

TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
MÜNCHEN



WALTHER - MEISSNER -
INSTITUT FÜR TIEF -
TEMPERATURFORSCHUNG



BAYERISCHE
AKADEMIE DER
WISSENSCHAFTEN

Magnetische Anisotropie in dünnen Schichten aus Magnetit

Diplomarbeit

von

Andreas Brandlmaier

Betreuer: Prof. Dr. Rudolf Gross

München, Oktober 2006

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Magnetit	5
2.1	Kristalline und magnetische Eigenschaften	6
2.2	Austauschmechanismen	7
2.3	Bandstruktur	9
2.4	Magnetische Anisotropie von Magnetit	11
2.5	Multiferroizität	13
3	Probenpräparation und Charakterisierung	15
3.1	Filmwachstum	15
3.1.1	PLD-System	16
3.1.2	RHEED	17
3.1.3	Substrate	18
3.1.4	Probenwachstum	19
3.2	Strukturelle Eigenschaften	22
3.2.1	Röntgendiffraktometrie	23
3.2.2	Röntgenreflektometrie	27
3.2.3	Ermittlung der Gitterkonstanten	28
3.2.4	Experimentelle Ergebnisse	30
3.3	Magnetische Eigenschaften	40
3.3.1	SQUID-Magnetometrie	41
3.3.2	Experimentelle Ergebnisse	42
4	Magnetische Anisotropie von Magnetit	49
4.1	Einführung	49
4.1.1	Methoden zur Untersuchung der magnetischen Anisotropie . . .	49
4.1.2	Paramagnetische Resonanz (ESR)	51

4.1.3	Ferromagnetische Resonanz (FMR)	51
4.2	Energieformulierung der FMR	52
4.2.1	Beiträge zur freien Energie	54
4.2.2	Die Oberfläche der freien Energie	58
4.2.3	Die totale freie Energiedichte	58
4.2.4	Die Bewegungsgleichungen der ferromagnetischen Resonanz . . .	59
4.2.5	Spezialfälle der Resonanzbedingung	60
4.3	Simulationen der FMR-Winkelabhängigkeit	64
4.4	Aufbau der FMR-Messapparatur	65
4.5	Linienform	68
4.6	Experimentelle Ergebnisse	69
4.6.1	Empfindlichkeitsgrenze für FMR-Messungen an Magnetit	70
4.6.2	Abhängigkeit von der Mikrowellenleistung	72
4.6.3	Magnetit auf MgO	75
4.6.4	Magnetit auf ZnO	88
4.6.5	Mikrostrukturierte Magnetitdrähte	92
5	Kontrolle der magnetischen Anisotropie	99
5.1	Experimenteller Aufbau	99
5.2	Experimentelle Durchführung	101
5.3	Experimentelle Ergebnisse	103
5.3.1	Diskussion der potentiellen Einflüsse auf die Linienposition . . .	104
5.3.2	Gegenüberstellung der verschiedenen Auswertungsverfahren . .	108
5.3.3	Reproduzierbarkeit des Piezo-Effekts	111
5.3.4	Winkelabhängigkeit des verspannungsinduzierten Effekts	112
5.4	Theoretische Beschreibung	117
5.4.1	Numerische Simulationen der experimentellen Daten	117
5.4.2	Abschätzung des Anisotropiefeldes durch Verspannung	124
6	Zusammenfassung und Ausblick	127
6.1	Probenpräparation und Charakterisierung	128
6.2	Magnetische Anisotropie von Magnetit	129
6.3	Kontrolle der magnetischen Anisotropie	130
6.4	Ausblick	131

Inhaltsverzeichnis	III
Anhang	137
A Elektrisch detektierte ferromagnetische Resonanz (EDFMR)	137
Literaturverzeichnis	143

Abbildungsverzeichnis

2.1	Kristallstruktur von Magnetit	6
2.2	Elektronenkonfiguration und erlaubter Hüpfprozess	8
2.3	Berechnete Bandstruktur von Magnetit	10
3.1	Schematische Darstellung der gepulsten Laserdeposition	16
3.2	Kristallstruktur der Substratmaterialsysteme	18
3.3	RHEED-Aufnahmen des Wachstums von Magnetit auf MgO	20
3.4	Schematische Darstellung des Röntgendiffraktometers	23
3.5	Beugung von Röntgenstrahlen an parallelen Gitterebenen	24
3.6	Zweidimensionaler Schnitt durch den reziproken Raum von MgO	25
3.7	Simulation des Röntgenspektrums der Materialsysteme Fe_3O_4 und MgO	31
3.8	Röntgenuntersuchung eines Magnetitfilms auf MgO	32
3.9	Mappings des reziproken Raums an verschiedenen Fe_3O_4 -Reflexen	35
3.10	2θ - θ -Scan eines Fe_3O_4 -Films auf ZnO mit Simulation	37
3.11	RSM der symmetrischen Reflexe Fe_3O_4 222 und ZnO 0002	38
3.12	ϕ -Scan des Fe_3O_4 400 und ZnO $10\bar{1}1$ Reflexes	39
3.13	Streuebenen von ZnO und Fe_3O_4	40
3.14	Kristallographische Beziehung des Fe_3O_4 (111) Films und ZnO (0001) Substrats	41
3.15	Gradiometer 2. Ordnung	42
3.16	Magnetisches Moment in Abhängigkeit des Magnetfeldes	43
3.17	Magnetisierung in Abhängigkeit des Magnetfeldes	45
3.18	Magnetisierung in Abhängigkeit des Magnetfeldes in-plane und out-of-plane	46
3.19	Remanente Magnetisierung von drei Proben verschiedener Dicke	47
4.1	Koordinatensystem	53
4.2	Schematische Darstellung eines Slender Ellipsoids	55

4.3	Oberflächen der freien Energie	58
4.4	Gleichgewichtswinkel der Magnetisierung	61
4.5	Schematische Darstellung der Transformationen	64
4.6	Simulationen winkelabhängiger FMR-Messungen von Magnetit	66
4.7	Schematischer Aufbau der FMR-Apparatur mit Modenbild des Resonators	67
4.8	Lorentzkurve der resonanten Mikrowellenabsorption und die entsprechende Ableitung	68
4.9	Normierte Intensität der Resonanzabsorption in Abhängigkeit des Probenvolumens	72
4.10	Leistungsabhängigkeit der konventionellen FMR	73
4.11	Magnetfeldabhängigkeit der Mikrowellenfrequenz	76
4.12	Winkelabhängige FMR-Messungen an der Probe MA12a	77
4.13	Untersuchung der Linienform der Probe MA12a	78
4.14	Resonanzfeld der Probe MA12a bei 300 K	79
4.15	Resonanzfeld der Probe MA12a bei 5 K	83
4.16	Resonanzfeld der Probe MA12a in Abhängigkeit der Orientierung	84
4.17	Resonanzfeld der Probe M18b bei 300 K	85
4.18	Resonanzfeld der Probe M18b bei 4,2 K	87
4.19	Resonanzfeld der Probe M18b in Abhängigkeit der Orientierung	88
4.20	Resonanzfeld der Probe M16a bei 300 K	89
4.21	Linienbreite der Probe M16a bei 300 K	90
4.22	Resonanzfeld der Probe M16a bei 5 K	91
4.23	Resonanzfeld der Probe M16a in Abhängigkeit der Orientierung	92
4.24	Strukturierte Magnetitdrähte	93
4.25	Definition der Koordinatensysteme in ip- bzw. oop-Konfiguration	94
4.26	Resonanzfeld der Probe MA12c in Abhängigkeit der Orientierung	95
4.27	Resonanzfeld der Probe MA12d in Abhängigkeit der Orientierung	95
4.28	Resonanzfeld der Probe MA12c in Abhängigkeit der Orientierung mit Simulation	97
4.29	Resonanzfeld der Probe MA12d in Abhängigkeit der Orientierung mit Simulation	97
5.1	Schematischer Aufbau der verwendeten Piezoaktoren	101
5.2	Verwendete Piezoaktoren mit aufgeklebter Probe	102

5.3	FMR-Spektren der Probe MA11c als Funktion der Spannung	103
5.4	FMR-Spektren normiert auf gleiche Amplitude	104
5.5	FMR-Spektren normiert auf gleiche Amplitude und verschoben auf der Feldachse	105
5.6	Intensität der Mikrowellenabsorption	106
5.7	Einfluss der Abstimmung auf die Resonanzposition	107
5.8	Fit einer Lorentzkurve an ein FMR-Spektrum	109
5.9	Vergleich der verschiedenen Auswerteverfahren	111
5.10	Resonanzposition und Längenänderung in Abhängigkeit der Spannung .	112
5.11	Resonanzfelder in Abhängigkeit der Orientierung	113
5.12	Änderung des Resonanzfeldes in Abhängigkeit der Spannung	114
5.13	Relative Änderung des Resonanzfeldes in Abhängigkeit der Orientierung	115
5.14	Resonanzfelder in Abhängigkeit der Orientierung für $U_{\text{Piezo}} = 0 \text{ V}$ und Simulation	118
5.15	Resonanzfelder in Abhängigkeit der Orientierung für $U_{\text{Piezo}} = -30 \text{ V}$, $+90 \text{ V}$ und Simulationen	120
5.16	Relative Änderung des Resonanzfeldes und Simulation	121
5.17	Anisotropiekonstanten in Abhängigkeit von der Spannung	122
A.1	Magnetwiderstand von Magnetit	138
A.2	Übereinstimmung von EDFMR und FMR	139
A.3	Widerstände von Fe_3O_4 und CrO_2 und Magnetwiderstand von CrO_2 . .	140
A.4	Intensität der EDFMR in Abhängigkeit der Mikrowellenleistung	141

Tabellenverzeichnis

3.1	Prozessparameter einiger Proben	22
3.2	Out-of-plane Gitterkonstanten c und Filmdicken	33
3.3	In-plane Gitterkonstanten a	34
3.4	2θ -Werte der Magnetitreflexe in c -Richtung c -Gitterkonstanten	36
3.5	Sättigungsmagnetisierung von Proben verschiedener Dicke	45
4.1	Übersicht der Anisotropieparameter	71
5.1	Anisotropiekonstanten in Abhängigkeit von der Spannung	122

Kapitel 1

Einleitung

Die konventionelle Elektronik basiert auf der elektrischen Ladung von Elektronen – der Elektronenspin als Freiheitsgrad wird hier nicht angewandt. Moderne technologische Entwicklungen stellen jedoch ständig wachsende Anforderungen an den Leistungsverbrauch, die Geschwindigkeit der Informationsverarbeitung und die Integrationsdichte. Neuartige, unter dem Oberbegriff Spintronik zusammengefasste Konzepte bedienen sich des Spinfreiheitsgrads und eröffnen dadurch neue Möglichkeiten.

Die Entwicklung konzeptionell neuer Bauelemente ist jedoch nur auf der Grundlage eines tiefen Verständnisses der physikalischen Mechanismen möglich. Die kontinuierliche Verbesserung der Dünnschichttechnologie ermöglicht es, die Physik von ferromagnetischen Schichten systematisch zu erforschen, und damit sowohl für die Grundlagenforschung wie die technologische Anwendung wichtige Erkenntnisse zu gewinnen.

Die Magnetisierung permanentmagnetischer Materialien zeigt bevorzugt in gewisse kristallographische Richtungen. Diese als magnetische Anisotropie bezeichnete Eigenschaft beruht darauf, dass der Betrag der freien Energie in verschiedenen Richtungen unterschiedlich ist. Aus technologischer Sicht ist die magnetische Anisotropie eine der wichtigsten Eigenschaften magnetischer Materialien. Abhängig vom Typ der Anwendung ist der Einsatz von Materialien mit hoher oder niedriger magnetischer Anisotropie erforderlich, z. B. in Permanentmagneten oder in Schreib-Lese-Köpfen von Festplatten. Daraus resultiert die Notwendigkeit, möglichst exakt einzelne Anisotropiebeiträge der Materialien zu charakterisieren, sowie Mechanismen, die eine Manipulation und schließlich eine den technologischen Anforderungen genügende Kontrolle der magnetischen Anisotropie erlauben, zu untersuchen.

Die magnetische Anisotropie als intrinsische Eigenschaft von permanentmagneti-

schem Volumenmaterial weist eine Abhängigkeit sowohl von der geometrischen Form des Materials, als auch von den induzierten Verspannungen auf. Dies ist eine ideale Grundlage für Modifikationen der magnetischen Anisotropie durch gitterangepasstes Wachstum von epitaktischen, also kristallographisch definierten Filmen auf Substraten. Die präzise magnetische und strukturelle Charakterisierung der Filme durch die im Verlauf dieser Arbeit beschriebenen Techniken erlaubt die Untersuchung der Anisotropie auf der Basis exakt definierter Schichteigenschaften. Auf dieser Grundlage kann durch die weiteren Freiheitsgrade, also z. B. durch die Wahl des Substrats und die dadurch im Film induzierte Verspannung oder durch lithographische Strukturierung, eine Manipulation der magnetischen Eigenschaften erfolgen.

Das Eisenoxid Magnetit (Fe_3O_4) ist für diese Zwecke hervorragend geeignet, da es als binäres System das Wachstum qualitativ hochwertiger Filme erlaubt. Die mit 858 K weit oberhalb der Raumtemperatur liegende Curie-Temperatur ist insbesondere in Hinsicht auf Anwendungen von Relevanz, da diese eine Existenz der permanentmagnetischen Eigenschaften in einem möglichst großen Temperaturbereich erfordern. Zudem ist Magnetit laut theoretischen Berechnungen ein Halbmetall, weist also am Fermi-niveau eine vollständige Spinpolarisation auf. Dadurch eröffnen sich in der Spintronik vielfache Einsatzmöglichkeiten. Weitere Anwendungsmöglichkeiten bieten die multiferroischen Eigenschaften von Magnetit: parallel zum Ferrimagnetismus weisen Magnetit-Volumenproben bei tiefen Temperaturen permanentelektrische Funktionalität auf.

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Kontrolle der magnetischen Anisotropie *in situ*, d. h. in einem Bauelement während der Funktion. Idealerweise sollte eine solche Kontrolle anhand von elektrischen Freiheitsgraden erfolgen, da die elektrische Ladung mit Elektronik gut manipulierbar ist. Unter Ausnützung der Verknüpfung von elektrischen und magnetischen Freiheitsgraden, bzw. anhand der Kette elektrisch \rightarrow Kristallverspannung \rightarrow magnetisch könnte eine solche Kontrolle möglich sein.

Ziel dieser Arbeit ist eine genaue Charakterisierung der magnetischen Anisotropie in dünnen Magnetitschichten. Die dafür notwendigen Untersuchungen wurden mit der Methode der ferromagnetischen Resonanz (FMR) durchgeführt. Diese erlaubt durch ihre hohe Empfindlichkeit durch entsprechende Messkonfigurationen eine exakte und vollständige Bestimmung der Anisotropieparameter dünner Schichten.

Nach einer Vorstellung des Materialsystems Magnetit in Kapitel 2 erfolgt in Kapi-

tel 3 eine Beschreibung des Filmwachstums dünner, epitaktischer Schichten und deren strukturelle und magnetische Charakterisierung. Die Untersuchung der magnetischen Anisotropie von Magnetitfilmen auf den Substraten MgO und ZnO ist in Kapitel 4 beschrieben. Hier werden sowohl Untersuchungen an dünnen Filmen als auch an mikrostrukturierten Drähten aus Magnetit, die zur Analyse der magnetischen Anisotropie in Abhängigkeit der geometrischen Form dienen, erläutert. Kapitel 5 behandelt ein grundlegendes Experiment zur Kontrolle der magnetischen Anisotropie, also einer Manipulation der Magnetisierung durch eine kontrollierbare und reproduzierbare Verspannungsinduzierung im Film. Eine Zusammenfassung dieser Arbeit beinhaltet Kapitel 6.

Kapitel 2

Magnetit

Das wohl als erstes magnetisches Material entdeckte Magnetit (Fe_3O_4) ist nach wie vor Gegenstand aktueller Forschung. Permanentmagnetische Materialien wie Magnetit weisen magnetisch leichte und harte Richtungen der Magnetisierung auf, d. h. die Energie, die zur Magnetisierung eines Kristalls benötigt wird, hängt von der Orientierung des externen Magnetfeldes relativ zu den kristallographischen Achsen ab. Diese als magnetische Anisotropie bezeichnete Eigenschaft [1] ist sowohl aus grundsätzlichem als auch technologischem Standpunkt von großem Interesse, da z. B. das Wachstum dünner Filme eine Manipulation der magnetischen Eigenschaften ermöglicht. Neben der magnetischen Anisotropie weist Magnetit weitere interessante Eigenschaften auf: eine hohe Sättigungsmagnetisierung und eine sehr hohe Curie-Temperatur. Weiterhin spaltet die Austauschwechselwirkung in permanentmagnetischen Materialien das Leitungsband in Bänder von Majoritäts- und Minoritätsladungsträgern auf, dies resultiert in einer Spinasymmetrie am Fermi-niveau. Magnetit wird in theoretischen Berechnungen halbmetallischer Charakter vorhergesagt, also eine vollständige Spinpolarisation am Fermi-niveau. Somit ist das Material prädestiniert für Anwendungen in der Spintronik [2]. Neben den permanentmagnetischen Eigenschaften besitzt Magnetit noch permanentelektrische Funktionalität, dies wird zusammengefasst als Multiferroizität bezeichnet. In diesem Kapitel werden diese herausragenden Charakteristika des Materials näher beschrieben.

2.1 Kristalline und magnetische Eigenschaften

Magnetit kristallisiert bei Raumtemperatur in der kubischen, inversen Spinellstruktur [3]. Die Sauerstoffatome bilden fcc-Gitter¹, während die Eisenatome interstitielle Positionen einnehmen. Die Einheitszelle (Abbildung 2.1) besteht aus 8 Sauerstoff-fcc-Untergittern und enthält 8 Formeleinheiten Magnetit, also 24 Eisen- und 32 Sauerstoffatome. Die chemische Formel von Magnetit lässt sich formal mit $[\text{Fe}^{3+}]_A[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_B\text{O}_4^{2-}$ bezeichnen, Eisen liegt also in zwei Valenzzuständen vor. Während in der normalen Spinellstruktur jede Valenz nur eine bestimmte Position im Gitter einnimmt, kommt es in der vorliegenden inversen Spinellstruktur zu Vermischungen: die Fe^{2+} -Ionen nehmen die von Sauerstoff oktaedrisch koordinierten B -Plätze ein, während sich die Fe^{3+} -Ionen zu gleichen Teilen auf die B -Plätze und die tetraedrisch koordinierten A -Plätze verteilen [3]. Die Gitterkonstante von Magnetit beträgt $a = b = c = 0,8396 \text{ nm}$ [4].

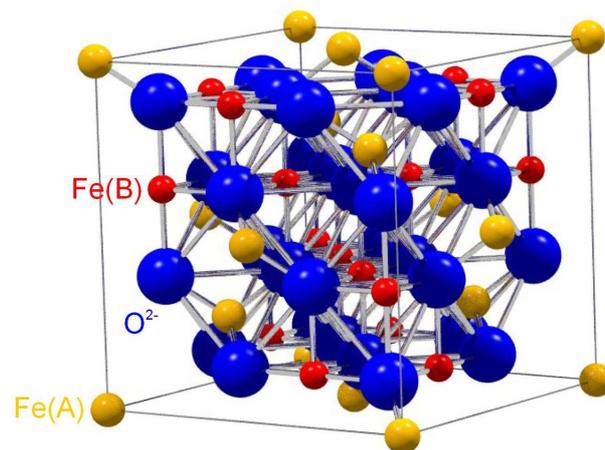


Abbildung 2.1: Kristallstruktur von Magnetit [5].

Die magnetischen Momente innerhalb der A - und B -Untergitter sind parallel ausgerichtet, also ferromagnetisch gekoppelt, während die magnetischen Momente der Atome auf den A -Plätzen antiparallel zu denen der B -Plätze angeordnet sind, zwischen den Gittern liegt somit antiferromagnetische Kopplung vor. Aus dieser Konfiguration resultiert eine Kompensation der magnetischen Momente der Fe^{3+} -Ionen. Magnetit stellt somit einen Ferrimagneten dar, dessen resultierendes magnetisches Moment von $4\mu_B$ pro Formeleinheit alleine durch die Fe^{2+} -Ionen verursacht wird [6]. Die hohe Curie-Temperatur T_C beträgt 858 K [7], darüber wird Magnetit paramagnetisch.

