sich mit dem Auftreten der Irreversibilitätstemperatur T_i , die als Knick in den temperaturabhängigen Magnetisierungsmessungen erkennbar ist, ein weiteres Merkmal der Spinfeder und der verschiedenen Möglichkeiten des Einfrierens der magnetischen Momente der SRO-Deckschicht. Wird in Wärmekurven diese Irreversibilitätstemperatur überschritten, ist der weitere Verlauf nicht mehr von der Vorgeschichte der Probe abhängig. So kann beispielsweise nicht mehr zwischen verschiedenen Magnetfeldern beim vorangegangenen Einkühlen unterschieden werden. Bei $T = T_i$ tritt also die Unabhängigkeit von der Vorgeschichte ein.

Anhand der magnetfeldabhängigen Magnetisierungsmessungen wurde die in der Spinfeder gespeicherte Energie in Abhängigkeit von der Temperatur abgeschätzt. Die Federenergie und die magnetokristalline Anisotropieenergie der SRO-Deckschicht konnten temperaturabhängig bestimmt werden. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Federenergie für Temperaturen unterhalb einer Grenze ($T < 100 \text{ K} \ll T_C^{SRO}$) temperaturunabhängig ist. Aus den Temperaturabhängigkeiten ergeben sich zwei zentrale Schlussfolgerungen. Erstens wird die Spinfeder hauptsächlich gegen die Austauschwechselwirkung gespannt. Zweitens verhält sich die Spinfeder weichmagnetisch, es ist also die magnetokristalline Anisotropie in der grenzflächennahen Schicht der SRO-Schicht, in der sich die Spinfeder ausbildet, unterdrückt.

Die Absenkung der magnetokristallinen Anisotropie ermöglicht es, dass die Spinfeder überraschenderweise im Hartmagneten auftritt. Als Ursache dafür wurde ein Übergangsbereich der Kristallsymmetrie an der Grenzfläche vorgeschlagen, der durch die elastische Kopplung der kohärenten Kristallgitter von LSMO und SRO entsteht und in dem die magnetokristalline Anisotropie herabgesetzt ist, weshalb sich das SRO in dieser grenzflächennahen Schicht weichmagnetisch verhält.

Das erklärt die zur Bildung einer Spinfeder minimal nötige Dicke der LSMO-Schicht von fünf Einheitszellen, da diese ihr eigenes Rotationsmuster der Sauerstoffoktaeder erst bei einer Dicke von fünf bis sieben Einheitszellen auf dem rotationsfreien, kubischen STO-Substrat erreicht [57].

Die Magnetisierungsmessungen zeigen, dass die Spinfeder ungefähr eine Länge von zehn Einheitszellen (4 nm) hat, da ab dieser Dicke erste Anzeichen des hartmagnetischen Verhaltens von SRO festgestellt werden konnten. So weist eine 15 EHZ dicke SRO-Schicht einen ungefähr fünf EHZ dicken hartmagnetischen Anteil auf. Bei weiterer Erhöhung der SRO-Schichtdicke erwartet man eine Zunahme der hartmagnetischen SRO-Deckschicht und keine Veränderung der Spinfeder.

In der Einleitung der vorliegenden Arbeit wurde das untersuchte Phänomen als Spinfeder bezeichnet, um es aufgrund des Auftretens von großen Rotationswinkeln im Hartmagneten von den metallischen Austauschfedern (im Weichmagneten) zu unterscheiden. Ein weiterer wichtiger Unterschied ist die eben angesprochene geringe Länge der Spinfeder von lediglich zehn Elementarzellen. In metallischen Austauschfedersystemen wird die Domänenwandbreite an der Grenzfläche und damit die Länge der Austauschfeder durch das Verhältnis aus Austauschenergie und Anisotropieenergie bestimmt. Dadurch werden Austauschfedern selten kurz, weil sie sich in weichmagnetischen Materialien bilden. Im vorliegenden Fall bildet sich Spinfeder im grenzflächennahen, weichmagnetischen Teil des sonst hartmagnetischen SRO. Dadurch ist ihre Länge von der Breite des Übergangsbereichs zwischen den Kristallsymmetrien bestimmt. Die geringe Länge bedeutet, dass das Kreuzprodukt benachbarter Spins $\vec{S}_i \times \vec{S}_j$ groß ist. Dadurch wird eine spininduzierte elektrische Polarisation möglich [10], die umgekehrt eine Manipulation der Spins durch ein elektrisches Feld erlauben kann. Auf diese Weise können Spinfedern eine magnetoelektrische Funktion haben, wenn sie in einem Isolator vorliegen, der das Anlegen eines elektrischen Feldes ermöglicht.

Der Drehsinn der Spinfeder könnte aufgrund einer DZYALOSHINSKII-MORIYA-Wechselwirkung der Spins in SRO eine Vorzugsrichtung haben. Falls es hingegen keine materialbedingte Chiralität der Spinfedern gibt, könnte eine leichte Fehlorientierung des Magnetfeldes in der Schichtebene eine Drehrichtung der Spinfeder bevorzugen. Über die Verteilung der Drehrichtung der Spinfedern in den vorliegenden Proben lässt sich jedoch mit den durchgeführten Experimenten keine Aussage machen.