¹engl. face centered cubic

Bei Raumtemperatur ist Magnetit mit einer gegenüber Kupfer um 3 Größenordnungen kleineren Leitfähigkeit von $250 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ [8] ein mäßig guter Leiter. Bei Abkühlung unter eine Temperatur von ca. 121 K sinkt die Leitfähigkeit abrupt um 2 Größenordnungen ab [9]. Diese als Verwey-Übergang bezeichnete Eigenschaft stellt einen strukturellen Phasenübergang, der mit einem Metall-Isolator-Übergang verbunden ist, in eine Struktur niedrigerer Symmetrie dar. Der Übergang betrifft nicht nur die elektrischen Eigenschaften, sondern ist mit einer fundamentalen Änderung auch anderer grundlegender Eigenschaften wie Kristallstruktur, Magnetismus und spezifischer Wärme verbunden. Die ursprüngliche Annahme eines strukturellen Übergangs von kubischer zu orthorhombischer Symmetrie [8, 6, 10, 11] hat sich als falsch erwiesen, tatsächlich findet eine Transformation von kubischer zu monokliner Symmetrie statt, mit einer Verkipfung der c -Achse aus der [001]-Richtung um $0,23^\circ$ [12, 13].

2.2 Austauschmechanismen

Die physikalischen Ursachen des Magnetismus und der elektrischen Eigenschaften können in einem einfachen Modell durch das Auftreten zweier Austauschprozesse, dem sogenannten Super- und Doppelaustausch [14], dargelegt werden. Die beteiligten Eisenionen liegen in der Elektronenkonfiguration Fe^{2+} : $[\text{Ar}]3d^6$ und Fe^{3+} : $[\text{Ar}]3d^5$ vor (siehe Abbildung 2.2(a)). Die durch [Ar] gekennzeichneten tiefer liegenden, abgeschlossenen Schalen sind hinsichtlich der magnetischen Eigenschaften nicht von Relevanz. Gemäß den Hundschen Regeln besitzt Fe^{2+} den Spin $S = 2$ und Fe^{3+} den Spin $S = 5/2$.

Unter bestimmten Voraussetzungen können reale Hüpfprozesse von Elektronen, also tatsächlicher Ladungstransport, auftreten. Unter Beachtung der Erhaltung der Valenzzustände und der Erhaltung der Spinzustände kann nur ein erlaubter Hüpfprozess auftreten (Abbildung 2.2(b)): lediglich das $3d\downarrow$ -Elektron des Fe^{2+} -Ions kann zum Fe^{3+} -Ion hüpfen. Auch dieser Prozess ist nur unter der Voraussetzung möglich, dass der verbleibende Spin der beiden Ionen parallel ausgerichtet ist, da andernfalls die Hundsche Kopplung überwunden werden müsste. Eine mit derartigen Hüpfprozessen verbundene Delokalisierung der Elektronen resultiert in einer Energieabsenkung des Systems, aus diesem Grund bevorzugt das System eine ferromagnetische Kopplung der Spins der B -Plätze. Diese Austausch-Wechselwirkung wird Doppelaustausch genannt [14]. In diesem einfachen Modell lässt sich auch die Halbmetallizität erklären, da sich gemäß der Valenz- und Spinerhaltung nur Minoritätsladungsträger bewegen

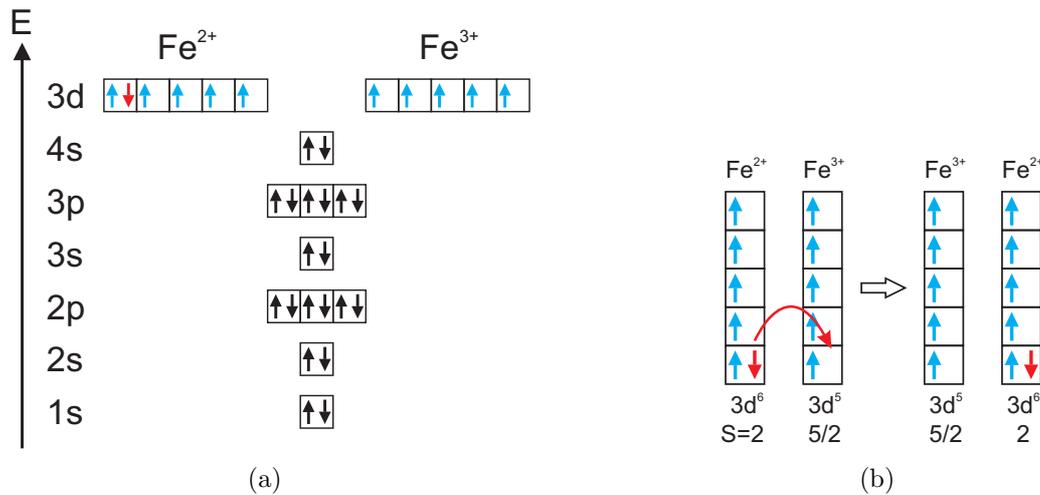


Abbildung 2.2: (a) Elektronenkonfiguration von Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen, (b) erlaubter Hüpfpromess.

können.

Ein derartiger realer Ladungsaustausch ist zwischen den tetraedrisch koordinierten Fe^{3+} -Ionen auf den A -Plätzen und den oktaedrisch koordinierten Fe^{3+} -Ionen auf den B -Plätzen nicht möglich. Auch hier stellt sich jedoch ein langreichweitiger Austauschprozess ein, dieser wird durch virtuelle Hüpfpromesse der Elektronen realisiert. Analog zum Doppelaustausch führen derartige Hüpfpromesse zu einer Delokalisierung des Elektronensystems und damit verbunden zu einer Absenkung der Gesamtenergie. Diese als Superaustausch bezeichnete Wechselwirkung führt zu einer antiferromagnetischen Spinordnung [14].

Das erste konsistente Modell, das eine Erklärung der zur damaligen Zeit vorliegenden experimentellen und theoretischen Untersuchungen erlaubte, wurde von Verwey formuliert [15]. Im Rahmen dieses Modells wurde die Hochtemperaturleitfähigkeit durch thermisch aktiviertes, schnelles Hüpfen von Elektronen zwischen den auf den B -Plätzen willkürlich verteilten Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen erklärt. Durch Abkühlen unter die Verwey-Temperatur wurde in Zusammenhang mit der Reduzierung der Kristallsymmetrie von kubischer zu orthorhombischer Struktur eine Ladungsordnung der Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen auf den B -Plätzen und damit eine starke Unterdrückung des Ladungstransports vorgeschlagen. Das Verwey-Modell wurde jedoch durch Experimente widerlegt [15]. In einem nachfolgenden Band-basierenden Modell [16] wurde

Bandleitfähigkeit als dominanter Mechanismus des Ladungstransports vorgeschlagen. Durch eine Formulierung in der Form eines Hubbard-artigen Hamiltonians

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{kin}} + \mathcal{H}_{\text{pot}} = -t \sum_{\langle i,j \rangle} (c_i^\dagger c_j + c_j^\dagger c_i) + U \sum_{\langle i,j \rangle} n_i n_j, \quad (2.1)$$

mit den Vernichtungs- (c) und Erzeugungsoperatoren (c^\dagger) bezogen auf die Minoritätsladungsträger, dem Teilchenzahloperator n , der Hüpfamplitude t und dem Coulomb-Potential U kann eine einfache Beschreibung der Hüpfprozesse erfolgen. Durch dieses Modell erfolgt eine Reduzierung auf einfaches sogenanntes Nearest-Neighbour-Hopping spinloser Teilchen mit den Indizes i, j über alle möglichen nächsten Nachbarn. Die beiden Terme des Hamiltonians beschreiben gegenläufige Bestrebungen des Systems. Bei hohen Temperaturen dominiert der kinetische Term, der durch eine Delokalisierung des Elektronensystems zu einer Energieabsenkung führt und damit die Ursache der Leitfähigkeit darstellt. Unterhalb des Verwey-Übergangs erfolgt eine zur Energieerniedrigung selbstkonsistente Ordnung der Elektronen, die dadurch ein periodisches Coulomb-Potential kreieren, das die Ordnung aufrechterhält. Aus dieser Ladungsordnung resultiert eine stark sinkende Leitfähigkeit.

Es folgte eine Vielzahl weiterer Modelle (siehe [15]). Trotz intensiver Forschung innerhalb der letzten 60 Jahre sind jedoch wesentliche den Verwey-Übergang betreffende Fragestellungen wie die Existenz und der Ursprung der Ladungsordnung [15, 9] immer noch ungeklärt.

2.3 Bandstruktur

Wie einleitend in diesem Kapitel bereits erwähnt, wurde für Magnetit durch Bandstrukturberechnungen Halbmetallizität vorhergesagt, also eine endliche Zustandsdichte der Spins der Minoritätsladungsträger (\downarrow -Spins) am Fermi-niveau bei einer Energielücke der Spins der Majoritätsladungsträger (\uparrow -Spins) an diesem Niveau.

Eine Analyse von derartigen Berechnungen muss jedoch berücksichtigen, dass diese Kalkulationen aufgrund der hohen erforderlichen Rechenleistungen immer auf vereinfachenden Annahmen basieren, wie z. B. der eines unendlich ausgedehnten Kristalls. Ein möglicher Einfluss von Oberflächen- und Grenzflächeneffekten auf die elektronische Struktur wird somit vernachlässigt.

Ab initio-Kalkulationen von Jeng et al. nach der auf der LSD-Funktionaltheorie² beruhenden LMTO-Methode³ unter Berücksichtigung skalar-relativistischer Terme [17] sind in Abbildung 2.3 dargestellt. Die obere Hälfte zeigt die Zustandsdichte des Spin- \uparrow -Bandes, die untere die Zustandsdichte des Spin- \downarrow -Bandes. *A* und *B* indizieren die dominanten Fe(*A*) und Fe(*B*) 3d-Bänder. Wie aus der Abbildung hervorgeht, ist nur

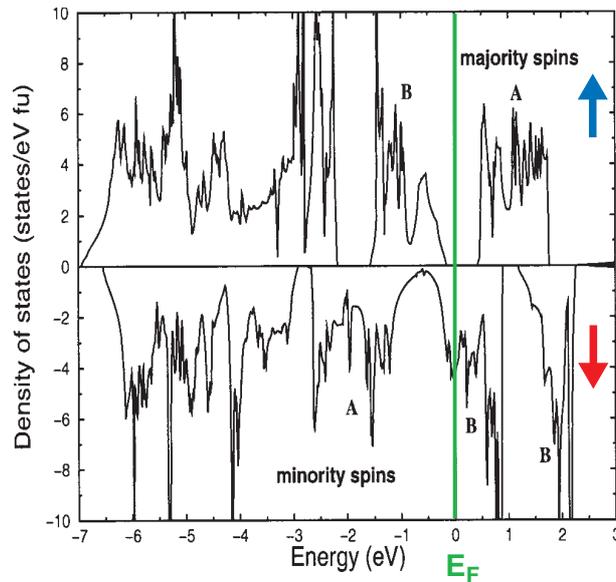


Abbildung 2.3: Berechnete Bandstruktur von Magnetit.

die Zustandsdichte der Minoritätsladungsträger an der Fermienergie E_F endlich, diejenige der Majoritätsladungsträger weist an dieser Energie eine Lücke auf. Daraus resultiert der halbmetallische Charakter von Magnetit, wobei die Leitfähigkeit nur auf dem partiell gefüllten Fe(*B*) 3d-Band der Minoritätsladungsträger basiert. Die Asymmetrie der Zustandsdichten von Spin- \uparrow und Spin- \downarrow resultiert aus der antiparallelen magnetischen Kopplung zwischen den *A*- und *B*-Plätzen der Fe-Atome, die zu einer isolierenden Bandlücke des Majoritätsspins von 0,54 eV am Fermi-niveau führt.

Weiterhin bemerkenswert sind von Jeng et al. durchgeführte Bandstrukturberechnungen auf der Grundlage von verspanntem Magnetit zur Modellierung der Einflüsse von uniaxialen Verspannungen bedingt durch Gitterfehlpassungen auf die elektronische Struktur und die magnetokristalline Anisotropie [17]. Der Einfluss von Verspannung bewirkt bedingt durch Bandverbreiterungen ein Schließen der Bandlücke des

²engl. Local-Spin-Density

³engl. Linear Muffin-Tin Orbital

Majoritätsspins, dies tritt sowohl im Fall isotrop tensiler als auch kompressiver Verspannung auf. Unter hohen Verspannungen (kompressiv: $\geq 1,3\%$, tensil: $\geq 2,1\%$) wird also ein Isolator-Metall-Übergang von halbmetallischem zu normalmetallischem Verhalten vorhergesagt. Die Berechnungen zeigen ferner sowohl eine monoton steigende Abhängigkeit der uniaxialen Anisotropiekonstanten als auch eine steigende Abhängigkeit der kubischen Anisotropiekonstanten (siehe Abschnitt 4.2.1) von kompressiver zu tensiler Verspannung.

Ein experimenteller Nachweis der Halbmetallizität von Magnetit wurde mittels UV-Photoemission an epitaktischen (111)-orientierten Magnetitfilmen durchgeführt. Die gemessene Spinpolarisation betrug bei Raumtemperatur am Fermi-niveau $-(80 \pm 5)\%$ [18]. Weiterhin stützt diese Untersuchung die bandartige Beschreibung der elektronischen Struktur von Magnetit, da für diese Art von Untersuchung die Spinpolarisation im ionischen Modell, also einer Beschreibung der Leitfähigkeit durch reines Elektronenhüpfen zwischen den Fe-Ionen, eine Obergrenze von $-66,6\%$ bei $T = 0\text{ K}$ nicht überschreiten kann [18].

2.4 Magnetische Anisotropie von Magnetit

Das magnetische Verhalten eines permanentmagnetischen Kristalls ist stark von der Orientierung des externen Magnetfeldes relativ zum Kristall abhängig. Allgemein wird die Präferenz der Magnetisierung, sich entlang gewisser kristallographischer Achsen auszurichten, als magnetische Anisotropie bezeichnet [19]. Diese aus energetischer Sicht bevorzugten Richtungen der Magnetisierungen werden als magnetisch leichte Richtungen bezeichnet. Magnetische Anisotropie beruht hauptsächlich auf zwei mikroskopischen Wechselwirkungen: der Dipol-Dipol-Wechselwirkung und der Spin-Bahn-Kopplung [1]. Die mikroskopischen Ursachen magnetischer Anisotropien sind jedoch für deren Beschreibung irrelevant, da eine zweckmäßige Formulierung unter Symmetriebetrachtungen erfolgen kann.

Die lokale Umgebung der magnetischen Momente verursacht die sogenannte Kristallanisotropie. Die kubische Kristallstruktur von Magnetit bei Raumtemperatur äußert sich für Volumenmaterial in magnetisch leichten, mittelschweren und harten Achsen entlang der kristallographischen $\langle 111 \rangle$ -, $\langle 110 \rangle$ - und $\langle 100 \rangle$ -Richtungen [20, 21]. Der mit der Abkühlung unter die Verwey-Temperatur verbundene strukturelle Phasenübergang von kubischer zu monokliner Symmetrie [12, 13] ist mit einem vielfach ver-

zwillten Zustand verbunden, da jede der kubischen $\langle 100 \rangle$ -Richtungen sich in die monokline c -Achse transformieren kann und für jede der möglichen c -Achsen zwei Möglichkeiten für die monoklinen a - und b -Achsen existieren. Daraus resultiert ein Zerfall des Kristalls in viele Kristallite, von denen jedes eine der sechs unterscheidbaren axialen Beziehungen aufweist [6]. Um einen monoklinen einphasigen Kristall zu erhalten, ist eine Abkühlung im Magnetfeld und die Ausübung von Druck nötig [12, 6, 21]. Das externe Magnetfeld in $[001]$ -Richtung (oder eine äquivalente $\langle 100 \rangle$ -Richtung) legt die magnetisch leichte monokline c -Achse (aus der kubischen $[001]$ -Richtung um $0,23^\circ$ gegen die monokline a -Achse gekippt) fest. Der während der Abkühlung zusätzlich ausgeübte Druck bricht die $[\mathbf{a}, \mathbf{b}]$ -Verzwillung und legt dadurch die magnetisch harte, monokline a -Achse (kubische $[110]$ -Richtung) und die magnetisch mittelschwere b -Achse (kubische $[\bar{1}10]$ -Richtung) fest.

Die magnetischen Eigenschaften dünner Filme können sich wesentlich von denen des Volumenmaterials unterscheiden. Die mit der Reduzierung einer geometrischen Dimension dünner Filme verbundene Symmetriebrechung führt aus energetischen Gründen zu einer Präferenz der Magnetisierung, sich in die Filmebene zu legen. Diese Bestrebung wird als Formanisotropie bezeichnet. Eine weitere Anisotropie dünner Filme stellt die sogenannte magnetoelastische Anisotropie dar. Die bedingt durch induzierte Verspannung im Film hervorgerufene uniaxiale Anisotropie kann im Extremfall die Gleichgewichtsorientierung der Magnetisierung entscheidend verändern, und damit zu einer magnetisch leichten Achse senkrecht zur Filmebene führen. Die Beeinflussung der Verspannung eines Films kann somit also eine Kontrolle der magnetischen Anisotropie ermöglichen. Eine derartige Verspannungsinduzierung ist z. B. während des Wachstumsprozesses durch epitaktisches, gitterangepasstes Wachstum auf Substraten mit Gitterfehlanpassung oder durch Ausübung von mechanischer Verspannung auf das Substrat [22, 23] möglich. Nach dem Wachstum kann eine Verspannung des Films durch Tempern unter Anwesenheit eines externen Magnetfeldes erfolgen [22]. Weiterhin kann eine Modifizierung der physikalischen Eigenschaften eines Materialsystems durch nachträgliche Applikation mechanischer Verspannung ausgeführt werden. Dies kann über elektrische Felder durch den sogenannten Piezowiderstands-Effekt [24] oder durch auf ferroelektrischen Substraten wie Bariumtitanat (BaTiO_3) gewachsenen Filmen realisiert werden.

2.5 Multiferroizität

Magnetit ist eines der seltenen Materialien, das neben ferromagnetischen auch ferroelektrische Eigenschaften besitzt. Durch Abkühlung unterhalb ~ 10 K tritt eine Transformation in eine ferroelektrische Phase ein. Wie jedoch bereits die geringe Anzahl der zu diesem Thema vorhandenen Veröffentlichungen [25, 26, 27, 28] zeigt, ist ein experimenteller Nachweis der ferroelektrischen Eigenschaft in Magnetit schwierig, bedingt durch sowohl das hohe Koerzitivfeld bei niedrigen Temperaturen als auch die hohe Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen [25]. Aus diesen Gründen ist bis dato eine exakte Bestimmung der ferroelektrischen Übergangstemperatur und des Betrags der spontanen elektrischen Polarisierung nicht erfolgt.

Die Beobachtung einer P - E -Hysteresekurve bei $T = 4,2$ K durch Kato et al. zeigte eine c -Achsen-Komponente der spontanen elektrischen Polarisierung von $1,5 \mu\text{Ccm}^{-2}$ [25]. Dieser Wert gibt jedoch lediglich einen unteren Grenzwert der spontanen Polarisierung an, da die P - E -Hysteresekurve nicht gesättigt war. In einer späteren Untersuchung erfolgte die Bestimmung der a -Achsen-Komponente der spontanen Polarisierung bei $T = 4,2$ K zu $4,8 \mu\text{Ccm}^{-2}$ [26], jedoch konnte auch in dieser Messung eine Sättigung nicht bestätigt werden. Aus diesen beiden Komponenten wurde der Betrag der Polarisierung zu $5,0 \mu\text{Ccm}^{-2}$ abgeschätzt [26]. Weitere Experimente durch Miyamoto et al. ergaben eine a -Achsen-Komponente der Polarisierung bei $T = 4,2$ K von $52 \mu\text{Ccm}^{-2}$ [27], also einen wesentlich höheren Wert als der durch Kato et al. bestimmte. Dieser Wert von $52 \mu\text{Ccm}^{-2}$ entspricht dem doppelten der spontanen Polarisierung von Bariumtitanat (BaTiO_3). Ein absoluter Wert der spontanen Polarisierung liegt jedoch, wie bereits erwähnt, unseres Wissen noch nicht vor. Weitere Untersuchungen zeigten eine Untergrenze der Übergangstemperatur, da ein Nachweis der Ferroelektrizität von Magnetit bei $T \approx 15$ K erbracht wurde [28].

Kapitel 3

Probenpräparation und Charakterisierung

In diesem Kapitel werden die experimentellen Techniken, die im Rahmen dieser Arbeit zur Anwendung kamen, und die daraus gewonnenen Ergebnisse diskutiert. Die zu untersuchenden dünnen Filme wurden mittels gepulster Laser-Deposition gewachsen, die Charakterisierung der Proben erfolgte in struktureller Hinsicht durch Röntgendiffraktometrie (XRD¹) und in magnetischer durch SQUID-Magnetometrie. Durch optische Lithographietechnik und Ionenstrahlätzen konnten die Proben gegebenenfalls strukturiert werden. Die mittels dieser Methoden gewonnenen Erkenntnisse bilden die Grundlage für die in den Kapiteln 4 und 5 diskutierte Untersuchung der magnetischen Anisotropie durch ferromagnetische Resonanz.

3.1 Filmwachstum

Die im Rahmen dieser Diplomarbeit untersuchten Filme wurden mittels gepulster Laser-Deposition (PLD²) hergestellt. Bei dieser Wachstumsmethode wird mit einem Laser Material von einem Target ablatiert und auf einem geeigneten Substrat epitaktisch abgeschieden [29]. Epitaxie bezeichnet hier geordnetes kristallines Wachstum einer Schicht auf einem Substrat. Der Film wächst hierbei in einer festen Beziehung zum Substrat auf, gekennzeichnet durch eine definierte strukturelle und azimutale Orientierung zueinander. Dies beinhaltet, vor allem in heteroepitaktischen Wachstumsprozessen, jedoch nicht zwangsläufig eine vollständige Übernahme der Gitterkonstanten

¹engl. X-Ray Diffraction

²engl. Pulsed Laser Deposition

des Substrats, also ein voll gitterangepasstes oder pseudomorphes Wachstum [30].

3.1.1 PLD-System

Die PLD-Wachstumschamber ist Teil einer Ultrahochvakuumanlage, deren einzelne Elemente an eine Hauptkammer angeflanscht sind. Das durch Vorbehandlung gereinigte Substrat wird mit Leitsilber auf einen Probenhalter aus Kanthal aufgeklebt und durch eine Probenschleuse in die UHV-Anlage eingebracht. Wie der schematischen Darstellung des PLD-Prozesses in Abbildung 3.1 zu entnehmen ist, trifft ein UV-Excimer-Laser mit einer Wellenlänge von $\lambda = 248 \text{ nm}$ fokussiert auf ein rotierendes Target. Dieses Target besteht aus dem abzuscheidenden Material, üblicherweise in stöchiometrischer und polykristalliner Form. Die durch den hochenergetischen Laserpuls an der Targetoberfläche deponierte Energie führt zu einem Aufbrechen der Bindungen des Targetmaterials und der Bildung einer sogenannten Plasma-Plume. Das ablatierte Material lagert sich dann auf dem über dem Target in einem Probenhalter montierten Substrat ab. Um die für ein epitaktisches Wachstum nötige Beweglichkeit der Atome

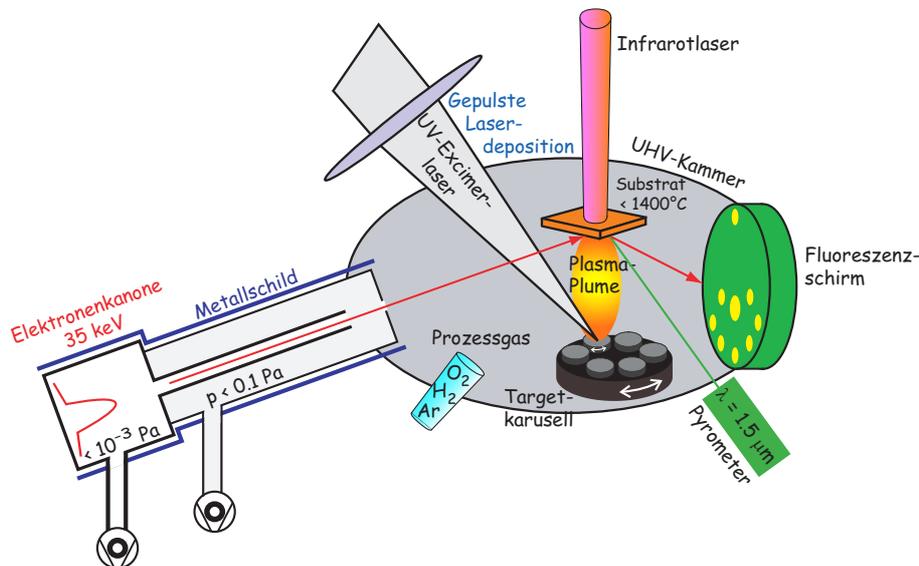


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der gepulsten Laserdeposition [31].

auf der Substratoberfläche zu gewährleisten, wird der Probenhalter von der Rückseite mit einem IR-Laser der Wellenlänge $\lambda = 940 \text{ nm}$ beheizt. Die Steuerung der Ausgangsleistung des IR-Lasers wird mittels eines Pyrometers geregelt, das, außerhalb

der Prozesskammer montiert, die Temperatur auf der Vorderseite des Probenhalters misst.

Das Filmwachstum wird durch die folgenden kritischen Parameter entscheidend beeinflusst: Pulsfrequenz des Lasers und dessen Energiedichte am Target, Gassorte und Druck der Hintergrundatmosphäre, Abstand zwischen Target und Substrat, und Substrattemperatur.

3.1.2 RHEED

Die Überwachung und Charakterisierung des Wachstumsprozesses ermöglicht ein in situ RHEED³-System. Elektronen treten aus dem Filament einer Elektronenkanone aus, werden beschleunigt und treffen unter kleinem Einfallswinkel auf das Substrat. An diesem werden sie gestreut und erzeugen schließlich auf einem Fluoreszenzschirm ein Beugungsbild, das per CCD-Kamera an einen Computer übertragen wird. Da die Elektronen durch den streifenden Einfall nur an den obersten Atomlagen gebeugt werden, kann mit dieser Methodik die zeitliche Entwicklung eines Beugungsbildes der Kristalloberflächenstruktur verfolgt werden.

Ziel des gitterangepassten, epitaktischen Wachstums ist das Lage für Lage-Wachstum (Frank van der Merwe-Wachstum [32]). Ein unmittelbarer Indikator dieses Wachstumsmodus sind Oszillationen in der zeitlichen Entwicklung der Intensität von Beugungsreflexen. Die Oberfläche einer fertig gewachsenen Monolage ist glatt und reflektiert den Elektronenstrahl maximal, wohingegen die Oberfläche einer halb gewachsenen Monolage von maximaler Rauigkeit ist und somit zu einem Minimum der Intensität des reflektierten Elektronenstrahls führt [33].

Das RHEED-Signal gibt nicht nur qualitative Informationen über den Wachstumsmodus, auch die Dicke der gewachsenen Schicht kann daraus ermittelt werden, da die Anzahl der RHEED-Oszillationen proportional zur Schichtdicke d_S ist [5]:

$$d_S = \frac{\Delta N_O}{\Delta t} \frac{N_L}{f_L} \frac{1}{F_S} c, \quad (3.1)$$

$\Delta N_O/\Delta t$ gibt die Anzahl der RHEED-Oszillationen pro Zeit an, N_L die Anzahl der Laserpulse, f_L die Pulsfrequenz des Lasers und c die Gitterkonstante in Wachstumsrichtung. Der Sub-Unit-Cell-Faktor F_S gibt die Anzahl der einzelnen Lagen beim Wachstumsprozess an, aus denen eine kristallographische Einheitszelle entsteht. Der

³engl. Reflection High Energy Electron Diffraction

Sub-Unit-Cell-Faktor F_S des Materialsystems Magnetit beträgt $F_S = 4$ [34], eine Einheitszelle besteht somit aus vier ladungsneutralen Schichten und führt zur Beobachtung von vier RHEED-Oszillationen.

Für eine detaillierte Beschreibung der Wachstumscharakterisierung mittels RHEED und der verschiedenen Schicht-Wachstumsmodi wird auf [33] verwiesen.

3.1.3 Substrate

Für diese Arbeit wurden einseitig polierte MgO- und ZnO-Einkristallsubstrate der Firma CrysTec (Kristallstrukturen siehe Abbildung 3.2) mit den Abmessungen $5 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$ verwendet. Im Folgenden werden die strukturellen Eigenschaften dieser Substratmaterialien kurz geschildert.

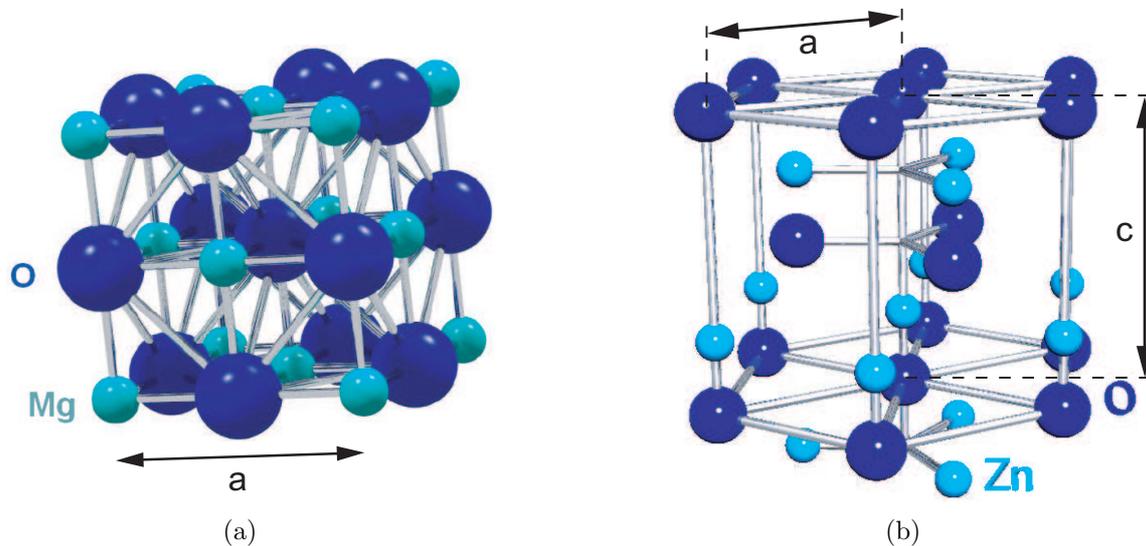


Abbildung 3.2: Kristallstruktur der Substratmaterialsysteme (a) MgO und (b) ZnO.

MgO

Abbildung 3.2(a) zeigt die fcc-Struktur der verwendeten (001)-orientierten MgO-Substrate. MgO kristallisiert in einer NaCl-Struktur mit einer zweiatomigen Basis. Das kubische MgO besitzt mit einer Gitterkonstanten von $a = 4,212 \text{ \AA}$ [35] ungefähr die Hälfte der Gitterkonstanten von Magnetit ($a = 8,396 \text{ \AA}$) und eignet sich somit sehr gut für epitaktisches, gitterangepasstes Aufwachsen von Fe_3O_4 . Ausgehend von einer

Übernahme der Kristallorientierung des MgO und der Überdeckung von vier MgO-Einheitszellen in der Ebene mit einer Magnetit-Einheitszelle (siehe Abschnitt 3.2.4) resultiert eine Gitterfehlانpassung von Magnetit auf MgO von nur $-0,33\%$ und somit eine tensile Verspannung des Films in der Ebene.

ZnO

Die hexagonale Kristallstruktur (Wurtzit) des verwendeten (0001)-orientierten ZnO ist in Abbildung 3.2(b) dargestellt. Die Gitterkonstanten betragen $a = 3,249 \text{ \AA}$ und $c = 5,204 \text{ \AA}$ [35]. ZnO stellt somit gegenüber Fe_3O_4 ein Materialsystem mit erheblichem strukturellem Unterschied und Gitterfehlانpassung dar.

3.1.4 Probenwachstum

Die Depositionsparameter wurden anfangs ausgehend von einer Dissertation gewählt, in der eine Wachstumsoptimierung von Magnetit auf MgO an dieser PLD-Anlage durchgeführt wurde [5]. Die Substrattemperatur betrug 300°C bei allen Wachstumsprozessen, als Prozessgas diente Argon. Das inerte Gas Ar reagiert weder mit dem Substrat noch mit dem aufzuwachsenden Material und dient hier zur Einstellung eines konstanten Drucks während des Prozesses und somit der Regelung der mittleren freien Weglänge der Teilchen in der Plasma-Plume. Bei den verwendeten Drücken ($2,8 \text{ mtorr} \leq p \leq 48 \text{ mtorr}$) liegt die mittlere freie Weglänge der ablatierten Teilchen im Bereich einiger cm, die Teilchen der Plume streuen an den Gasteilchen und werden leicht moderiert.

Der UV-Laser wurde vor der Deposition eingeschossen, bis sich die Laserenergie pro Puls auf einen konstanten Wert von $(450 \pm 5) \text{ mJ}$ reguliert hat. Die Position des Substrats über dem Target wurde bei Raumtemperatur so einjustiert, dass der Fluoreszenzschirm ein deutliches Bild des Hauptreflexes und der Beugungsreflexe höherer Ordnung auf dem ersten Laue-Kreis von MgO zeigte (Abbildung 3.3(a)). Das Pyrometer wurde auf den Probenträger nahe des Substrates gerichtet, da die Temperaturmessung auf den Emissionskoeffizienten von Kanthal geeicht worden ist [5].

Eine regelmäßige Vorbehandlung des Targets ist in Hinsicht auf reproduzierbar qualitativ hochwertige Filme von großer Bedeutung. Um die Gefahr eines anderen Wachstumsmodus als des Lage für Lage-Wachstums und die Entstehung von Dro-

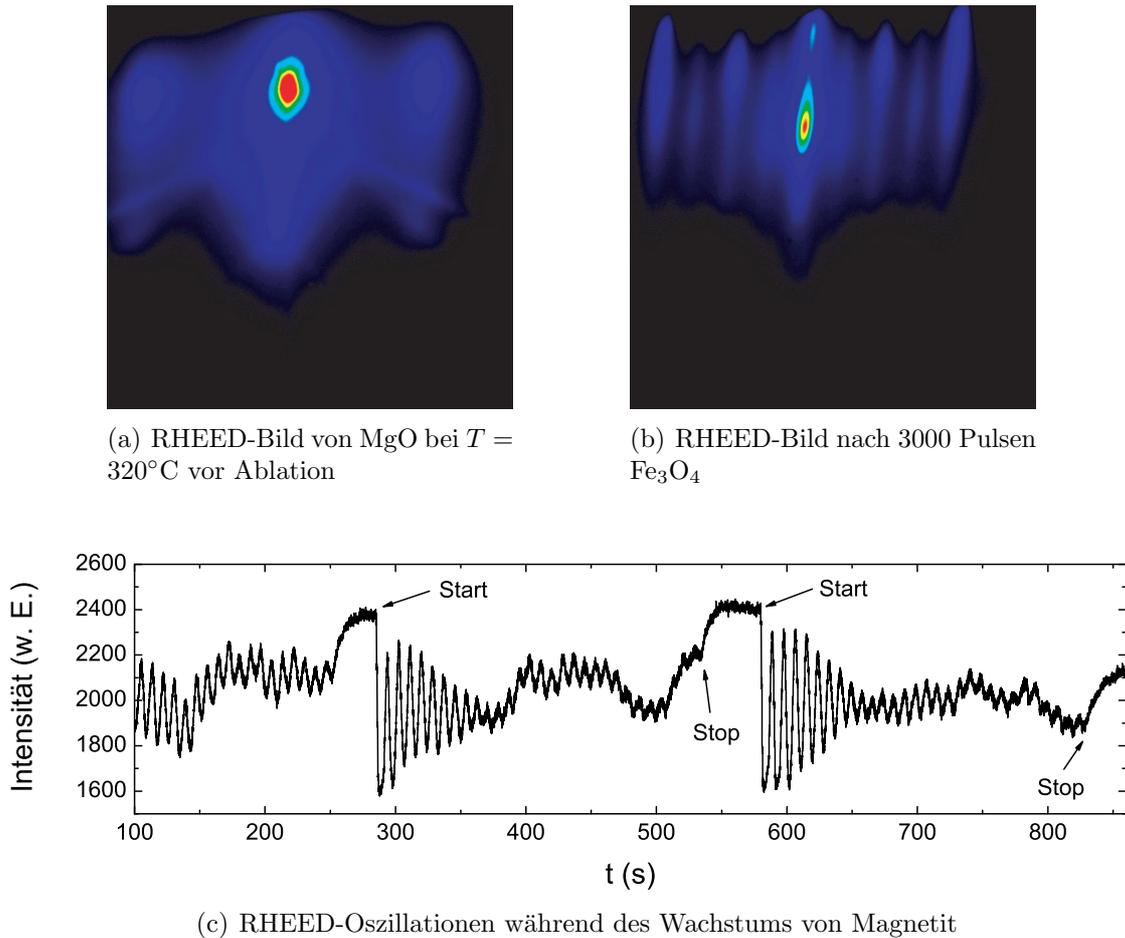


Abbildung 3.3: RHEED-Aufnahmen des Wachstums von Magnetit auf MgO.

plets⁴ möglichst zu minimieren, ist ein regelmäßiges Abschleifen der Targetoberfläche unerlässlich [33]. So wird sichergestellt, dass der Laser auf eine glatte Oberfläche und nicht auf durch vorausgegangene Ablation entstandene Kanten der Targetoberfläche schießt und so Bruchstücke ablöst. Des weiteren wird in der Literatur hinsichtlich PLD-Wachstum mit stöchiometrischem Magnetittarget von der Entstehung von Hämatit auf der Targetoberfläche nach vielfacher Laserablation berichtet, das durch Schleifen des Targets wieder entfernt werden muss [36]. Durch regelmäßige Reinigung des Laserfensters in der PLD-Kammer wird sichergestellt, dass die Energiedeposition des Lasers auf dem Target nicht zu klein wird, da auch eine verminderte Energie-

⁴Droplets sind kleine Partikel des sich auf der Substratoberfläche niederschlagenden Targetmaterials mit Durchmessern von einigen Mikrometern.

dichte Ursache von Droplets sein kann [5, 29]. Um verbleibende Verunreinigungen der Targetoberfläche zu entfernen, wurde das Target vor dem Filmwachstum mit einigen Hundert Laserpulsen auf mehreren Bahnen vorablatiert. Der Shutter zwischen Target und Substrat war dabei geschlossen.

Das Filmwachstum erfolgte für alle Proben mit einer Pulsfrequenz von 2 Hz. Die RHEED-Aufnahme in Abbildung 3.3(b) nach 3000 Pulsen zeigt zwischen den am Substrat beobachteten Beugungsreflexe neue Reflexe auf halber Distanz. Dies erklärt sich durch die in Relation zu MgO ungefähr doppelt so große Gitterkonstante von Fe_3O_4 , der im reziproken Raum eine Halbierung der Abstände entspricht. Die aus der Periode der RHEED-Oszillationen mit Gleichung (3.1) berechnete Schichtdicke bestimmt sich zu 31 nm, welche sehr gut mit der über Röntgenreflektometrie (siehe Abschnitt 3.2.2) bestimmten Schichtdicke von 32 nm übereinstimmt.