Obwohl das Modell der Spinfeder ohne Berücksichtigung von magnetischen Domänen aufgestellt wurde, beschreibt es das gemessene magnetische Verhalten des Spinfedersystems erstaunlich gut. Im Bereich kleiner Magnetfelder ist die Existenz magnetischer Domänen jedoch wahrscheinlich und kann zu einer Verschiebung von Schaltfeldern, zum Beispiel im Zustandsdiagramm (Abb. 40), führen. Eine Abbildung der Domänenkonfiguration ist mit einem Tieftemperatur-Kraftmikroskop mit magnetischer Spitze (MFM, *magnetic force microscopy*) möglich. An der LSMO-SRO-Grenzfläche wurden solche Abbildungen noch nicht aufgenommen. Es gibt jedoch Domänenuntersuchungen an SRO-Schichten ähnlicher Dicke in anderen Schichtsystemen [110, 111].

Bei Perowskitgrenzflächen ist allgemein die Möglichkeit eines wenige Elementarzellen breiten Übergangsbereichs zwischen den Kristallsymmetrien gegeben. Eine dort stattfindende Absenkung der magnetokristallinen Anisotropie begünstigt das Auftreten von Spinfedersystemen. Diese Übergänge zwischen den Kristallsymmetrien entstehen durch die elastische Übertragung von Rotationen der Sauerstoffoktaeder der Perowskitstruktur und reichen in der Regel nicht weiter als zehn Elementarzellen in die benachbarte Perowskitschicht hinein [112, 113, 114].

Für die Suche nach weiteren Spinfedersystemen in magnetischen Oxiden ist zu beachten, dass Spinfedersysteme eine starke Austauschkopplung über die Grenzfläche zwischen zwei Magneten erfordern. Neben einer inhärent hohen Austauschkopplung, die durch Dich-

tefunktionaltheorie identifiziert werden könnte, muss eine glatte, kohärente und defektarme Grenzfläche vorliegen. Dies erfordert neben einer hohen Schichtqualität auch eine geringe chemische Triebkraft zur Interdiffusion. Einer der beiden Magnete kann ein Antiferromagnet sein, was eine interessante Erweiterung der möglichen Materialien ist. Der andere muss durch ein externes Magnetfeld schaltbar und damit ein Ferro- oder Ferrimagnet sein.

Es besteht die Möglichkeit, dass auch an bereits gut erforschten Grenzflächen weitere Spinfedern existieren. Insbesondere kann die grenzflächennahe Veränderung der magnetokristallinen Anisotropie sogar dazu führen, dass sich innerhalb einer einzigen ferromagnetischen Schicht zwei Lagen mit verschiedenen Anisotropien und Schaltfeldern ausbilden, die durch eine Spinfeder verbunden sind.

Literaturverzeichnis

- [1] F.Y. Bruno, S. Boyn, S. Fusil, S. Girod, C. Carrétéro, M. Marinova, A. Gloter, S. Xavier, C. Deranlot, M. Bibes, A. Barthélémy, V. Garcia, Millionfold Resistance Change in Ferroelectric Tunnel Junctions Based on Nickelate Electrodes, *Advanced Electronic Materials* **2**, 1500245 (2016).
- [2] T.S. Seifert, L. Cheng, Z. Wei, T. Kampfrath, J. Qi, Spintronic sources of ultrashort terahertz electromagnetic pulses, *Applied Physics Letters* **120**, 180401 (2022).
- [3] R. Coehoorn, D.B. de Mooij, C. de Waard, Meltspun permanent magnet materials containing Fe₃B as the main phase, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **80**, 101 (1989).
- [4] E.F. Kneller, R. Hawig, The exchange-spring magnet: a new material principle for permanent magnets, *IEEE Transactions on Magnetics* **27**, 3588 (1991).
- [5] J.S. Jiang, S.D. Bader, Rational design of the exchange-spring permanent magnet, *Journal of Physics: Condensed Matter* **26**, 064214 (2014).
- [6] Y.-H. Huang, C.-Y. Yang, C.-W. Cheng, A. Lee, C.-H. Tseng, H. Wu, Q. Pan, X. Che, C.-H. Lai, K.-L. Wang, H.-J. Lin, Y.-C. Tseng, A Spin-Orbit Torque Ratchet at Ferromagnet/Antiferromagnet Interface via Exchange Spring, *Advanced Functional Materials* **32**, 2111653 (2022).
- [7] S. Das, A.D. Rata, I.V. Maznichenko, S. Agrestini, E. Pippel, N. Gauquelin, J. Verbeeck, K. Chen, S.M. Valvidares, H. Babu Vasili, J. Herrero-Martin, E. Pellegrin, K. Nenkov, A. Herklotz, A. Ernst, I. Mertig, Z. Hu, K. Dörr, Low-field switching of noncollinear spin texture at La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃-SrRuO₃ interfaces, *Physical Review B* **99**, 024416 (2019).
- [8] B. Li, R.V. Chopdekar, E. Arenholz, A. Mehta, T. Takamura, Unconventional switching behavior in La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/La_{0.7}Sr_{0.3}CoO₃ exchange-spring bilayers, *Applied Physics Letters* **105**, 202401 (2014).
- [9] X. Ke, M.S. Rzechowski, L.J. Belenky, C.B. Eom, Positive exchange bias in ferromagnetic La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃/SrRuO₃ bilayers, *Applied Physics Letters* **84**, 5458 (2004).
- [10] H. Katsura, N. Nagaosa, A.V. Balatsky, Spin Current and Magnetoelectric Effect in Noncollinear Magnets, *Physical Review Letters* **95**, 057205 (2005).
- [11] G. Rose, De novis quibusdam fossilibus quae in montibus Uraliis inveniuntur, Buch in lateinischer Sprache (1839).
- [12] G. Rose, Ueber einige neue Mineralien des Urals. 1. Der Perowskit, eine neue Mineralspecies., *Journal für praktische Chemie* **18**, 459 (1840).