Nach dem Austausch der UV-Laserröhre im Laufe dieser Arbeit und der damit verbundenen Neujustage des Strahlengangs war Wachstum von Magnetit mit den konventionellen Parametern anfangs nur noch mit verminderter Qualität möglich. Die Konsequenzen waren keine bzw. nur wenig RHEED-Oszillationen, keine Oszillationen in der Reflektometrie (siehe Abschnitt 3.2.2), verbreiterte Rockingkurve (siehe Abschnitt 3.2.1) und Droplets. Im Laufe der erneuten Wachstumsoptimierung bei verschiedenen Parametern wurde neben dem bestehenden, mittlerweile relativ dünnen Target ein neues Target verwendet, das sich jedoch in einer Röntgenanalyse als nicht phasenrein erwies. Aufgrund des neu justierten Strahlengangs muss zur Einstellung eines scharfen Brennflecks das Targetkarussell höher gestellt werden. Der daraus resultierende verminderte Target-Substrat Abstand konnte als eine der Ursachen für die stark erhöhte Droplettdichte ausgemacht werden [37], da die Eindringtiefe des Substrats in die Plasma-Plume als weiterer kritischer Parameter in das Filmwachstum eingeht. Durch das Höherstellen des Substrats kann der alte Target-Substrat Abstand wiederhergestellt werden, jedoch ist in dieser Konfiguration ein Einsatz des RHEED-Systems nicht mehr möglich. Da das vordergründige Ziel dieser Arbeit in der Herstellung von Proben ausreichender Qualität für weitergehende Messungen bestand, konnte in der zur Verfügung stehenden Zeit der zeitaufwendige Prozess einer Wachstumsoptimierung nicht zu Ende geführt werden. Für anschließende Messungen wurden diejenigen Proben aus den Wachstumsversuchen verwendet, die hohe kristalline Qualität bei niedriger Droplettdichte aufwiesen.

Das Wachstum von Fe_3O_4 auf ZnO war in dieser Arbeit durch den Umbau nicht

betroffen, da die untersuchten Proben auf ZnO ausschließlich vor der Neujustage des Strahlengangs gewachsen wurden.

In Tabelle 3.1 sind die Wachstumsparameter der im weiteren Verlauf untersuchten Proben aufgeführt.

Probe	Substrat	Target	p [mtorr]	ρ_L [J/cm ²]	Pulszahl	Dicke [nm]
M16	ZnO	T6	2,8	$\approx 2,5$	2000	31
M18	MgO	T6	2,8	$\approx 2,5$	2000	39
M19	ZnO	T6	2,8	$\approx 2,5$	2000	31
M39	MgO	T6	2,8	2,5	2010	43
MA1	MgO	T6	2,8	$\approx 2,5$	2500	32
MA2	MgO	T6	2,8	$\approx 2,5$	2500	32
MA5	ZnO	T6	2,6	$\approx 2,5$	2000	30
MA10	MgO	T60	40	2,5	2500	21
MA11	MgO	T60	48	2,5	6000	44
MA12	MgO	T6	48	2,5	6000	38

Tabelle 3.1: Prozessparameter einiger Proben bei konstant gehaltener Temperatur $T = 320^\circ\text{C}$, Laserenergie $E = 450\text{ mJ}$, Pulsfrequenz $f = 2\text{ Hz}$. „T6“ bezeichnet das alte, „T60“ das neue Magnetittarget. p bezeichnet den Druck, ρ_L die Energiedichte. Vor dem Umbau der Anlage war die Energiedichte nicht exakt bekannt, daher sind die Werte mit $\approx 2,5$ angegeben. Aus Gründen der Vollständigkeit sind auch die mittels Reflektometrie (siehe Abschnitt 3.2.2) bestimmten Schichtdicken aufgenommen.

3.2 Strukturelle Eigenschaften

Die strukturelle Charakterisierung wurde an einem 4-Kreis-Diffraktometer D8-Discover der Firma Bruker AXS vorgenommen, dessen schematischer Aufbau aus Abbildung 3.4 hervorgeht. Die von der Röntgenröhre emittierte Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung wird mittels eines Göbel-Spiegels parallelisiert und durch einen 4-fach Ge-Monochromator auf die Cu-K $_{\alpha 1}$ -Linie mit Wellenlänge $\lambda = 0,154056\text{ nm}$ [38] reduziert. Schließlich trifft der Strahl auf die Probe, die um alle drei Raumrichtungen beweglich ist (Winkel ω , χ und ϕ), wobei ω den Winkel zwischen einfallendem Strahl und Probenteller bezeichnet. Letztendlich wird der durch die Probe gestreute Strahl von einem Detektor mit einer Winkelauflösung von ca. $0,001^\circ$ registriert, 2θ gibt den Winkel zwischen ein- und

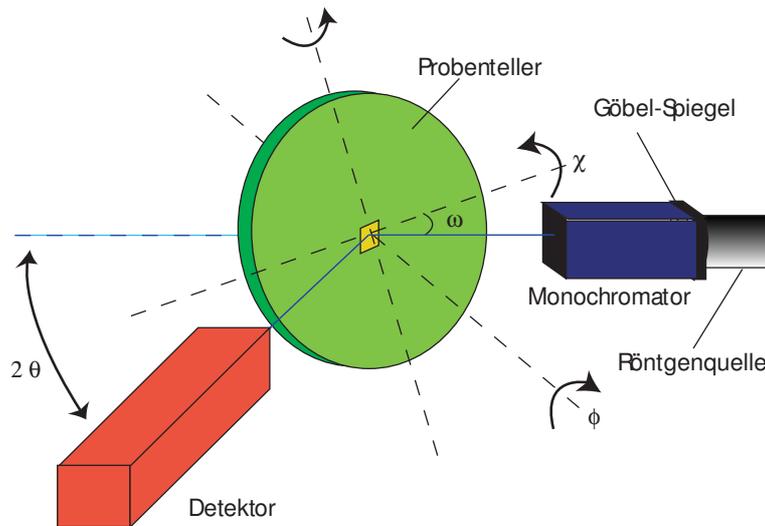


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Röntgendiffraktometers [31].

ausfallendem Strahl an.

3.2.1 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie (HRXRD⁵) stellt eine der Standardmethoden zur Charakterisierung der Kristallstruktur, Kristallorientierung, kristallinen Qualität, Phasenreinheit sowie der Ermittlung der Gitterkonstanten dar.

Geometrische Streutheorie

Die geometrische Streutheorie betrachtet die Interferenz parallel einfallender, monochromatischer Röntgenstrahlen, die an den Elektronenhüllen der aus Atomen gebildeten parallelen Ebenen eines Kristalls gebeugt werden. Im Allgemeinen streuen Atome unter beliebigem Winkel einfallende Röntgenstrahlen in alle Richtungen, einen Spezialfall stellt die Situation in Abbildung 3.5 dar: sowohl der einfallende Strahl \mathbf{k}_i als auch der ausfallende Strahl \mathbf{k}_f mit $k_i = k_f = 2\pi/\lambda$ schließen mit den streuenden Gitterebenen den Winkel θ ein. Falls der Gangunterschied Δs der gebeugten Strahlen ein ganzzahliges Vielfaches n der Wellenlänge λ beträgt, stellt sich konstruktive Interferenz ein:

$$2d_{h'k'l} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{Bragg-Bedingung}) . \quad (3.2)$$

⁵engl. High Resolution X-Ray Diffraction

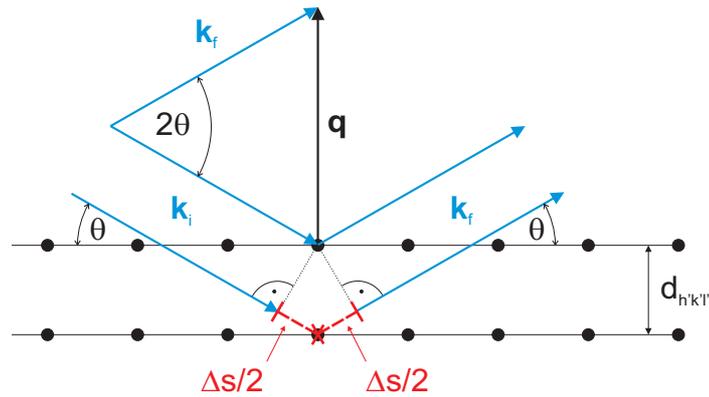


Abbildung 3.5: Beugung von Röntgenstrahlen an parallelen Gitterebenen.

$d_{h'k'l'}$ bezeichnet den Abstand der streuenden Netzebenen, die Millerschen Indizes h' , k' und l' indizieren diese. n gibt die Ordnung der Beugung an, wobei eine Beugung n -ter Ordnung an $(h'k'l')$ mit Gitterebenenabstand $d_{h'k'l'}$ immer als Beugung 1-ter Ordnung an $(hkl) = (nh' nk' nl')$ mit Gitterebenenabstand $d_{hkl} = d_{h'k'l'}/n$ betrachtet werden kann.

Die Bragg-Bedingung beschreibt die Beugung in Form einer skalaren Gleichung. Eine äquivalente Formulierung dieser Bedingung in vektorieller Form liefert die Laue-Bedingung

$$\mathbf{K}_{hkl} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i \quad (\text{Laue-Bedingung}) . \quad (3.3)$$

Ist der Streuvektor $\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$ gleich einem reziproken Gittervektor \mathbf{K}_{hkl} , ist die Bedingung für konstruktive Interferenz erfüllt.

Messmodi

Die verschiedenen Messmodi werden anhand des in Abbildung 3.6 gezeigten Schnittes durch den reziproken Raum von MgO erläutert. Unterhalb der $[010]$ -Achse ist der Realraum abgebildet, eingezeichnet sind hier die Netzebenen des 024 Reflexes⁶. Oberhalb der $[010]$ -Achse ist der zugehörige reziproke Raum dargestellt. Ein Gitterpunkt im reziproken Raum, definiert durch den Vektor \mathbf{K}_{hkl} , repräsentiert eine unendliche Serie von parallelen Gitterebenen (hkl) im Realraum. Bedeutend für das Verständnis ist hierbei die Tatsache, dass ein Vektor \mathbf{K}_{hkl} mit den Koordinaten h, k, l vom Ursprung

⁶Hiermit wird eine Beugung an den (024) Ebenen bezeichnet. Nach Konvention bedeuten die Miller-Indizes einer Streuebene hkl ohne Klammern einen an der Ebene (hkl) gebeugten Strahl.

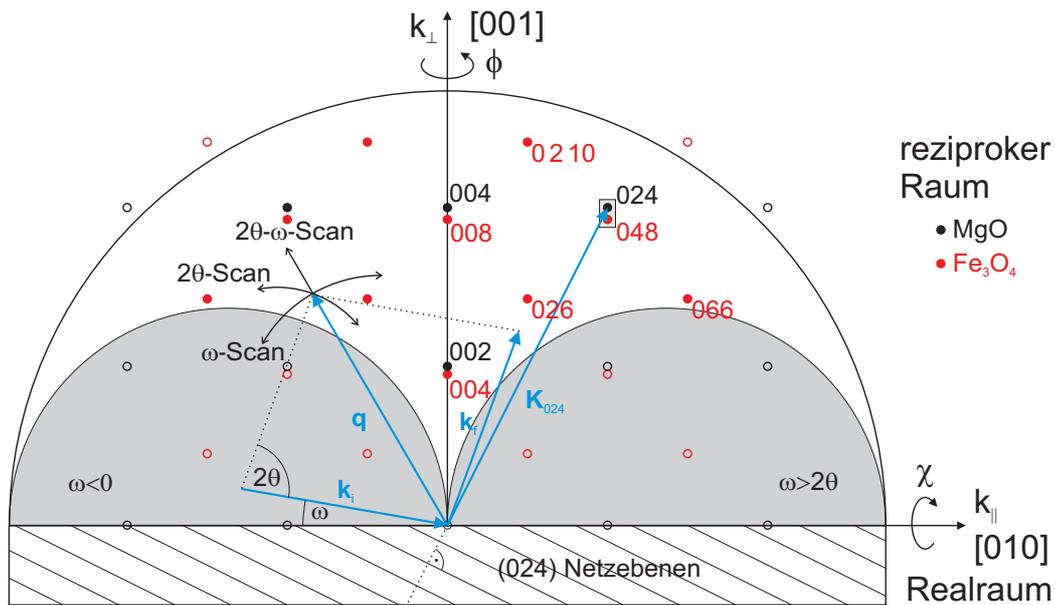


Abbildung 3.6: Zweidimensionaler Schnitt durch den reziproken Raum von MgO mit den durch Vollkreise dargestellten erreichbaren Reflexen.

zu einem beliebigen Punkt im reziproken Raum senkrecht zur Ebene im Realraum mit den Millerindizes (hkl) steht [38].

Der zugängliche reziproke Raum ist durch mehrere Bedingungen beschränkt. Aus der Ewaldkonstruktion ergibt sich durch einfache geometrische Überlegungen eine Begrenzung im reziproken Raum mit Radius $2 \cdot \frac{2\pi}{\lambda}$ durch den maximalen Streuwinkel, dargestellt durch den großen Halbkreis. Zudem ergibt sich eine Beschränkung durch den Röntgenstrahl, symbolisiert durch die grauen Halbkreise, da sich sowohl der einfallende ($\omega > 0$) als auch der ausfallende ($2\theta > \omega$) Strahl oberhalb der Probenoberfläche befinden müssen. Unter Berücksichtigung der Auslöschung nicht erlaubter Reflexe sind insgesamt also nur die Reflexe erreichbar, die in der Abbildung 3.6 durch Vollkreise dargestellt sind.

Im Folgenden werden nun die verschiedene Messmodi aufgelistet, mit deren Hilfe der reziproken Raum abgetastet werden kann:

2θ -Scan Der 2θ -Winkel wird bei konstantem Winkel ω verändert. Dieser Scan wird zur Justage des Nullpunktes des 2θ -Kreises verwendet.

ω -Scan Bei diesem auch als Rockingkurve bezeichneten Scan wird der ω -Winkel bei

konstantem 2θ -Winkel verändert. Der Streuvektor \mathbf{q} bewegt sich im reziproken Raum mit konstantem Betrag auf einer Kreisbahn um den Ursprung. Aus der Halbwertsbreite einer Rockingkurve lassen sich Rückschlüsse über die kristalline Qualität der Probe ziehen: besteht die Probe aus zueinander leicht verschieden orientierten Kristalliten, ist bei festem 2θ -Wert die Bragg-Bedingung für die einzelnen Kristallite bei unterschiedlichen Werten von ω erfüllt. Dies resultiert in einer Verbreiterung der Rockingkurve, die somit ein Maß für die Mosaizität einer Probe darstellt.

2θ - ω -Scan Der 2θ -Winkel wird gegenüber dem ω -Winkel mit doppelter Winkelgeschwindigkeit bewegt. Der Streuvektor \mathbf{q} bewegt sich im reziproken Raum mit veränderlichem Betrag in radialer Richtung. Mithilfe eines 2θ - ω -Scans kann die out-of-plane Gitterkonstante bestimmt werden, der Streuvektor bewegt sich in $[001]$ -Richtung und trifft dabei auf $00l$ Reflexe („symmetrische“ Reflexe) mit⁷ $\omega = \theta$. Ein Scan dieser Art wird im Folgenden als 2θ - θ -Scan bezeichnet.

Eine Fläche im reziproken Raum kann mit Hilfe von Mappings abgetastet werden. Aus Mappings an asymmetrischen Reflexen⁸ lassen sich in-plane Gitterkonstanten berechnen und somit erlauben sie direkte (Reciprocal Space Map) bzw. indirekte Rückschlüsse (2θ - χ -Map) über die Verspannung des Films.

Reciprocal Space Map (RSM) Ein RSM liefert durch eine Kombination aus ω - und 2θ - ω -Scan ein direktes Abbild des reziproken Raums. Der Vorteil eines RSM liegt in der unmittelbaren Ablesbarkeit des Grades der Verspannung (voll verspannt, teilverspannt oder voll relaxiert) des Films. Der Nachteil eines RSM besteht, bedingt durch die Nichterreichbarkeit der Reflexe innerhalb der grauen Halbkreise in Abbildung 3.6 und der Berücksichtigung des Verbots bestimmter Reflexe aufgrund der vorliegenden Kristallstruktur, in der eingeschränkten Auswahl potentieller asymmetrischer Reflexe.

Bei der Aufnahme des RSM eines Filmreflexes wird auf den zugehörigen Substratreflex kalibriert. Die offsets des ϕ - und χ -Winkels werden durch eine iterative Kalibrierung bestimmt. Abschließend wird der offset des Winkels ω durch eine Rockingkurve ermittelt.

⁷Dies stellt lediglich den Idealfall dar, üblicherweise muss in der Messung noch ein Offset, bedingt durch z. B. Fehlschliff, berücksichtigt werden.

⁸Reflexe, die eine in-plane Komponente enthalten

2θ - χ -Map Ein 2θ - χ -Map besteht aus der Durchführung von 2θ - θ -Scans bei veränderlichem χ -Winkel. Im Falle des Wachstums eines Materials auf ein Substrat werden äquivalente Ebenen in Film und Substrat, die unverspannt parallel zueinander liegen, im gitterangepassten Wachstum nicht mehr parallel liegen und daher die Bragg-Bedingung bei unterschiedlichen χ -Winkeln erfüllen. Der große Vorteil eines 2θ - χ -Maps besteht in der im Vergleich zu einem RSM größeren Auswahl an erreichbaren Reflexen. Da in diesem Verfahren der χ -Winkel beliebig verändert werden kann, sind nun auch die Reflexe in den beiden grauen Halbkreisen in Abbildung 3.6 zugänglich. Allerdings kann die Verspannung des Films mithilfe eines 2θ - χ -Maps nur indirekt über die daraus errechnete in-plane Gitterkonstante bestimmt werden. Eine direkte Ersichtlichkeit aus dem Mapping ist hier nicht gegeben. Weiterhin liefert ein derartiges Mapping auch kein zu einem RSM äquivalentes Abbild des reziproken Raums: wie aus den Winkeldefinitionen in Abbildung 3.4 ersichtlich ist, wird durch ein Mapping, das aus der Variation des χ -Winkels besteht, eine zu einem RSM senkrechte Ebene⁹ dargestellt. Zudem besteht ein 2θ - χ -Map aus einzelnen radialen 2θ - ω -Scans, ein maßstabsgetreues Mapping eines zweidimensionalen, rechteckigen Ausschnitts ist also nicht möglich. Das Resultat gibt eine Verzerrung des reziproken Raums wider, da das Mapping in der Form χ -Winkel über 2θ -Winkel als Rechteck dargestellt wird.

Bei der Aufnahme eines 2θ - χ -Maps wird der zugehörige Reflex des Substrats durch entsprechende Wahl des 2θ - und χ -Winkels angefahren, durch einen ϕ -Scan wird der ϕ -Winkel des Substratreflexes bestimmt. Abschließend wird analog zum RSM der offset des Winkels ω durch eine Rockingkurve ermittelt.

3.2.2 Röntgenreflektometrie

Die Röntgenreflektometrie stellt eine Methode zur Bestimmung der Filmdicke und Grenzflächenrauigkeit dar, es findet eine Messung der Intensität der reflektierten Röntgenstrahlung im Bereich des kritischen Winkels der Totalreflexion statt. Im Unterschied zur Messung der Beugung in der Diffraktometrie trifft die Röntgenstrahlung unter einem sehr kleinen Winkel auf die Probe, so dass sie an der Filmoberfläche und an der Grenzfläche zwischen Film und Substrat reflektiert wird und interferiert. Ein Gangunterschied eines ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge λ führt zu Maxima in

⁹Diese beiden orthogonalen Ebenen sind bei kubischen Kristallsystemen jedoch äquivalent.

der Reflektivität. Ein einkristallines Wachstum des Films ist hierbei nicht zwingend notwendig, da die unter kleinem Winkel einfallende Röntgenstrahlung lediglich auf Dichteunterschiede der einzelnen Lagen sensitiv ist. Anhand der Periode der Oszillationen des Interferenzmusters lässt sich die Filmdicke berechnen, der exponentielle Abfall des Reflektometriesignals ermöglicht Rückschlüsse über die Rauigkeit der Film- und Substratoberfläche.

3.2.3 Ermittlung der Gitterkonstanten

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten ist die Durchführung eines 2θ - θ -Scans und eines Mappings an einem asymmetrischen Reflex notwendig. Aus dem 2θ - θ -Scan erfolgt eine Ermittlung der out-of-plane Gitterkonstanten c . Da eine direkte Messung der in-plane Gitterkonstanten a und b nicht möglich ist, werden diese mit Hilfe des Mappings bestimmt. Um eine möglichst hohe Genauigkeit der Gitterkonstanten zu gewährleisten, wird bei deren Bestimmung das Nelson-Riley-Verfahren angewandt.

Nelson-Riley-Verfahren

Die Bestimmung der Gitterkonstanten stellt ein sehr indirektes Verfahren dar, da aus dem gemessenen Glanzwinkel θ unter Benutzung der Bragg-Bedingung der Streuebenenabstand d bestimmt wird, der schließlich eine Berechnung der Gitterkonstanten unter Berücksichtigung einer bestimmten Symmetrie ermöglicht. Da in die Bragg-Bedingung allerdings nicht die Messgröße θ , sondern $\sin \theta$ eingeht, hängt die Genauigkeit der Gitterkonstanten von der Genauigkeit der abgeleiteten Größe $\sin \theta$ ab. Der Wert von $\sin \theta$ ändert sich sehr langsam in der Umgebung von $\theta = 90^\circ$, aus diesem Grund kann ein sehr exakter Wert von $\sin \theta$ durch eine Messung von θ bei $\theta \approx 90^\circ$ bestimmt werden.

Die Werte der Gitterkonstanten, die für die verschiedenen Reflexe des Diffraktogramms berechnet werden, sind daher um so genauer, je näher der entsprechende Reflex bei $2\theta = 180^\circ$ liegt. Der tatsächliche Wert der Gitterkonstanten wird folglich durch eine Extrapolation der gemessenen Werte auf $2\theta = 180^\circ$ ermittelt.

Bei der Verwendung eines Diffraktometers zur Bestimmung des Gitterebenenabstands d ergeben sich verschiedene systematische Fehler in d , die jeweils durch verschiedene Extrapolationen korrigiert werden können, da $\Delta d/d$ für unterschiedliche systematische Fehler mit unterschiedlichen Winkelabhängigkeiten variiert. Durch die

Nelson-Riley Funktion

$$f(\theta) = \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \quad (3.4)$$

werden zwei systematische Fehler berücksichtigt: Versatz der Probe von der Diffraktometer-Achse und vertikale Divergenz des einfallenden Röntgenstrahls [38]. Der systematische Fehler bedingt durch die Divergenz des einfallenden Strahls ist an der im Institut zur Verfügung stehenden Röntgenröhre nicht von Relevanz, da der eingesetzte Göbel-Spiegel eine Parallelität des einfallenden Strahls gewährleistet. Somit wird durch das Nelson-Riley-Verfahren der erste geschilderte Fehler als Hauptfehlerquelle korrigiert.

Berechnung der out-of-plane und in-plane Gitterkonstanten

Mit der Bragg-Bedingung (Gleichung (3.2)) und den Gleichungen der Gitterebenenabstände für ein kubisches Kristallsystem

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{c^2} \quad (3.5)$$

bzw. tetragonales Kristallsystem

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.6)$$

lassen sich sowohl die Gitterkonstante c aus einem 2θ - θ -Scan als auch die Gitterkonstante a aus einem 2θ - χ -Map bestimmen.

Aus einem RSM lassen sich die Gitterkonstanten anhand des Streuvektors \mathbf{q} , der in eine Komponente parallel (q_{\parallel}) und senkrecht (q_{\perp}) zur Probenoberfläche zerlegt werden kann, ermitteln. In der Darstellung eines RSM wird konventionell die Achsenbeschriftung geräteunabhängig angegeben. Hierzu wird der große Halbkreis im reziproken Raum auf eins normiert, also q_{\parallel} und q_{\perp} in Einheiten von $\frac{4\pi}{\lambda}$ in „reciprocal lattice units“ (rlu) angegeben ($q_{\parallel}[\text{rlu}] = q_{\parallel}/\frac{4\pi}{\lambda}$ und $q_{\perp}[\text{rlu}] = q_{\perp}/\frac{4\pi}{\lambda}$). Die Gitterkonstanten c und a berechnen sich nach folgender Relation [39]:

$$a = \frac{1}{q_{\parallel}[\text{rlu}]} \cdot \frac{\lambda}{2} \cdot h, \quad c = \frac{1}{q_{\perp}[\text{rlu}]} \cdot \frac{\lambda}{2} \cdot l. \quad (3.7)$$

3.2.4 Experimentelle Ergebnisse

Im Folgenden wird eine strukturelle Charakterisierung der im Laufe dieser Diplomarbeit untersuchten Fe_3O_4 -Filme vorgenommen, getrennt nach den beiden Substratmaterialien MgO und ZnO.

Fe_3O_4 auf MgO(001)

(001)-orientiertes MgO stellt das in dieser Diplomarbeit am meisten verwendete Substrat dar. Dieses bietet sehr gute Voraussetzungen für kohärent verspanntes Wachstum von Magnetit, da die Gitterfehlpassung lediglich $-0,33\%$ beträgt. Auf der Basis eines Modells [40], das die induzierte Verspannung aufgrund Gitterfehlpassung einbezieht, lässt sich eine kritische Schichtdicke berechnen, oberhalb derer pseudomorphes Wachstum nicht mehr möglich ist und der Film zu relaxieren beginnt. Diese kritische Schichtdicke beträgt für das Wachstum von Fe_3O_4 auf MgO ca. 60 nm [4].

Eine Simulation des Röntgenspektrums der Materialsysteme Fe_3O_4 und MgO (Abbildung 3.7) mit dem Programm PowderCell zeigt die symmetrischen und asymmetrischen Röntgenreflexe in einem Winkelbereich $10^\circ \leq 2\theta \leq 150^\circ$, für die sich in einem 2θ - θ -Scan bzw. Mapping sowohl Film- als auch Substratreflexe aufzeichnen lassen. Diese Simulation ist insbesondere weiter unten in diesem Abschnitt bei der Auswahl einem Mapping zugänglicher, asymmetrischer Reflexe von Bedeutung.

Abbildung 3.8(a) zeigt einen 2θ - θ -Scan eines Fe_3O_4 -Films auf MgO. Da die Magnetit-Filme epitaktisch, also mit gleicher c -Achsen-Kristallorientierung auf die verwendeten (001)-orientierten MgO-Substrate aufwachsen, zeigt der Scan ausschließlich 00 l Reflexe. Der 2θ -Wert des Fe_3O_4 004 Reflexes liegt so dicht am 2θ -Wert des Substratreflexes, dass der Reflex nur aus der im linken Inset gezeigten Ausschnittsvergrößerung gut sichtbar wird. Ferner zeigten die im Rahmen dieser Diplomarbeit untersuchten Filme keine Fremdphasen, die hergestellten Filme weisen also im Rahmen der Messgenauigkeit chemische Phasenreinheit auf. Ein weiteres Merkmal der kristallinen Qualität der Filme zeigt die im rechten Inset enthaltene Rockingkurve mit einer Halbwertsbreite FWHM des 004 Magnetitreflexes von nur $0,04^\circ$.

Die Reflektometriemessung dieses Films beinhaltet Abbildung 3.8(b). Aus dieser lässt sich mit Hilfe eines Programms¹⁰ durch den Fit einer Simulationskurve an die Messkurve eine Schichtdicke von 38 nm ermitteln. Hierbei wird die Schichtdicke und die Oberflächenrauigkeit sowohl des Films als auch des Substrats als Parameter

¹⁰Leptos von Bruker AXS

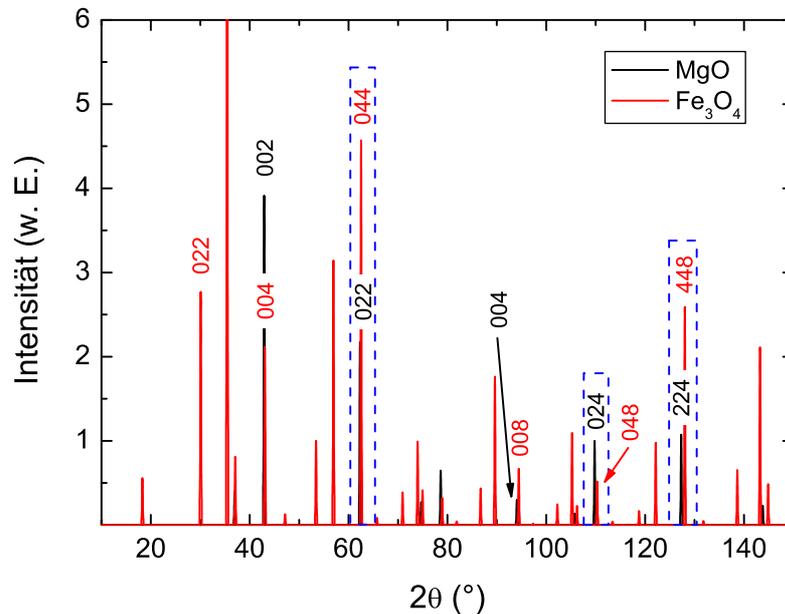
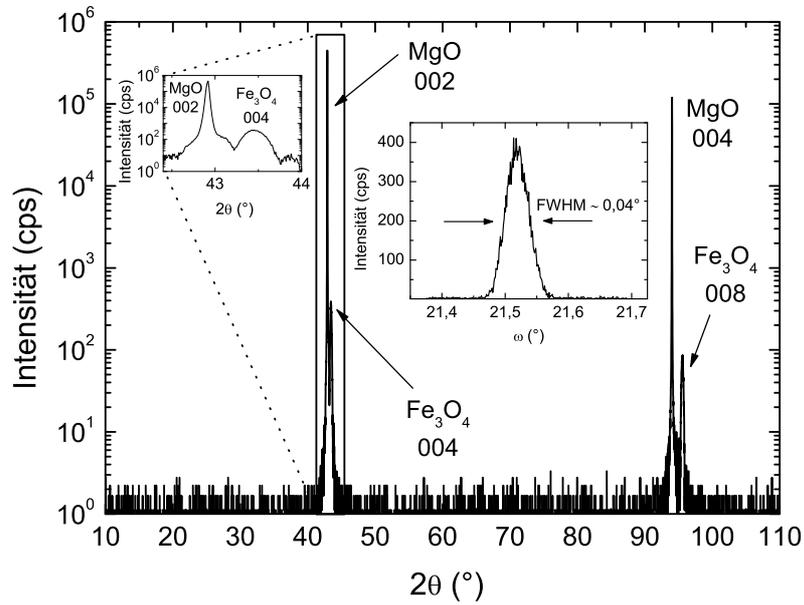


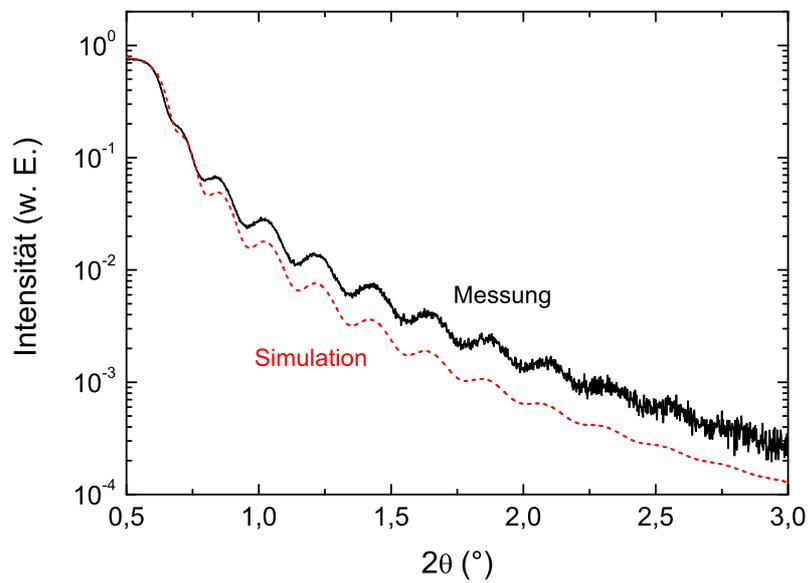
Abbildung 3.7: Simulation des Röntgenspektrums der Materialsysteme Fe_3O_4 und MgO mit dem Programm PowderCell. Die einem Mapping zugänglichen asymmetrischen Reflex-Kombinationen von Film und Substrat sind blau umrandet.

verwendet. Um im Bereich physikalisch sinnvoller Parameter zu bleiben, ist der Minimalwert der der Simulation zugrunde gelegten Randbedingungen der Rauigkeit auf 0,1 nm festgelegt. Die Oberflächenrauigkeit der Magnetitfilme ist extrem gering, für die mittlere Rauigkeit des Films würde gemäß der Simulation ein Wert kleiner als 0,1 nm folgen. Da der Simulation eine Unterschreitung des Minimalwertes nicht möglich ist, liegt die Simulationskurve unterhalb der Messkurve.

In Tabelle 3.2 sind mit der Nelson-Riley-Methode berechnete c -Gitterkonstanten der Filme aus den ebenfalls tabellierten 2θ -Werten angegeben. Der Fehler der extrapolierten Gitterkonstanten wird durch zwei Hauptbeiträge vergrößert: es existieren lediglich zwei Fe_3O_4 -Reflexe im 2θ - θ -Scan, ferner liegen diese beiden Reflexe bei relativ kleinen Winkeln ($2\theta \approx 43^\circ$ und $2\theta \approx 95^\circ$). Wie jedoch aus den für die beiden Substratreflexe berechneten c -Gitterkonstanten für MgO ersichtlich wird, liefert das Verfahren aufgrund der exakten Übereinstimmung der Werte für c_{MgO} mit dem Literaturwert sehr gering fehlerbehaftete Resultate. Die Notwendigkeit der Nelson-Riley-Methode soll am Beispiel der Probe M18 verdeutlicht werden: Die Gitterkonstanten aus den



(a) 2θ - θ -Scan mit der im rechten Inset gezeigten Rockingkurve des 004 Magnetitreflexes



(b) Reflektometriemessung und zugehörige Simulationskurve

Abbildung 3.8: Röntgenuntersuchung eines 38 nm dicken Fe_3O_4 -Films auf MgO (Probe MA12).

einzelnen Filmreflexen ergeben sich zu $c_{004} = 8,377 \text{ \AA}$ und $c_{008} = 8,368 \text{ \AA}$ und weisen damit eine Differenz von $\Delta c = 0,009 \text{ \AA}$ auf. Da die c -Gitterkonstante zur Berechnung der in-plane Gitterkonstanten aus einem 2θ - χ -Map herangezogen wird, ist aufgrund der Fehlerfortpflanzung ein möglichst genauer Wert von großer Relevanz. Die negativen Werte der relativen Abweichungen der Gitterkonstanten vom Volumenmaterial $\frac{\Delta c}{c} = \frac{c_{\text{Film}} - c_{\text{Vol}}}{c_{\text{Vol}}}$ in out-of-plane Richtung liefern eine erste Evidenz für kompressive Verspannung des Films in c -Richtung. Da hierfür auch stöchiometrische Abweichungen $\text{Fe}_3\text{O}_{4\pm\delta}$ verantwortlich sein könnten, ist zur endgültigen Klärung der Verspannung die Berechnung der in-plane Gitterkonstanten zwingend erforderlich. Aus Gründen einer vollständigen Charakterisierung sind in Tabelle 3.2 ebenfalls die zu den Proben gehörigen Filmdicken verzeichnet.

Probe	$2\theta(004) [^\circ]$	$2\theta(008) [^\circ]$	$c_{\text{Fe}_3\text{O}_4} [\text{\AA}]$	$\frac{\Delta c}{c} [\%]$	$c_{\text{MgO}} [\text{\AA}]$	Dicke [nm]
M18	43,16	94,86	8,364	-0,38	4,212	39
MA1	43,13	94,81	8,367	-0,35	4,212	32
MA10	43,35	95,53	8,317	-0,94	4,212	21
MA11	43,54	95,79	8,305	-1,1	4,212	44
MA12	43,45	95,57	8,320	-1,0	4,212	38

Tabelle 3.2: Mit dem Nelson-Riley-Verfahren berechnete out-of-plane Gitterkonstanten c einzelner Proben mit zugehörigen Filmdicken.

An asymmetrischen, einem Mapping zugänglichen Reflexen weist die Simulation aus Abbildung 3.7 drei mögliche Reflex-Kombinationen von Film und Substrat auf: Fe_3O_4 448/MgO 224 (Abbildung 3.9(a)), Fe_3O_4 048/MgO 024 und Fe_3O_4 044/MgO 022 (Abbildung 3.9(b)). Alle drei Kombinationen können mittels eines 2θ - χ -Maps aufgenommen werden. Im Rahmen eines 2θ - χ -Maps an Fe_3O_4 044/MgO 022 ist der Fe_3O_4 022 Reflex (Abbildung 3.9(c)) von Bedeutung: dieser besitzt zwar keinen zugehörigen Substratreflex, auf den kalibriert werden könnte, jedoch sind seine Streuebenen parallel zu denen des Fe_3O_4 044 Reflexes. Aus diesem Grund kann die Kalibrierung auf den Substratreflex eines Mappings an Fe_3O_4 044/MgO 022 mit einer Veränderung des zu mappenden 2θ -Bereichs übernommen werden. Aus diesen beiden Magnetitreflexen mit parallelen Streuebenen kann somit mit Hilfe des Nelson-Riley-Verfahrens die Genauigkeit der berechneten in-plane Gitterkonstante erhöht werden. Da der Fe_3O_4 022 Reflex jedoch sehr intensitätsschwach ist, konnte er aufgrund von technischen Problemen mit der Röntgenanlage im Laufe dieser Arbeit nicht im Detail

untersucht werden. Zur Aufnahme eines Reciprocal Space Maps steht der Fe_3O_4 048 Reflex zur Verfügung (Abbildung 3.9(d)). Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, kann die exakte Position des sich nur schwach vom Untergrund abhebenden Filmreflexes nicht mit großer Genauigkeit abgelesen werden. Somit wirkt sich der große Vorteil eines RSM, die exakte, unmittelbare Ablesbarkeit der Verspannung des Films, nur bei möglichem Betrieb der Röntgenröhre mit voller Intensität aus. Dennoch liefert das RSM eine relativ genaue Aussage über die Verspannung, wie aus dem in den Graphen durch eine vertikale Linie eingezeichneten Wert für $q_{\parallel}[\text{rlu}]$ von relaxiertem Magnetit hervorgeht. Des weiteren sind im Gegensatz zum 2θ - χ -Map die Gitterkonstanten mit aus einem RSM entnommenen Werten für q_{\perp} und q_{\parallel} gemäß den Gleichungen aus (3.7) unabhängig voneinander berechenbar, d. h. hier pflanzen sich keine Fehler aus vorhergehenden Berechnungen fort. Somit wäre es ratsam, in zukünftigen Röntgenuntersuchungen RSMs anzufertigen, und falls möglich aus den vielen sich ergebenden Nachteilen auf 2θ - χ -Maps zu verzichten.

In Tabelle 3.3 sind die 2θ -Werte der jeweiligen Reflexe aus 2θ - χ -Maps und die damit bestimmten in-plane Gitterkonstanten a der Filme aufgeführt. Weiterhin ist die relative in-plane Verspannung $\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\text{strain}} = \frac{a_{\text{Film}} - a_{\text{Vol}}}{a_{\text{Vol}}}$ angegeben, die für alle Proben im Rahmen der Genauigkeit denselben Wert aufweist. Aus zusätzlicher Betrachtung der Fehlanpassung des Films an das Substrat, also der relativen Abweichungen von einer vollständigen Verspannung $\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\text{mis}} = \frac{a_{\text{Film}} - 2a_{\text{Substrat}}}{2a_{\text{Substrat}}}$, ist ersichtlich, dass alle Magnetitfilme in der Substratebene tetragonal kohärent verspannt sind, wobei eine Fe_3O_4 -Einheitszelle in der Ebene auf vier MgO -Einheitszellen aufgewachsen ist. Bestätigt wird dieses Resultat durch das RSM der Probe M18 (Abbildung 3.9(d)), da sich die in-plane Gitterkonstante daraus zu $a = 8,423 \text{ \AA}$ bestimmt und somit sehr genau mit dem ermittelten Wert aus dem 2θ - χ -Map zu $a = 8,424 \text{ \AA}$ übereinstimmt.