- [13] CrysTec GmbH Kristalltechnologie, Datenblatt SrTiO₃, <http://cristec.de/daten/srtio3.pdf> (2004).
- [14] B. Alefeld, Die Messung der Gitterparameteränderung von Strontiumtitanat am Phasenübergang bei 108 °K, *Zeitschrift für Physik* **222**, 155 (1969).
- [15] K.A. Müller, W. Berlinger, F. Waldner, Characteristic structural phase transition in perovskite-type compounds, *Physical Review Letters* **21**, 814 (1968).
- [16] H. Thomas, K.A. Müller, Structural phase transition in perovskite-type crystals, *Physical Review Letters* **21**, 1256 (1968).
- [17] G. Koster., B.L. Kropman, G.J.H.M. Rijnders, D.H.A. Blank, H. Rogalla, Quasi-ideal strontium titanate crystal surfaces through formation of strontium hydroxide, *Applied Physics Letters* **73**, 2920 (1998).
- [18] A. Verneuil, Production Artificielle du rubis par fusion, *Paris Acad. Sci., Comptes Rendus* **135**, 791 (1902).
- [19] M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Yonezawa, M. Yoshimoto, H. Koinuma, Atomic Control of the SrTiO₃ Crystal Surface, *Science* **266**, 1540 (1994).
- [20] L. Klein, J.S. Dodge, C.H. Ahn, J.W. Reiner, L. Mieville, T.H. Geballe, M.R. Beasley, A. Kapitulnik, Transport and magnetization in the badly metallic itinerant ferromagnet SrRuO₃, *Journal of Physics: Condensed Matter* **8**, 10111 (1996).
- [21] C.W. Jones, P.D. Battle, P. Lightfoot, W. T. A. Harrison, The structure of SrRuO₃ by time-of-flight neutron powder diffraction, *Acta Crystallographica Section C* **45**, 365 (1989).
- [22] J.M. Rondinelli, N.M. Caffrey, S. Sanvito, N.A. Spaldin, Electronic properties of bulk and thin film SrRuO₃: Search for the metal-insulator transition, *Physical Review B* **78**, 155107 (2008).
- [23] B.J. Kennedy, B.A. Hunter, High-temperature phases of SrRuO₃, *Physical Review B* **58**, 653 (1998).
- [24] R.J. Kennedy, R. Madden, P.A. Stampe, Effects of substrate temperature on the growth and properties of SrRuO₃ and CaRuO₃ thin films, *Journal of Physics D: Applied Physics* **34**, 1853 (2001).
- [25] J.C. Jiang, X.Q. Pan, Structural phase transitions in epitaxial SrRuO₃ thin films, *Philosophical Magazine Letters* **80**, 271 (2000).
- [26] K.J. Choi, S.H. Baek, H.W. Jang, L.J. Belenky, M. Lyubchenko, C.B. Eom, Phase-Transition Temperatures of Strained Single-Crystal SrRuO₃ Thin Films, *Advanced Materials* **22**, 759 (2010).

- [27] F. He, B.O. Wells, Z.-G. Ban, S.P. Alpay, S. Grenier, S.M. Shapiro, W. Si, A. Clark, X.X. Xi, Structural phase transition in epitaxial perovskite films, *Physical Review B* **70**, 235405 (2004).
- [28] A. Vailionis, W. Siemons, G. Koster, Room temperature epitaxial stabilization of a tetragonal phase in ARuO₃ (A=Ca and Sr) thin films, *Applied Physics Letters* **93**, 051909 (2008).
- [29] Q. Gan, R.A. Rao, C.B. Eom, L. Wu, F. Tsui, Lattice distortion and uniaxial magnetic anisotropy in single domain epitaxial (110) films of SrRuO₃, *Journal of Applied Physics* **85**, 5297 (1999).
- [30] M. Ziese, I. Vrejoiu, D. Hesse, Structural symmetry and magnetocrystalline anisotropy of SrRuO₃ films on SrTiO₃, *Physical Review B* **81**, 184418 (2010).
- [31] A.T. Zayak, X. Huang, J.B. Neaton, K.M. Rabe, Structural, electronic, and magnetic properties of SrRuO₃ under epitaxial strain, *Physical Review B* **74**, 094104 (2006).
- [32] J. Choi, C.B. Eom, G. Rijnders, H. Rogalla, D.H.A. Blank, Growth mode transition from layer by layer to step flow during the growth of heteroepitaxial SrRuO₃ on (001) SrTiO₃, *Applied Physics Letters* **79**, 1447 (2001).
- [33] G. Rijnders, D.H.A. Blank, J. Choi, C.B. Eom, Enhanced surface diffusion through termination conversion during epitaxial SrRuO₃ growth, *Applied Physics Letters* **84**, 505 (2004).
- [34] J.C. Jiang, W. Tian, X.Q. Pan, Q. Gan, C.B. Eom, Domain structure of epitaxial SrRuO₃ thin films on miscut (001) SrTiO₃ substrates, *Applied Physics Letters* **72**, 2963 (1998).
- [35] G. Herranz, F. Sánchez, J. Fontcuberta, M.V. García-Cuenca, C. Ferrater, M. Varela, T. Angelova, A. Cros, A. Cantarero, Domain structure of epitaxial SrRuO₃ thin films, *Physical Review B* **71**, 174411 (2005).
- [36] I.I. Mazin, D.J. Singh, Electronic structure and magnetism in Ru-based perovskites, *Physical Review B* **56**, 2556 (1997).
- [37] P.B. Allen, H. Berger, O. Chauvet, L. Forro, T. Jarlborg, A. Junod, B. Revaz, G. Santi, Transport properties, thermodynamic properties, and electronic structure of SrRuO₃, *Physical Review B* **53**, 4393 (1996).
- [38] J.M. Longo, P.M. Raccach, J.B. Goodenough, Magnetic Properties of SrRuO₃ and CaRuO₃, *Journal of Applied Physics* **39**, 1327 (1968).
- [39] A. Kanbayasi, Magnetic Properties of SrRuO₃ Single Crystal. II, *Journal of the Physical Society of Japan* **44**, 89 (1978).

- [40] M. Schultz, S. Levy, J.W. Reiner, L. Klein, Magnetic and transport properties of epitaxial films of SrRuO₃ in the ultrathin limit, *Physical Review B* **79**, 125444 (2009).
- [41] Q. Gan, R.A. Rao, C.B. Eom, J.L. Garrett, M. Lee, Direct measurement of strain effects on magnetic and electrical properties of epitaxial SrRuO₃ thin films, *Applied Physics Letters* **72**, 978 (1998).
- [42] B.W. Lee, C.U. Jung, M. Kawasaki, Y. Tokura, Tuning of magnetism in SrRuO₃ thin films on SrTiO₃(001) substrate by control of the twin and strain amount in the buffer layer, *Journal of Applied Physics* **104**, 103909 (2008).
- [43] X.W. Wang, X. Wang, Y.Q. Zhang, Y.L. Zhu, J. Wang, Z.D. Zhang, Magnetic anisotropy and metal-insulator transition in SrRuO₃ thin films at different growth temperatures, *Journal of Applied Physics* **107**, 113925 (2010).
- [44] A. Callaghan, C.W. Moeller, R. Ward, Magnetic Interactions in Ternary Ruthenium Oxides, *Inorganic Chemistry* **5**, 1572 (1966).
- [45] Y.J. Chang, C.H. Kim, S.-H. Park, Y.S. Kim, J. Yu, T.W. Noh, Fundamental Thickness Limit of Itinerant Ferromagnetic SrRuO₃ Thin Films, *Physical Review Letters* **103**, 057201 (2009).
- [46] Y. Gu, Y.-W. Wei, K. Xu, H. Zhang, F. Wang, F. Li, M.S. Saleem, C.-Z. Chang, J. Sun, C. Song, J. Feng, X. Zhong, W. Liu, Z. Zhang, J. Zhu, F. Pan, Interfacial oxygen-octahedral-tilting-driven electrically tunable topological Hall effect in ultrathin SrRuO₃ films, *Journal of Physics D: Applied Physics* **52**, 404001 (2019).
- [47] K. Dörr, Ferromagnetic manganites: spin-polarized conduction versus competing interactions, *Journal of Physics D: Applied Physics* **39**, R125 (2006).
- [48] Y. Tokura, Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu, Y. Moritomo, M. Kasai, Origins of colossal magnetoresistance in perovskite-type manganese oxides (invited), *Journal of Applied Physics* **79**, 5288 (1996).
- [49] G.H. Jonker, J.H. van Santen, Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure, *Physica* **16**, 337 (1950).
- [50] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura, Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in La_{1-x}Sr_xMnO₃, *Physical Review B* **51**, 14103 (1995).
- [51] C. Zener, Interaction between the *d*-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure, *Physical Review* **82**, 403 (1951).
- [52] P.G. Radaelli, G. Iannone, M. Marezio, H.Y. Hwang, S-W. Cheong, J.D. Jorgensen, D.N. Argyriou, Structural effects on the magnetic and transport properties of perovskite A_{1-x}A_xMnO₃ (*X* = 0.25, 0.30) *Physical Review B* **56**, 8265 (1997).