Probe	Film			Substrat			$\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\text{strain}} [\%]$	$\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\text{mis}} [\%]$
	hkl	$2\theta [^\circ]$	$a [\text{\AA}]$	hkl	$2\theta [^\circ]$	$a [\text{\AA}]$		
M18	448	128,36	8,424	224	127,26	4,212	0,34	0,09
MA10	044	62,72	8,429	022	62,32	4,211	0,39	0,09
MA11	044	62,78	8,427	022	62,29	4,213	0,37	0,02
MA12	044	62,74	8,422	022	62,32	4,211	0,31	-0,01

Tabelle 3.3: Aus 2θ - χ -Maps berechnete in-plane Gitterkonstanten a einzelner Proben.

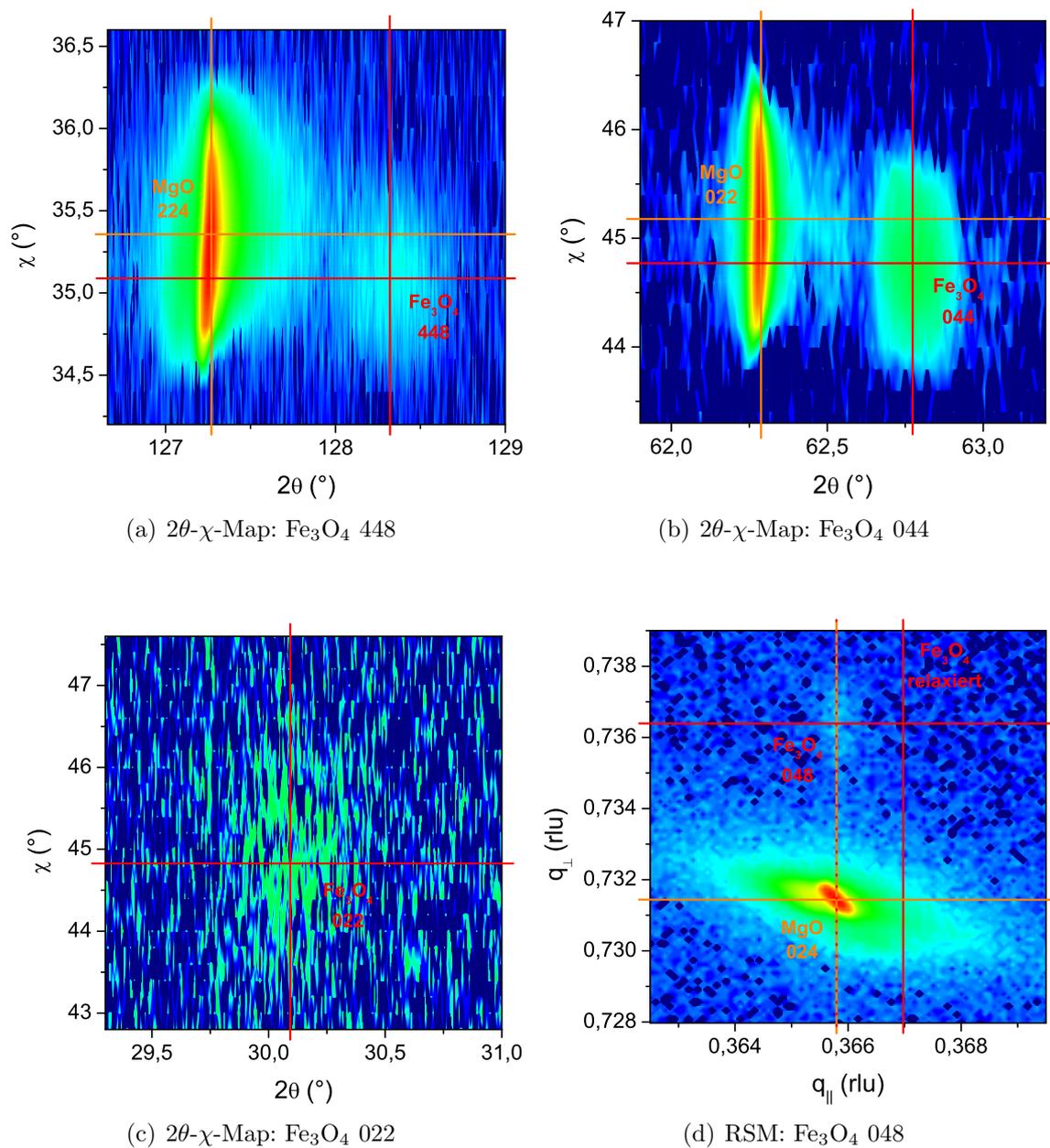


Abbildung 3.9: Mappings des reziproken Raums an verschiedenen Fe_3O_4 -Reflexen.

Fe₃O₄ auf ZnO(0001)

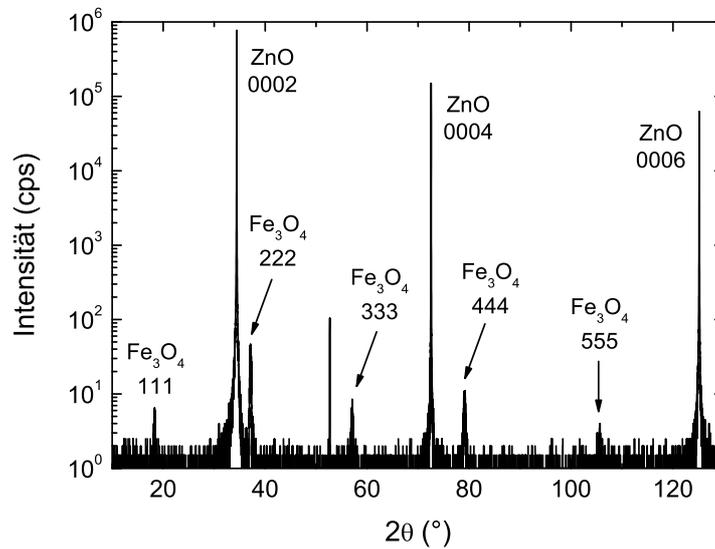
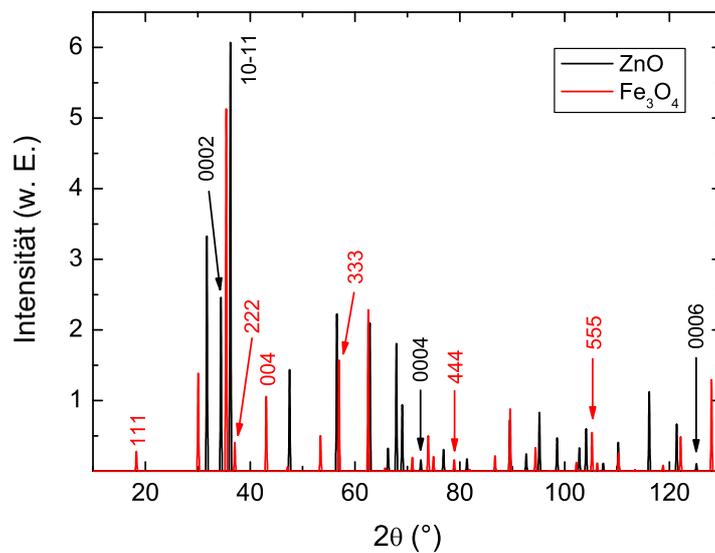
ZnO diente neben MgO als weiteres Substratmaterial, auf dem Magnetit gewachsen wurde. Die nachfolgende strukturelle Charakterisierung soll Rückschlüsse über die Wachstumsrichtung und in-plane Orientierung von Magnetit geben.

Abbildung 3.10(a) zeigt einen 2θ - θ -Scan der Probe M19, einer 31 nm dicken Magnetitschicht auf ZnO. Eine Identifikation der auftretenden Reflexe ist mit Hilfe der in Abbildung 3.10(b) dargestellten Simulation des Röntgenspektrums möglich. Erfahrungsgemäß liefert das verwendete Programm PowderCell exakte Resultate der Reflexpositionen, die berechneten relativen Intensitäten der Reflexe stimmen jedoch nicht mit den experimentell ermittelten überein. Wie zu erwarten weist der 2θ - θ -Scan die 000l Reflexe des (0001)-orientierten Substrats (0002, 0004 und 0006) auf. Die Filmreflexe können als 111, 222, 333, 444 und 555 Reflexe identifiziert werden, Magnetit wächst somit (111)-orientiert auf ZnO auf. In Tabelle 3.4 sind die 2θ -Werte der einzelnen Reflexe und die daraus mit dem Nelson-Riley-Verfahren bestimmten Streuebenenabstände d einzelner Proben aufgeführt. Da, wie aus Abbildung 3.13(b) hervorgeht, die

Probe	111 [°]	222 [°]	333 [°]	444 [°]	555 [°]	d [Å]	c [Å]	$\frac{\Delta c}{c}$ [%]
M16	18,37	37,16	57,10	79,19	105,62	4,834	14,502	-0,27
M19	18,33	37,14	57,08	79,14	105,58	4,837	14,511	-0,22

Tabelle 3.4: 2θ -Werte der Magnetitreflexe in c -Richtung und daraus berechnete c -Gitterkonstanten einzelner Proben.

Streuebenenabstände eines kubischen Kristallsystems in [111]-Richtung einem Drittel der Raumdiagonale entsprechen, berechnet sich die Gitterkonstante in out-of-plane Richtung durch $c = 3 \cdot d$ und somit die relative Abweichung $\Delta c/c$ vom Volumenmaterial zu $\approx -0,2\% \dots -0,3\%$. Da die Gitterfehlpassung von Fe₃O₄ auf ZnO sehr groß ist (eine quantitative Bestimmung findet weiter unten in diesem Abschnitt statt), ist von einer sofortigen Relaxation des Films während des Wachstums innerhalb weniger Monolagen auszugehen und somit ist diese Abweichung möglicherweise nicht als Verspannung, sondern als stöchiometrische Abweichung Fe₃O_{4±δ} vom Volumenmaterial zu deuten. Die Rockingkurven der beiden tabellierten Proben weisen eine sehr geringe Breite von FWHM = 0,02° auf. Wie weiterhin aus dem RSM der symmetrischen Reflexe Fe₃O₄ 222 und ZnO 0002 in Abbildung 3.11 hervorgeht, weisen diese Reflexe den gleichen Wert für q_{\parallel} auf, die c -Achse des Films ist also nicht verkippt aufgewachsen.

(a) 2θ - θ -Scan eines Fe_3O_4 -Films auf ZnO(b) Simulation des Röntgenspektrums der Materialsysteme Fe_3O_4 und ZnO**Abbildung 3.10:** 2θ - θ -Scan eines Fe_3O_4 -Films auf ZnO (Probe M19) mit Simulation der Reflex-Positionen.

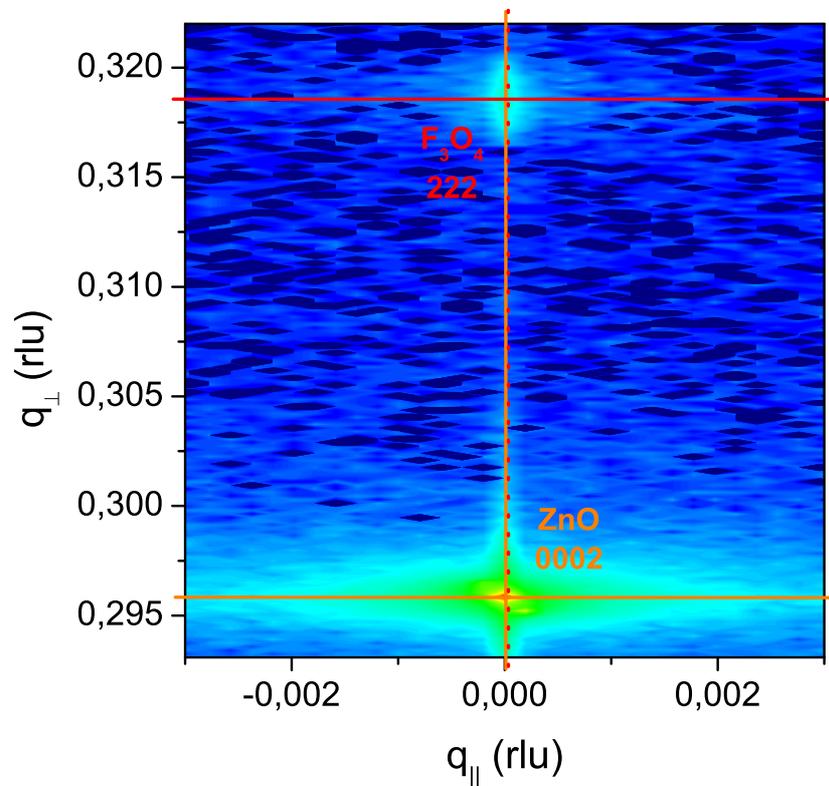


Abbildung 3.11: RSM der symmetrischen Reflexe Fe_3O_4 222 und ZnO 0002 an der Probe M19.

Aus dem 2θ - θ -Scan lassen sich die Streuebenenabstände in Wachstumsrichtung, also senkrecht zur Substratoberfläche, bestimmen. Ein derartiger Scan liefert jedoch keine Aussage über die in-plane Orientierung des Films. Um diese zu bestimmen, wurden ϕ -Scans der asymmetrischen Reflexe ZnO $10\bar{1}1$ und Fe_3O_4 400 durchgeführt (Abbildung 3.12). Aufgrund technischer Probleme an der Röntgenanlage im Laufe dieser Arbeit, und da der Fe_3O_4 400 Reflex sehr intensitätsschwach ist, war die Durchführung eines ϕ -Scans mit kontinuierlich durchfahrenem ϕ -Winkel in angemessener Zeit nicht möglich. Hier wurde lediglich in einem engen ϕ -Bereich um -60° , 0° , 60° und 120° mit sehr langer Integrationszeit geröntgt, um ein zufriedenstellendes Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten. Über die weiten ϕ -Bereiche dazwischen kann somit keine Aussage getroffen werden. Die folgende Diskussion geht von der Annahme aus, dass in diesen Bereichen keine zusätzlichen Röntgenreflexe auftreten. Das Substrat und der Film

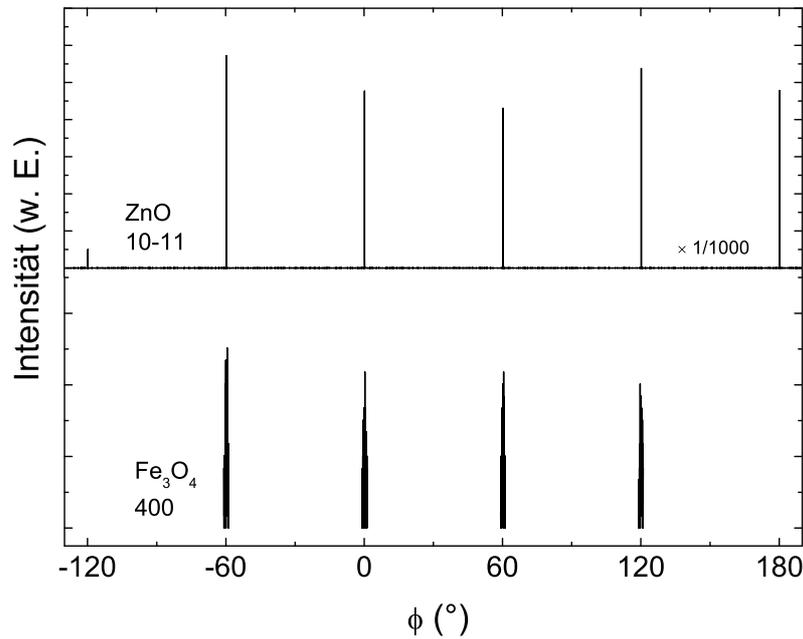


Abbildung 3.12: ϕ -Scan des Fe_3O_4 400 und ZnO $10\bar{1}1$ Reflexes (Probe M19).

weisen beide sechszählige Symmetrie auf. Während dies für das hexagonale Substrat zu erwarten ist, sollte ein einkristalliner kubischer Film gemäß der dreizähligen Symmetrie relativ zur $[111]$ -Achse Reflexe in 120° -Intervallen zeigen. Aufgrund der selben Beobachtung dieses Phänomens von 60° -Intervallen bei gitterangepasstem Wachstum von Fe_3O_4 auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ wurden zwei auftretende Möglichkeiten einer Stapelfolge der fcc-Sauerstofflagen von Magnetit vorgeschlagen: „ABCABC“ und „ACBACB“ [41]. Die kristallographische Beziehung kann aus den relativen Reflexpositionen der ϕ -Scans in Abbildung 3.12 abgeleitet werden: da die ZnO und Fe_3O_4 Reflexe bei den gleichen ϕ -Winkeln auftreten, liegen die in die Substratebene projizierten Normalen der den Reflexen entsprechenden Streuebenen aus Abbildung 3.13 parallel, und daraus resultierend $\text{Fe}_3\text{O}_4 [1\bar{1}0] \parallel \text{ZnO} [1000]$ (siehe Abbildung 3.14). Die Gitterfehlانpassung in dieser Orientierung, bestimmt aus der durchschnittlichen Distanz der am nächsten benachbarten Oxidationen, beträgt $-8,6\%$. Kohärent verspanntes, gitterangepasstes Wachstum bei einem derartigen strukturellen Unterschied und Gitterfehlانpassung dieser Größenordnung ist nur mit speziellen Wachstumsmethoden wie z. B. Gasphasen-Deposition möglich [41]. In der hier verwendeten Wachstumsmethode PLD kann ein Film bei dieser Gitterfehlانpassung zwar einkristallin, aber nur

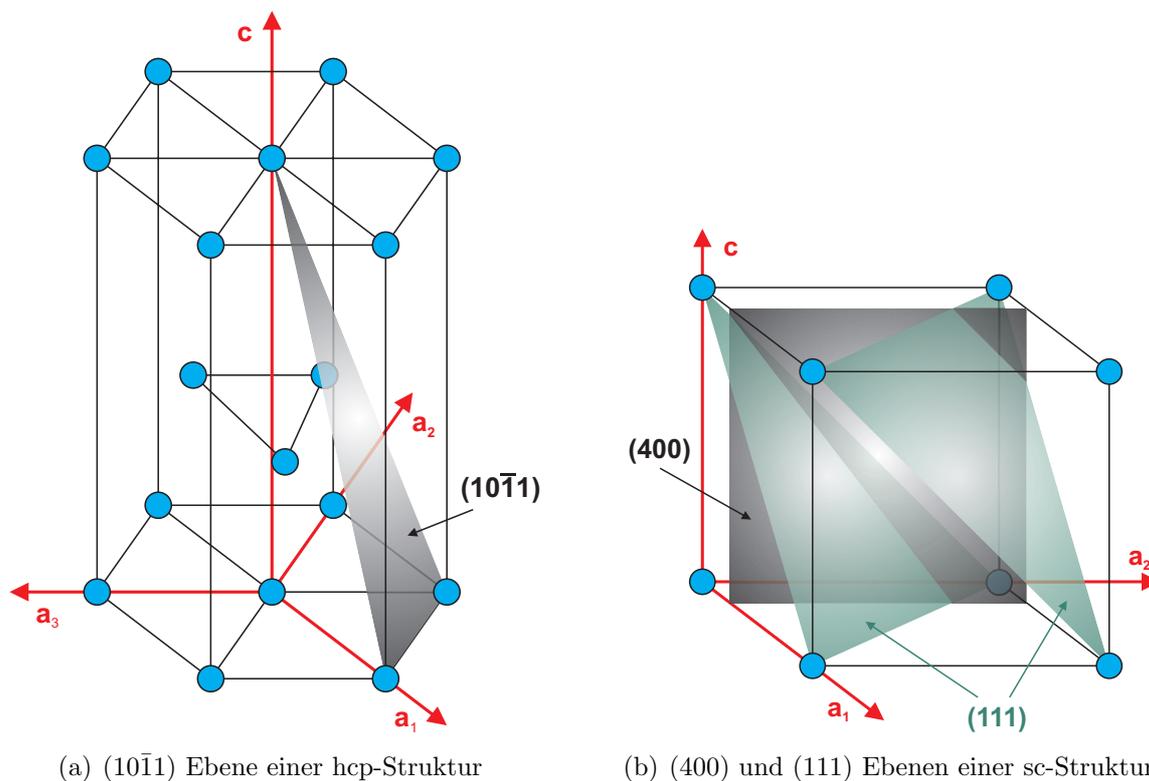


Abbildung 3.13: Streuebenen von ZnO und Fe₃O₄. Aus Gründen der Anschaulichkeit ist in (b) anstelle der inversen Spinellstruktur des Magnetit lediglich eine simple cubic-Struktur abgebildet.

voll relaxiert aufwachsen.