- [53] H.A. Jahn, E. Teller, Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States I-Orbital Degneracy, *Proceedings of the Royal Society A* **161**, 220 (1937).
- [54] J.-L. Maurice, F. Pailloux, A. Barthélémy, O. Durand, D. Imhoff, R. Lyonnet, A. Rocher, J.-P. Contour, Strain relaxation in the epitaxy of $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ grown by pulsed-laser deposition on $\text{SrTiO}_3(001)$, *Philosophical Magazine* **83**, 3201 (2003).
- [55] A. Vailionis, H. Boschker, W. Siemons, E.P. Houwman, D.H.A. Blank, G. Rijnders, G. Koster, Misfit strain accomodation in epitaxial ABO_3 perovskites: Lattice rotations and lattice modulations, *Physical Review B* **83**, 064101 (2011).
- [56] R. Herger, P.R. Willmott, C.M. Schlepütz, M. Björck, S.A. Pauli, D. Martoccia, B.D. Patterson, D. Kumah, R. Clarke, Y. Yacoby, M. Döbeli, Structure determination of monolayer-by-monolayer grown $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ thin films and the onset of magnetoresistance, *Physical Review B* **77**, 085401 (2008).
- [57] A. Vailionis, H. Boschker, Z. Liao, J.R.A. Smit, G. Rijnders, M.Huijben, G. Koster, Symmetry and lattice mismatch induced strain accomodation near and away from correlated perovskite interfaces, *Applied Physics Letters* **105**, 131906 (2014).
- [58] M. Ziese, Study of the micromagnetic structure of a $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ film, *Physica Status Solidi B* **243**, 1383 (2006).
- [59] M. Ziese, Magnetocrystalline anisotropy transition in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ films, *Physica Status Solidi B* **242**, R116 (2005).
- [60] B. Kim, D. Kwon, J.H. Song, Y. Hikita, B.G. Kim, H.Y. Hwang, Finite size effect and phase diagram of ultra-thin $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, *Solid State Communications* **150**, 598 (2010).
- [61] A. Miotello, R. Kelly, Laser-induced phase explosion: new physical problems when a condensed phase approaches the thermodynamic critical temperature, *Applied Physics A* **69**, S67 (1999).
- [62] H.M. Christen, G. Eres, Recent advances in pulsed-laser deposition of complex oxides, *Journal of Physics: Condensed Matter* **20**, 264005 (2008).
- [63] D.H. Chrisey, G.K. Hubler, Pulsed Laser Deposition of Thin Films, *Wiley* (1994).
- [64] O. Auciello, S. Athavale, O.E. Hankins, M. Sito, A.F. Schreiner, N. Biunno, Spectroscopic analysis of electronically excited species in XeCl excimer laser-induced plasmas from the ablated high-temperature superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, *Applied Physics Letters* **53**, 72 (1988).
- [65] D.H. Lowndes, D.B. Geohegan, A.A. Puretzy, D.P. Norton, C.M. Rouleau, Synthesis of Novel Thin-Film Materials by Pulsed Laser Deposition, *Science* **273**, 898 (1996).

-
- [66] M.N.R. Ashfold, F. Claeysens, G.M. Fuge, S.J. Henley, Pulsed laser ablation and deposition of thin films, *Chemical Society Reviews* **33**, 23 (2004).
- [67] B. Lewis, J. Anderson, Nucleation and Growth of Thin Films, *Academic Press* (1978).
- [68] J. Venables, Nucleation and growth of thin films: recent progress. *Vacuum* **33**, 701 (1983).
- [69] Z. Zhang, M.G. Lagally, Atomistic Processes in the Early Stages of Thin-Film Growth, *Science* **276**, 377 (1997).
- [70] J. Tersoff, A.W.D. Van der Gon, R.M. Tromp, Critical island size for layer-by-layer growth, *Physical Review Letters* **72**, 266 (1994).
- [71] G.J.H.M. Rijnders, G. Koster, D.H.A. Blank, H. Rogalla, In situ monitoring during pulsed laser deposition of complex oxides using reflection high energy electron diffraction under high oxygen pressure, *Applied Physics Letters* **70**, 1888 (1997).
- [72] S. Kikuchi, Diffraction of Cathode Rays by Mica, *Japanese Journal of Physics* **5**, 83 (1928).
- [73] G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber, Atomic Force Microscope, *Physical Review Letters* **56**, 930 (1986).
- [74] G. Binnig, C. Gerber, E. Stoll, T.R. Albrecht, C.F. Quate, Atomic Resolution with Atomic Force Microscope, *Europhysics Letters* **3**, 1281 (1987).
- [75] F.L. Leite, C.C. Bueno, A.L. Da Róz, E.C. Ziemath, O.N. Oliveira Jr, Theoretical Models for Surface Forces and Adhesion and Their Measurement Using Atomic Force Microscopy, *International Journal of Molecular Sciences* **13**, 12773 (2012).
- [76] K. Schröter, A. Petzold, T. Henze, T. Thurn-Albrecht, Quantitative Analysis of Scanning Force Microscopy Data Using Harmonic Models, *Macromolecules* **42**, 1114 (2009).
- [77] D. Nečas, P. Klapetek, Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis *Central European Journal of Physics* **10**, 181 (2012).
- [78] J. Als-Nielsen, D. McMorrow, Elements of Modern X-Ray Physics, *Wiley* (2001).
- [79] H. Kiessig, Interferenz von Röntgenstrahlen an dünnen Schichten, *Annalen der Physik* **10**, Heft 7, 51 (1931).
- [80] L.G. Parratt, Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays. *Physical Review* **95**, 359 (1954).
- [81] R. Gross, A. Marx, Festkörperphysik, 3. Auflage, *De Gruyter* (2018).

- [82] B.D. Josephson, Possible new effects in superconductive tunnelling, *Physics Letters* **1**, 251 (1962).
- [83] L.N. Cooper, Bound Electron Pairs in a Degenerate Fermi Gas, *Physical Review* **104**, 1189 (1956).
- [84] Quantum Design, MPMS SQUID VSM User's Manual (2010).
- [85] E.E. Fullerton, J.S. Jiang, M. Grimsditch, C.H. Sowers, S.D. Bader, Exchange-spring behavior in epitaxial hard/soft magnetic bilayers, *Physical Review B* **58**, 12193 (1998).
- [86] E.E. Fullerton, J.S. Jiang, S.D. Bader, Hard/soft magnetic heterostructures: model exchange-spring magnets, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **200**, 392 (1999).
- [87] O. Hellwig, J.B. Kortright, K. Takano, E.E. Fullerton, Switching behaviour of Fe-Pt/Ni-Fe exchange-spring films studied by resonant soft-x-ray magneto-optical Kerr effect, *Physical Review B* **62**, 11694 (2000).
- [88] S. Yan, J.A. Bernard, F. Xu, J.L. Weston, G. Zangari, Critical dimension of the transition from single switching to an exchange spring process in hard/soft exchange-coupled bilayers, *Physical Review B*, **64**, 184403 (2001).
- [89] D. Roy, C. Shivakumara, P.S.A. Kumar, Observation of the exchange spring behavior in hard-soft-ferrite nanocomposite, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **321**, L11 (2009).
- [90] K.P. Remya, D. Prabhu, S. Amirthapandian, C. Viswanathan, N. Ponpandian, Exchange spring magnetic behavior in BaFe₁₂O₁₉/Fe₃O₄ nanocomposites, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **406**, 233 (2016).
- [91] A.M. Kane, R.V. Chopdekar, A.T. N'Diaye, A. Scholl, E. Arenholz, A. Mehta, Y. Takamura, Decoupling exchange bias and coercivity enhancement in a perovskite oxide exchange spring bilayer, *Physical Review Materials* **3**, 014413 (2019).
- [92] X. Ke, L.J. Belenky, C.B. Eom, M.S. Rzchowski, Antiferromagnetic exchange-bias in epitaxial ferromagnetic La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃/SrRuO₃ bilayers, *Journal of Applied Physics* **97**, 10K115 (2005).
- [93] M. Ziese, I. Vrejoiu, E. Pippel, P. Esquinazi, C. Etz, J. Henk, A. Ernst, I.V. Maznichenko, W. Hergert, I. Mertig, Tailoring Magnetic Interlayer Coupling in La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/SrRuO₃ superlattices, *Physical Review Letters* **104**, 167203 (2010).
- [94] M. Ziese, I. Vrejoiu, D. Hesse, Inverted hysteresis and giant exchange bias in La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/SrRuO₃ superlattices, *Applied physics letters* **97**, 052504 (2010).