Unter Gesichtspunkten einer vollständigen Charakterisierung des Wachstums Fe₃O₄ auf ZnO ist ein kontinuierlicher ϕ -Scan eines asymmetrischen Fe₃O₄-Reflexes in einem weiten Winkelbereich unablässig.

3.3 Magnetische Eigenschaften

Die Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften in Abhängigkeit des externen Feldes und der Temperatur erfolgte an einem SQUID¹¹-Magnetometer der Firma Quantum Design. Dieses stellt aufgrund seines im Folgenden geschilderten Aufbaus eine empfindliche Methode zur Messung kleiner Magnetisierungen dar und eignet sich somit zur Charakterisierung der hergestellten Dünnschichtproben.

¹¹engl. Superconducting Quantum Interference Device

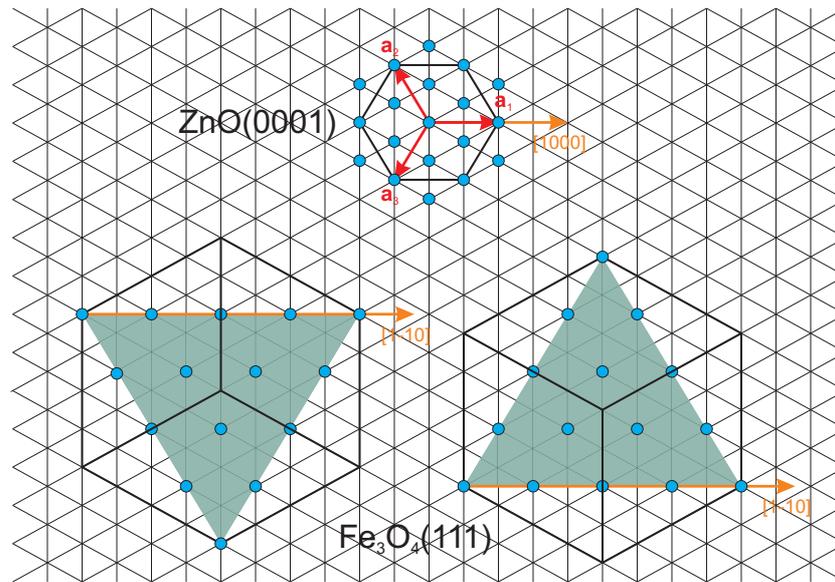


Abbildung 3.14: Kristallographische Beziehung zweier verschieden orientierter Fe_3O_4 (111) Einheitszellen auf ZnO (0001) Substrat.

3.3.1 SQUID-Magnetometrie

Das SQUID-Magnetometer ermöglicht durch eine mit flüssigem Helium gekühlte, supraleitende Spule Felder mit einer Stärke von $-7\text{ T} \leq \mu_0 H \leq +7\text{ T}$ und eine Temperaturvariation von $1,8\text{ K} \leq T \leq 400\text{ K}$ durch Ankopplung der Probe an einen Heliumgasstrom. Die Auflösungsgrenze¹² des Geräts beträgt laut Hersteller 10^{-8} emu, im täglichen Betrieb liegt diese aber wohl eher im Bereich 10^{-7} emu. Ausgehend von einer Auflösungsgrenze von 10^{-7} emu und einer typischen Sättigungsmagnetisierung von Magnetit bei Raumtemperatur von $M_s \approx 300\text{ kA/m}$ bedeutet dies, dass das magnetische Moment eines Volumens von $V = 330\text{ }\mu\text{m}^3$ nachgewiesen werden kann. Das entspricht bei einem $5 \times 5\text{ mm}^2$ großen Substrat einer Schichtdicke von nur $d = 0,01\text{ nm}$.

Während der Messung wird die in einen Plastikstrohalm eingeklebte Probe in einer supraleitenden Spulenanordnung (Gradiometer 2. Ordnung, siehe Abbildung 3.15) auf- und abbewegt. Der dabei induzierte elektrische Strom wird von einem SQUID-Detektor erfasst. Detektiert wird hierbei der in Bezug auf die Richtung des Magnetfeldes parallele Anteil der Magnetisierung. Das Gradiometer blendet Einflüsse externer Felder aus, da die beiden äußeren Leiterschleifen in Abbildung 3.15 zu den beiden

¹²1 emu (cgs) $\hat{=}$ 10^{-3} Am^2 (SI). Die formal überholte cgs-Einheit emu wird hier verwendet, da sie nach wie vor Konvention in der Literatur ist.

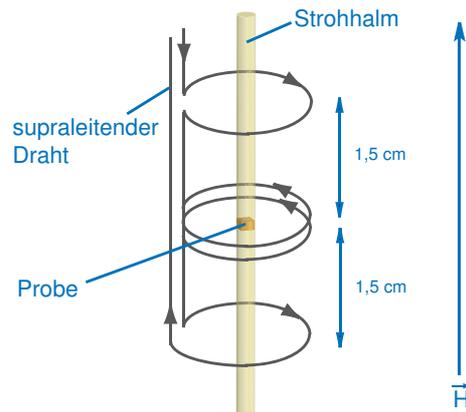


Abbildung 3.15: Gradiometer 2. Ordnung [31].

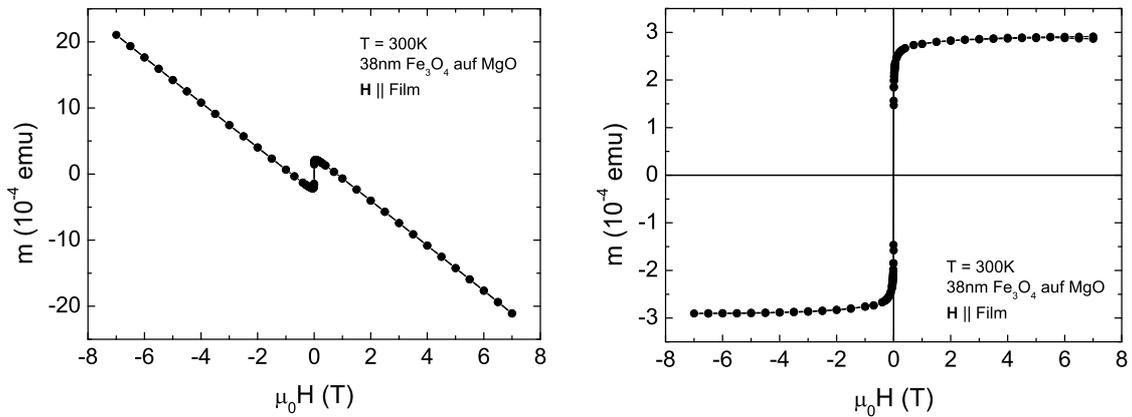
inneren gegenläufig gewunden sind und somit die Wirkung von Hintergrundfeldern kompensieren. Aus diesem Grund liefert auch der Strohhalm kein zusätzliches Signal, da dieser innerhalb der vier Leiterschleifen homogen bezüglich der Feldrichtung verläuft. Alle Messungen wurden „field cooled“ durchgeführt, d. h. die Proben wurden im Feld von 7 T von Raumtemperatur abgekühlt.

3.3.2 Experimentelle Ergebnisse

Magnetisierung in Abhängigkeit des Feldes $M(H)$

Die dünne ferrimagnetische Magnetitschicht mit einer Dicke von wenigen nm macht gegenüber dem Substrat mit einer Dicke von 1 mm lediglich einen Bruchteil des Volumens der Probe aus. Somit ist dem Film-Signal ein diamagnetisches Substrat-Signal überlagert (Abbildung 3.16(a)). Der Diamagnetismus skaliert linear mit dem Feld, deshalb kann er durch Subtraktion einer Geraden aus linearer Regression an die Magnetisierungsdaten bei hohen Feldern abgetrennt werden (Abbildung 3.16(b)). Aufgrund der Temperaturunabhängigkeit des Diamagnetismus wird den Magnetisierungskurven bei tiefen Temperaturen eine Gerade mit derselben Steigung wie der bei Raumtemperatur subtrahiert.

Da der paramagnetische Beitrag des Substrats zur Magnetisierung bei Raumtemperatur um Größenordnungen kleiner als das ferromagnetische Signal ist und zudem in dem hier betrachteten Feldbereich linear verläuft [42], wird dieser Beitrag durch Subtraktion der Geraden ebenfalls mit abgezogen. Das restliche Signal bei Raumtemperatur ist somit ein rein ferromagnetisches. Da sich der Paramagnetismus aufgrund



(a) Rohdaten einer Magnetisierungskurve

(b) Magnetisierungskurve ohne diamagnetischen Beitrag

Abbildung 3.16: Magnetisches Moment in Abhängigkeit des Magnetfeldes der Probe MA12, einer Fe_3O_4 -Schicht auf MgO.

seiner Temperaturabhängigkeit bei tiefen Temperaturen wesentlich stärker auswirkt und zusätzlich im gemessenen Feldbereich nicht mehr linear verläuft, ist dem magnetischen Signal nach Subtraktion der Geraden noch ein paramagnetisches Signal überlagert, was bei tiefen Temperaturen im Gegensatz zu Raumtemperatur zu höheren Magnetisierungswerten führen kann.

Generell ist in den magnetischen Eigenschaften von Dünnschichtfilmen ein Unterschied im Vergleich zu denen des Volumenmaterials zu erwarten, da intrinsische Effekte wie Verspannungen und Inhomogenitäten oder extrinsische Effekte wie Abweichungen der Stöchiometrie und Interdiffusion entscheidende Auswirkungen haben können.

Wie die Abbildungen 3.16 und 3.17 zeigen, ist nach Subtraktion des diamagnetischen Untergrunds $M(H)$ klar ferromagnetisch. Das den Abbildungen 3.16(b) und 3.17(a) entnommene Sättigungsfeld dieser Probe liegt bei $\mu_0 H_s \approx 0,1\text{ T}$, das Koerzitivfeld bei $\mu_0 H_c = 2,6\text{ mT}$ und die Sättigungsmagnetisierung bei $M_s = 303\text{ emu/cm}^3$.

Nach [4] sind die magnetischen Eigenschaften von Magnetitfilmen stark abhängig sowohl von der Depositionstechnik als auch von der Filmdicke, jedoch werden bei durch PLD-Technik gewachsenen Filmen unabhängig von der Filmdicke Sättigungsmagnetisierungen nahe denen des Volumenmaterials von $M_s = 471\text{ emu/cm}^3$ [43] bei Sättigungsfeldern $0,02\text{ T} \leq \mu_0 H_s \leq 0,2\text{ T}$ beobachtet. Auch in [44] werden bei Ma-

gnetitwachstum durch PLD Sättigungsmagnetisierungen von 90% bis 100% des Volumenwertes festgestellt. Bei durch MBE-Technik produzierten Filmen wird jedoch eine Abnahme der Sättigungsmagnetisierung mit abnehmender Schichtdicke festgestellt [45], dieser Effekt wird einer Zwischenschicht mit reduzierter Sättigungsmagnetisierung zugerechnet [45, 46]. In [43] wird für gesputterte Magnetitfilme ein Sättigungsfeld $\mu_0 H_s$ von mehr als 7 T als eine intrinsische Eigenschaft von Magnetitfilme unabhängig von Wachstumstechnik, -konditionen und Schichtdicke geschildert, dies wird erklärt durch strukturelle Defekte in Form von Antiphasengrenzen¹³. Weiterhin werden auch Sättigungsfelder von 0,5 T [47] bei MBE-Wachstum von Magnetit beobachtet. Somit lässt sich zusammenfassen, dass Magnetitfilme durch PLD-Wachstum am ehesten zur Sättigung in den hier betrachteten Feldbereichen neigen [4], mit Sättigungsfeldern, die deutlich größer sind als das des Volumens $\mu_0 H_s \approx 31 \text{ mT}$ [43].

Die Sättigungsmagnetisierung der Probe aus Abbildung 3.16 beträgt mit $M_s = 303 \text{ emu/cm}^3$ nur 64% des Wertes des Volumenmaterials. Ein nahezu identischer Wert der Sättigungsmagnetisierung wird weitestgehend schichtdickenunabhängig bei Wachstum von Magnetit auf MgO durch Ionenstrahldeposition beobachtet [48]. Die geringe Sättigungsmagnetisierung in unseren Filmen kann mit der Existenz von Antiphasengrenzen nicht konsistent erklärt werden, da deren Auftreten ein Sättigen der Magnetisierung verhindern müsste [49, 50, 51], in Widerspruch zu Abbildung 3.16. Weiterhin wird bedingt durch Antiphasengrenzen eine Abhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung von der Schichtdicke erwartet, da mit zunehmender Filmdicke die Domänengröße zunimmt und die Dichte der Antiphasengrenzen abnimmt [49, 51, 52]. Wie aus Tabelle 3.5 hervorgeht, kann eine derartige Korrelation von Filmdicke und Sättigungsmagnetisierung nicht beobachtet werden. Diese Unabhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung von der Schichtdicke schließt auch eine magnetisch inaktive Zwischenschicht bzw. Grenzflächenrauhigkeiten als Ursache der geringen Sättigungsmagnetisierung [45, 46] aus. Eine mögliche Erklärung dieser hier vorliegenden großen Diskrepanz der Sättigungsmagnetisierung der Filme zum Wert des Volumenmaterials stellen stöchiometrische Abweichungen vom Volumenmaterial [21] dar, da die stöchiometrische Zusammensetzung der Filme sehr sensitive Abhängigkeit von Hintergrunddruck und Wachstumstemperatur aufweist [4, 53, 54, 55].

Aufgrund der in Abschnitt 3.1.4 geschilderten Gründe sind die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Filme bei sehr unterschiedlichen Wachstumsparametern gewach-

¹³Antiphasengrenzen sind natürliche Wachstumsdefekte, die durch das Zusammentreffen verschieden orientierter Fe_3O_4 -Inseln während des Wachstums entstehen.

Schichtdicke [nm]	M_s [emu/cm ³]	M_s [μ_B /F.E.]
21	296	2,4
25	336	2,7
32	283	2,3
32	332	2,7
38	303	2,4
44	305	2,4

Tabelle 3.5: Sättigungsmagnetisierung von Fe₃O₄-Filmen auf MgO verschiedener Dicke bei Raumtemperatur.

sen. Die Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften der Filme von den Wachstumsparametern kann exemplarisch an den Proben MA12 und MA2 begutachtet werden: während die Sättigungsmagnetisierungen kaum voneinander abweichen, unterscheiden sich die Koerzitivfelder $\mu_0 H_c$ um den Faktor acht (Abbildung 3.17). Auch hier werden in der Literatur abhängig vom Herstellungsverfahren von Magnetitfilmen auf MgO-Substraten bei Raumtemperatur stark differierende Werte von $\mu_0 H_c = 9$ mT [44] und $\mu_0 H_c \approx 41$ mT [56] angegeben. Eine eingehendere Analyse, vor allem der starken Abweichung der Sättigungsmagnetisierung vom Volumenmaterial, ist jedoch nur mit einer Serie von Filmen unterschiedlicher Dicke und ansonsten gleicher Wachstumsparameter möglich.

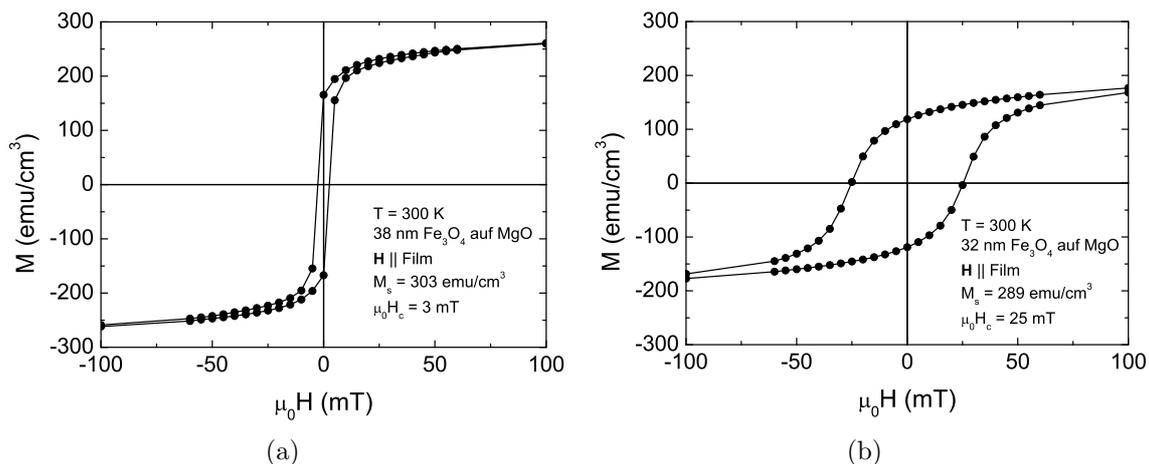


Abbildung 3.17: Magnetisierung in Abhängigkeit des Magnetfeldes. In (a) ist die Hysteresekurve der Probe MA12 dargestellt, in (b) die von MA2.

Abbildung 3.18 zeigt $M(H)$ -Hysteresekurven zweier Proben mit jeweils Magnetfeld in-plane ($\mathbf{H} \parallel [100]$) und out-of-plane ($\mathbf{H} \parallel [001]$). Beide Filme zeigen eine harte magnetische Achse senkrecht zur Ebene des Films, während die Filmebene magnetisch leicht ist. Die Sättigungsfelder beider Proben liegen für Magnetfeld in-plane bei $\mu_0 H_{s,ip} \approx 100$ mT und für Magnetfeld out-of-plane bei $\mu_0 H_{s,oop} \approx 300$ mT, Magnetfelder $\mu_0 H \geq 300$ mT richten also alle Spins entlang der harten Achse aus. Darauf werden wir im Kapitel 4 zurückkommen, da gezeigt werden muss, dass alle FMR-Messungen im gesättigten Bereich ausgeführt wurden. Schließlich sei noch angemerkt, dass die

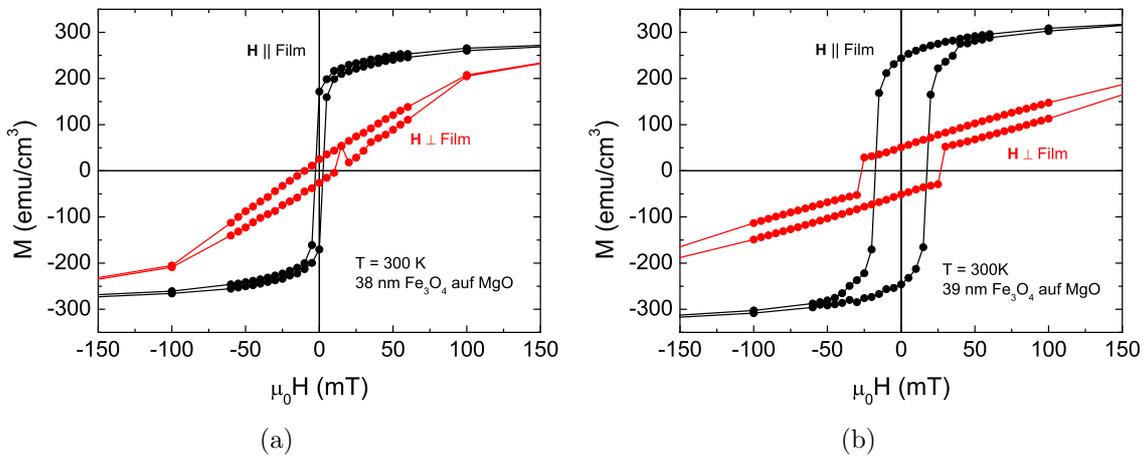


Abbildung 3.18: Magnetisierung in Abhängigkeit des Magnetfeldes mit jeweils $\mathbf{H} \parallel [100]$ (in-plane) und $\mathbf{H} \parallel [001]$ (out-of-plane). In (a) sind Hysteresekurven der Probe MA12a dargestellt, in (b) von M18d.