- [95] M. Ziese, E. Pippel, E. Nikulina, M. Arredondo, I. Vrejoiu, Exchange coupling and exchange bias in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3\text{-SrRuO}_3$ superlattices, *Nanotechnology* **22**, 254025 (2011).
- [96] M. Ziese, F. Bern, E. Pippel, D. Hesse, I. Vrejoiu, Stabilization of Ferromagnetic Order in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3\text{-SrRuO}_3$ Superlattices, *Nano Letters* **12**, 4276 (2012).
- [97] J.-H. Kim, I. Vrejoiu, Y. Khaydukov, T. Keller, J. Stahn, A. Rühm, D.K. Satapathy, V. Hinkov, B. Keimer, Competing interactions at the interface between ferromagnetic oxides revealed by spin-polarized neutron reflectometry, *Physical Review B* **86**, 180402 (2012).
- [98] X. Ke, L.J. Belenky, V. Lauter, H. Ambaye, C.W. Bark, C.B. Eom, M.S. Rzchowski, Spin Structure in an Interfacially Coupled Epitaxial Ferromagnetic Oxide Heterostructure, *Physical Review Letters* **110**, 237201 (2013).
- [99] A. Solignac, R. Guerrero, P. Gogol, T. Maroutian, F. Ott, L. Largeau, Ph. Lecoeur, M. Pannetier-Lecoeur, Dual Antiferromagnetic Coupling at $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3$ Interfaces, *Physical Review Letters* **109**, 027201 (2013).
- [100] M. Ziese, F. Bern, I. Vrejoiu, Exchange bias in manganite/ SrRuO_3 superlattices, *Journal of Applied Physics* **113**, 063911 (2013).
- [101] M. Ziese, F. Bern, A. Setzer, E. Pippel, D. Hesse, I. Vrejoiu, Existence of a magnetically ordered hole gas at the $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrRuO}_3$ interface, *The European Physical Journal B* **86**, 42 (2013).
- [102] A.F. Schäffer, L. Chotorlishvili, I.V. Maznichenko, A. Ernst, K. Dörr, I. Mertig, J. Berakdar, Element specific hysteresis of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3\text{-SrRuO}_3$ (LSMO-SRO) heterostructures, *APL Materials* **6**, 076103 (2018).
- [103] M.M. Koch, L. Bergmann, S. Agrestini, I. Maznichenko, I. Mertig, A. Herklotz, S. Das, D.A. Rata, K. Dörr, Thickness-Dependent Ru Exchange Spring at $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3\text{-SrRuO}_3$ interface, *Physica Status Solidi B* **257**, 1900616 (2020).
- [104] E.C. Stoner, E.P. Wohlfarth, A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **240**, 599–642 (1948).
- [105] K. Honda, Y. Shimizu, Change of Magnetic Susceptibility of Platinum, Copper and Silver caused by Cold-Working. *Nature* **132**, 565 (1933).
- [106] D.J. Singh, Electronic and magnetic properties of the 4d itinerant ferromagnet SrRuO_3 , *Journal of Applied Physics* **79**, 4818 (1996).
- [107] M. Huijben, L.W. Martin, Y.-H. Chu, M.B. Holcomb, P. Yu, G. Rijnders, D.H.A. Blank, R. Ramesh, Critical thickness and orbital ordering in ultrathin $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ films, *Physical Review B* **78**, 094413 (2008).

-
- [108] A. Zakharova, M. Caputo, E.B. Guedes, M. Radovic, F. Nolting, C. Piamonteze, Interplay between magnetism and interface-induced effects in ultrathin manganites, *Physical Review Materials* **5**, 124404 (2021).
- [109] A. Herklotz, M. Kataja, K. Nenkov, M.D. Biegalski, H.-M. Christen, C. Deneke, L. Schultz, K. Dörr, Magnetism of the tensile-strain-induced tetragonal state of SrRuO₃ films, *Physical Review B* **88**, 144412 (2013).
- [110] A.F. Marshall, L. Klein, J.S. Dodge, C.H. Ahn, J.W. Reiner, L. Mievilte, L. Antagonazza, A. Kapitulnik, T.H. Geballe, M.R. Beasley, Lorentz transmission electron microscope study of ferromagnetic domain walls in SrRuO₃: Statics, dynamics, and crystal structure correlation, *Journal of Applied Physics* **85**, 4131 (1999).
- [111] L. Wysocki, Tunable magnetic anisotropy and magnetotransport properties of epitaxial oxide ferromagnetic heterostructures, *Dissertationsschrift*, Universität zu Köln (2022).
- [112] D. Kan, R. Aso, R. Sato, M. Haruta, H. Kurata, Y. Shimakawa, Tuning magnetic anisotropy by interfacially engineering the oxygen coordination environment in a transition metal oxide, *Nature Materials* **15**, 432 (2016).
- [113] Z. Liao, M. Huijben, Z. Zhong, N. Gauquelin, S. Macke, R.J. Green, S. Van Aert, J. Verbeeck, G. Van Tendeloo, K. Held, G.A. Sawatzky, G. Koster, G. Rijnders, Controlled lateral anisotropy in correlated manganite heterostructures by interface-engineered oxygen octahedral coupling, *Nature Materials* **15**, 425 (2016).
- [114] M. Huijben, G. Koster, Z.L. Liao, G. Rijnders, Interface-engineered oxygen octahedral coupling in manganite heterostructures, *Applied Physics Reviews* **4**, 041103 (2017).

Abkürzungsverzeichnis

STO	- Strontiumtitanat (SrTiO_3)
SRO	- Strontiumruthenat (SrRuO_3)
LSMO	- Lanthan-Strontium-Manganat ($\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$)
LSCO	- Lanthan-Strontium-Cobaltat ($\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_3$)
PCMO	- Praseodym-Calzium-Manganat ($\text{Pr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{MnO}_3$)
EHZ	- pseudokubische Einheitszelle (<i>uc, unit cell</i>)
PLD	- Gepulste Laserdeposition (<i>pulsed laser deposition</i>)
RHEED	- Beugung hochenergetischer Elektronen bei Reflexion (<i>reflection high-energy electron diffraction</i>)
AFM	- Rasterkraftmikroskopie (<i>atomic force microscopy</i>)
MFM	- Magnetische Kraftmikroskopie (<i>magnetic force microscopy</i>)
SQUID	- Supraleitendes Quanteninterferometer (<i>superconducting quantum interference device</i>)
MOKE	- Magnetooptischer KERR-Effekt (<i>magneto-optic Kerr effect</i>)
XMCD	- Zirkularer Magnetischer Röntgendichroismus (<i>x-ray magnetic circular dichroism</i>)

Publikationsverzeichnis

- **M.M. Koch**, L. Bergmann, S. Agrestini, I. Maznichenko, I. Mertig, A. Herklotz, S. Das, D.A. Rata, K. Dörr, Thickness-Dependent Ru Exchange Spring at $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ - SrRuO_3 interface, *Physica Status Solidi B* **257**, 1900616 (2020).
- R. Roth, **M.M. Koch**, J. Schaab, M. Lilienblum, F. Syrowatka, T. Band, T. Thurn-Albrecht, K. Dörr, Aligning in-plane polarization multiplies piezoresponse in P(VDF-TrFE) films on graphite, *New Journal of Physics* **20**, 103044 (2018).
- A. Herklotz, K. Tippey, A. Huon, **M.M. Koch**, K. Dörr, F. Herklotz, BiInO_3 phases under asymmetric in-plane strain, *Journal of Materials Science* **56**, 8406 (2021).
- R. Roth, **M.M. Koch**, A.D. Rata, K. Dörr, Mechanical Nanoscale Polarization Control in Ferroelectric PVDF-TrFE Films, *Advanced Electronic Materials* **8**, 2101416 (2022).
- A. Herklotz, F.S. Rus, **M.M. Koch**, K.M. Grove, M.S. Bowen, D.P. Cann, K. Tippey, K. Dörr, Epitaxial Stabilization of Perovskite ATeO_3 Thin Films, *Coatings* **13**, 2055 (2023).

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Martin Michael Koch, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel „*Eigenschaften und Ursprung einer Spinfeder an $SrRuO_3$ - $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ -Grenzflächen*“ selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe verfasst, keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Ich erkläre außerdem, dass ich weder bereits vergebliche Promotionsversuche unternommen noch die vorliegende Dissertation in gegenwärtiger oder abweichender Form an einer anderen Fakultät vorgelegt habe.

Halle, 26. Oktober 2023

Martin Michael Koch

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich den Menschen danken, die es mir ermöglichten und dabei halfen, die vorliegende Arbeit anzufertigen.

Zuallererst möchte ich Frau Prof. Dr. Kathrin Dörr einen außerordentlichen Dank aussprechen. Sie verschaffte mir nicht nur ein sehr interessantes Arbeitsthema, sondern war mir stets eine Betreuerin, deren fachliche Diskussionen und Ratschläge wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ein besonderer Dank gilt auch Frau Dr. Diana Rata, die mit ihrer freundlichen und hilfsbereiten Art sowie ihrer Kompetenz das Labor und unser Büro zu einem Ort des frohen Schaffens werden ließ.

Ich danke außerdem allen weiteren Mitgliedern der Fachgruppe „Funktionale Oxidische Grenzflächen“ für die produktive Zusammenarbeit und die schönen Momente, auch abseits der Arbeit. Ich danke insbesondere Herrn Dr. Andreas Herklotz, Herrn Dr. Robert Roth und Herrn Dr. Tino Band für anregende Diskussionen, Ratschläge und Humor.

Auch Herrn Dr. Matthias Dreydoppel möchte ich danken, durch den Studium und Promotion an Freude gewannen.

Nicht zuletzt danke ich auch ganz herzlich meiner Familie und meiner Frau, die mich in schwierigen Zeiten ermutigten und mir durch ihre Geduld und unermüdliche Unterstützung stets halfen.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Martin Michael Koch
Staatsangehörigkeit: Deutsch

Bildungsweg

- 2018 - z.Z.: Promotion
Fachgruppe „Funktionale Oxidische Grenzflächen“
Betreuer: Prof. Dr. K. Dörr
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
- 2015 - 2018: Hochschulstudium (M.Sc.)
Fachrichtung Medizinische Physik
Masterarbeit: „Umbau und Einrichtung der Mikrofokusanlage für Röntgenstreuung in Reflexionsgeometrie an dünnen Filmen sowie erste Messungen an dünnen P[VDF-co-TrFE]-Filmen“, Betreuer: Prof. Dr. T. Thurn-Albrecht
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
- 2012 - 2015: Hochschulstudium (B.Sc.)
Fachrichtung Medizinische Physik
Bachelorarbeit: „Untersuchungen zur Kristallisation von ferroelektrischen P[VDF-co-TrFE] in dünnen Filmen; teilkristalline Struktur und Einfluss des Substrats“, Betreuer: Prof. Dr. T. Thurn-Albrecht
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
- 2004 - 2012: Abitur / Allgemeine Hochschulreife
Gymnasium St. Augustin zu Grimma
- 2000 - 2004: Grundschule Nerchau