Probe in der Messkonfiguration oop in Abbildung 3.18(b) leicht verkippt eingebaut war. In dieser Messkonfiguration muss die Probe senkrecht zur Längsachse des Strahlhalses eingeklebt werden, eine exakte Justage ist experimentell schwer realisierbar. Diese Verkipfung ist mit hoher Wahrscheinlichkeit die Ursache für die sprunghafte Änderung der Magnetisierung bei den Feldern $\mu_0 H \approx \pm 30$ mT, da bei Nulldurchgang und somit Richtungsumkehr des Feldes die für kleine Felder in der Probenebene liegende Magnetisierung sprunghaft um 180° in der Probenebene auf die nun der Magnetfeldrichtung näher liegende Seite kippt.

Magnetisierung in Abhängigkeit der Temperatur $M(T)$

Wie in Abschnitt 2.1 geschildert, führt Magnetit bei einer Temperatur von $T_V \approx 121$ K für Volumenmaterial [48] einen strukturellen Phasenübergang, den sogenannten Verwey-Übergang, durch, der auch die magnetischen Eigenschaften stark beeinflusst. Wie der in Abbildung 3.19 gezeigten remanenten Magnetisierung in Abhängigkeit der Temperatur von Fe_3O_4 -Filmen auf MgO verschiedener Dicke entnommen werden kann, weisen diese Proben keinen derartigen Übergang auf. Obwohl der Verwey-

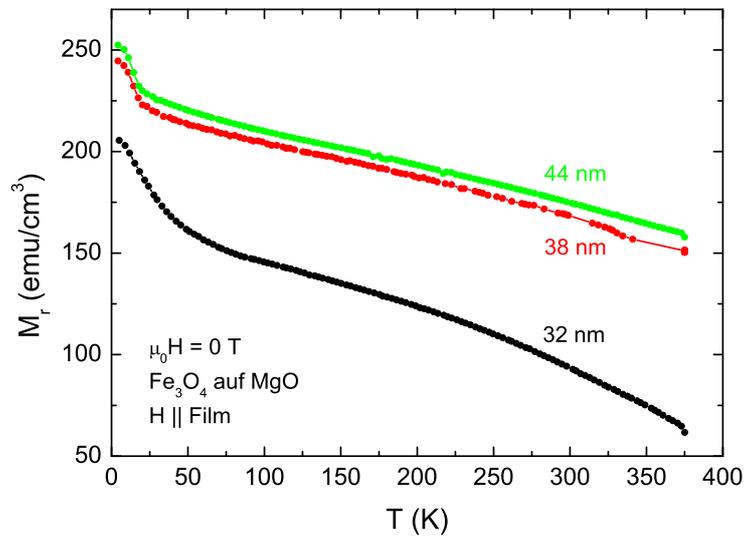


Abbildung 3.19: Remanente Magnetisierung von drei Proben (MA2, MA11, MA12) verschiedener Dicke.

Übergang Gegenstand intensiver Forschung ist, ist der exakte physikalische Hintergrund dieses Übergangs nach wie vor nicht abschließend geklärt. Dementsprechend vielfältig sind auch die Erklärungsmodelle des Verwey-Übergangs dünner Filme bzw. dessen Nichtbeobachtbarkeit. Eine allgemeine Beobachtung ist eine kritische Schichtdicke, unterhalb derer ein Verwey-Übergang nicht mehr auftritt. Diese kritische Dicke ist stark abhängig vom Wachstumsverfahren und den Wachstumsparametern [4, 53], so wird diese Dicke z. B. angegeben als 8 nm [51], 20 nm [53] und 30 nm [36]. Weitestgehend konsistent wird ebenfalls eine mit abnehmender Schichtdicke abnehmende Verwey-Temperatur und eine zunehmende Verbreiterung des Übergangs geschildert [36, 43, 53, 56, 48]. Zur Erklärung dieser Beobachtungen werden u. a. Abweichungen der Stöchiometrie [57, 58], Verunreinigungen [59], Inhomogenitäten [53] und das

Auftreten von Antiphasengrenzen [51, 52, 53] herangezogen. Wichtig für dieses gegenüber dem Volumenmaterial anomale Verhalten sind natürlich auch Verspannungseffekte [36, 44, 48, 53, 56, 60] durch epitaktisches, gitterangepasstes Wachstum, da sich bei abnehmender Schichtdicke im epitaktischen Film induzierte Grenzflächenverspannungen stärker auswirken. Die in Kapitel 5 vorgestellten Ergebnisse zeigen deutlich, dass Verspannungseffekte eine zentrale Rolle spielen. In den FMR-Spektren als Funktion der Orientierung des Magnetfeldes zeigt sich in kohärent verspannten Proben kein qualitativer Unterschied zwischen Raumtemperatur und $T = 5$ K. Dies liefert eine starke Evidenz, dass bedingt durch die Verspannung der Filme kein struktureller Phasenübergang stattfindet.

Die Korrelation zwischen Verspannung und Verwey-Übergang ist unseres Wissens in der Literatur nicht systematisch untersucht. Um diese wichtige Fragestellung zu klären, müssen entsprechende Messungen an Filmen verschiedener Dicke durchgeführt werden. Nach der Optimierung des Filmwachstums mit dicken Schichten – bei dem der Verwey-Übergang als Indikator dienen kann, da dessen Auftreten von hoher Filmqualität und guter Stöchiometrie zeugt [51, 53] – muss dazu eine Serie verschieden dicker Filme unter identischen Bedingungen hergestellt werden. An diesen kann nach Bestimmung des jeweiligen Verspannungsgrades durch Röntgendiffraktometrie das Verhalten von T_V als Funktion der Schichtdicke gemessen werden.

Kapitel 4

Magnetische Anisotropie von Magnetit

Nach der strukturellen und magnetischen Charakterisierung der Fe_3O_4 -Proben in Kapitel 3 wird in diesem Kapitel die magnetische Anisotropie dünner Magnetitfilme untersucht. Ferromagnetische Resonanz (FMR) stellt eine sehr empfindliche Methode zur Untersuchung der magnetischen Anisotropie dar. Die Anisotropiekonstanten können aus FMR-Messungen in Abhängigkeit von der Orientierung des externen Magnetfeldes relativ zu den kristallographischen Achsen quantitativ bestimmt werden.

4.1 Einführung

4.1.1 Methoden zur Untersuchung der magnetischen Anisotropie

Die Methoden zur Untersuchung der magnetischen Anisotropie beruhen auf zwei Prinzipien: sie detektieren die dynamische oder statische Antwort eines magnetischen Systems [1]. Die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte Methode der ferromagnetischen Resonanz (FMR) misst die dynamische Antwort. Weitere Techniken, welche die statische Antwort detektieren, sind z. B. der Magneto-optische Kerr-Effekt (MOKE), Torque-Magnetometrie und das magnetische Moment messende Techniken wie Vibrating Sample Magnetometry (VSM) oder Superconducting Quantum Interference Device (SQUID) Magnetometry.

FMR stellt eine sehr empfindliche Methode zur Untersuchung der magnetischen Anisotropie in dünnen Filmen dar. Die Wahl der Messparameter wie z. B. Orientierung des externen Magnetfeldes relativ zur Probe oder Temperatur ermöglicht eine sehr exakte Trennung der einzelnen Anisotropiebeiträge.

Auch MOKE bietet eine leistungsfähige Methode zur Untersuchung der magnetischen Anisotropie. Die Technik beschreibt eine durch Reflexion an der Oberfläche des magnetischen Materials induzierte Änderung des Polarisationszustands von Licht [1]. Hierbei treten zwei Effekte auf: eine Rotation der Ebene der linearen Polarisation (Kerr-Rotation) und eine Änderung der Elliptizität des Lichts (Kerr-Elliptizität). MOKE erlaubt Untersuchungen der Änderung in Betrag oder Richtung der Magnetisierung, da der Winkel der Kerr-Rotation direkt proportional zur Magnetisierung ist. Eine absolute Messung des Betrags der Magnetisierung ist jedoch nicht möglich. Weiterhin gestattet diese Technik eine orts aufgelöste Analyse des magnetischen Verhaltens, da die Magnetisierung nur in dem Bereich detektiert wird, in dem die Probe durch einen Lichtstrahl beleuchtet wird. Dies ermöglicht z. B. dickenabhängige Messungen an keilförmigen Strukturen [1].

Das Prinzip der Torque-Magnetometrie beruht auf einer Aufhängung der Probe an einem dünnen, elastischen Faden zwischen den Polschuhen eines drehbaren Elektromagneten. Das Anlegen eines hohen Magnetfeldes richtet die Magnetisierung der Probe entlang des Feldes aus, die Probe führt dabei eine Rotation durch, um eine magnetisch leichte Richtung der Richtung der Magnetisierung anzunähern. Das dabei verursachte Drehmoment kann durch den Winkel der Verdrehung des elastischen Fadens gemessen werden. Durch eine Drehung des Magneten kann das Drehmoment als Funktion der kristallographischen Richtung der Magnetisierung gemessen werden [61].

Eine Bestimmung der magnetischen Anisotropie aus Magnetisierungsmessungen, z. B. durch SQUID oder VSM erfolgt meist durch Messungen von Magnetisierungskurven entlang zweier zueinander senkrechter Richtungen des Magnetfeldes relativ zur Probe. Da die Energie, die zur Änderungen der Magnetisierung in einem externen Magnetfeld $\mu_0 H_0$ um einen Betrag dM nötig ist, durch $\mu_0 H_0 dM$ gegeben ist, kann die magnetische Anisotropieenergie durch die Fläche, die durch die beiden Magnetisierungskurven eingeschlossen wird, bestimmt werden [1]. In einigen Fällen (z. B. bei magnetisch leichter Achse in der Filmebene) kann die magnetische Anisotropieenergie auch durch das Sättigungsfeld der Magnetisierungskurve mit Magnetfeld entlang der magnetisch harten Achse [1] ermittelt werden. Allgemein sind derartige Methoden jedoch für eine empfindliche quantitative Bestimmung der magnetischen Anisotropie weniger geeignet.

Die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte Methode zur Untersuchung der magneti-

schen Anisotropie ist die der ferromagnetischen Resonanz. Im folgenden Abschnitt 4.1.2 werden die Grundlagen der paramagnetischen Resonanz am Beispiel der Elektronenspin-Resonanz erläutert, im Anschluss daran wird in Abschnitt 4.1.3 die ferromagnetische Resonanz vorgestellt.

4.1.2 Paramagnetische Resonanz (ESR)

Ein externes Magnetfeld der magnetischen Induktion¹ $\mu_0 \mathbf{H}_0$ führt in einem isolierten Atom mit magnetischem Moment $\boldsymbol{\mu}_J$ zur sogenannten Zeeman-Aufspaltung, also einer Aufspaltung der durch die Quantenzahl m_J charakterisierten Eigenzustände. Die zu diesen Eigenzuständen gehörigen Energieeigenwerte E_J sind gegeben durch

$$E_J = -\mu_0 \boldsymbol{\mu}_J \cdot \mathbf{H}_0 = g_J \mu_B m_J \mu_0 H_0 . \quad (4.1)$$

g_J bezeichnet den g-Faktor, μ_B das Bohrsche Magneton.

Durch Einstrahlung eines magnetischen Wechselfeldes $\mu_0 \mathbf{H}_1(\omega t) = \mu_0 \mathbf{H}_1 \sin(\omega t)$ senkrecht zu $\mu_0 \mathbf{H}_0$ können resonante Übergänge zwischen diesen Eigenzuständen induziert werden, falls für $\Delta m_J = \pm 1$ gilt

$$\hbar \omega = \Delta E = g_J \mu_B \mu_0 H_0 . \quad (4.2)$$

ESR² bzw. EPR³ bezeichnet also die Resonanzabsorption elektromagnetischer Wellen in einem paramagnetischen Material, dessen voneinander unabhängige magnetische Momente aus klassischer Sicht um die Richtung eines externen, statischen Magnetfeldes $\mu_0 \mathbf{H}_0$ präzedieren.

4.1.3 Ferromagnetische Resonanz (FMR)

Ferromagnetische Resonanz bezeichnet die Resonanzabsorption elektromagnetischer Wellen in einem System, dessen magnetische Momente durch eine Austauschwechselwirkung gekoppelt sind. Im Gegensatz zur ESR präzediert die Magnetisierung \mathbf{M} aus klassischer Sicht nicht um die Richtung eines externen, sondern eines effektiven, statischen Magnetfeldes. Durch die Wechselwirkung der magnetischen Momente ist

¹Magnetfelder werden in der gesamten Arbeit durch die magnetische Induktion $B = \mu_0 H$ beschrieben.

²engl. Electron Spin Resonance

³engl. Electron Paramagnetic Resonance

der Betrag und die Richtung des effektiven Magnetfeldes $\mu_0 \mathbf{H}_{\text{eff}}$ nicht mehr identisch mit dem Betrag und der Richtung des externen Magnetfeldes $\mu_0 \mathbf{H}_0$. Die Resonanzbedingung ist erfüllt, falls die Frequenz des eingestrahlten Mikrowellenfeldes $\mu_0 \mathbf{H}_1(\omega t) = \mu_0 \mathbf{H}_1 \sin(\omega t)$ mit der Präzessionsfrequenz von \mathbf{M} übereinstimmt. Die Resonanzbedingung lautet somit in allgemeinsten Form

$$\omega = \gamma \mu_0 H_{\text{eff}} , \quad (4.3)$$

mit der Resonanzfrequenz ω und dem gyromagnetischen Verhältnis γ ,

$$\gamma = \frac{g\mu_B}{\hbar} . \quad (4.4)$$

Die Bewegungsgleichung der ferromagnetischen Resonanz kann aus der klassischen Bewegungsgleichung für die Präzession der Magnetisierung um ein effektives Magnetfeld

$$\partial_t \mathbf{M} = -\mu_0 \gamma \mathbf{M} \times \mathbf{H}_{\text{eff}} \quad (4.5)$$

abgeleitet werden. Das effektive Magnetfeld $\mu_0 \mathbf{H}_{\text{eff}} = \mu_0 \mathbf{H}_0 + \mu_0 \mathbf{H}_{\text{FM}}$ setzt sich dabei aus dem externen Magnetfeld $\mu_0 \mathbf{H}_0$ und den durch die Austauschwechselwirkung bedingten internen Feldern $\mu_0 \mathbf{H}_{\text{FM}}$ zusammen.

Aufgrund der magnetischen Anisotropie schließen \mathbf{M} und $\mu_0 \mathbf{H}_0$ üblicherweise einen endlichen Winkel ein. Dies jedoch führt zu einer starken Verkomplizierung von Gleichung (4.5). Eine Ableitung der FMR-Bewegungsgleichung aus der totalen freien Energie gestattet eine implizite Berücksichtigung derartiger Effekte [62].

4.2 Energieformulierung der FMR

Die totale freie Energiedichte F_{tot} eines Dünnschichtsystems, welche die Beiträge zum effektiven Magnetfeld der FMR beschreibt, kann in die folgenden Hauptbeiträge aufgeteilt werden:

$$F_{\text{tot}} = F_{\text{stat}} + F_{\text{demag}} + F_{\text{aniso}} . \quad (4.6)$$

Hierbei ist F_{stat} der magnetostatische oder Zeeman-Anteil, F_{demag} der Entmagnetisierungsanteil und F_{aniso} der Anisotropiebeitrag.

Aufgrund der magnetischen Anisotropie sind das externe Magnetfeld $\mu_0 \mathbf{H}_0$ und die Magnetisierung \mathbf{M} im Allgemeinen nicht parallel. Daher ist eine getrennte Betrachtung

tung dieser beiden Vektoren in definierten Koordinaten von Bedeutung. Da Magnetit kubische Symmetrie aufweist, stellt sich eine Darstellung der freien Energien und der Resonanzbedingung in Polarkoordinaten als zweckmäßig heraus. Eine Definition des Koordinatensystems und der entsprechenden Winkel in Bezug auf die Probe zeigt Abbildung 4.1. Die kartesischen Achsen dieses Koordinatensystems weisen entlang der kristallographischen $\langle 100 \rangle$ -Richtungen der Probe. Die Definition der Winkel der Polarkoordinaten nach [62] entspricht nicht der konventionellen Definition. Eine Motivation dieser speziellen Wahl wird in Abschnitt 4.2.4 gegeben.

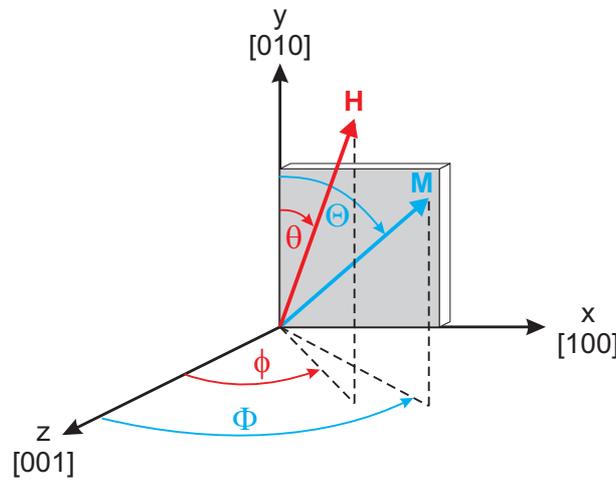


Abbildung 4.1: Kartesische Koordinaten und Polarkoordinaten in Bezug auf die Probe. Die kartesischen Achsen weisen entlang der kristallographischen $\langle 100 \rangle$ -Richtungen der Probe. Winkel in Großbuchstaben beziehen sich auf die Magnetisierung $\mathbf{M} = (M, \Theta, \Phi)$, Winkel in Kleinbuchstaben auf das externe Magnetfeld $\mu_0 \mathbf{H}_0 = (\mu_0 H_0, \theta, \phi)$.

Winkel in Großbuchstaben verweisen in dieser Arbeit auf die Gleichgewichtsorientierung der Magnetisierung:

$$\mathbf{M} = (M, \Theta, \Phi) , \quad (4.7)$$

während sich Kleinbuchstaben auf das externe Magnetfeld beziehen:

$$\mu_0 \mathbf{H}_0 = (\mu_0 H_0, \theta, \phi) . \quad (4.8)$$

4.2.1 Beiträge zur freien Energie

Zeeman-Energie

Die magnetostatische Energiedichte stellt die Energie der Magnetisierung \mathbf{M} im externen Magnetfeld $\mu_0 \mathbf{H}_0$ dar:

$$F_{\text{stat}} = -\mu_0 \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_0 . \quad (4.9)$$

In Bezug auf die Koordinatenwahl der Abbildung 4.1 bestimmt sich die magnetostatische Energie zu

$$F_{\text{stat}} = -\mu_0 M H_0 (\sin \Theta \sin \Phi \sin \theta \sin \phi + \cos \Theta \cos \theta + \sin \Theta \cos \Phi \sin \theta \cos \phi) . \quad (4.10)$$

Der Zeeman-Beitrag stellt den einzigen Anteil der freien Energie dar, der vom externen Magnetfeld abhängt.

Beitrag der Entmagnetisierung

An der Oberfläche eines ferromagnetischen Systems weist die Magnetisierung einen abrupten Sprung nach 0 und damit eine nichtverschwindende Divergenz $\nabla \cdot \mathbf{M} \neq 0$ auf. Aus der Relation $\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})$ folgt mit der Maxwellgleichung $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$ auch für \mathbf{H} eine nichtverschwindende Divergenz $\nabla \cdot \mathbf{H} = -\nabla \cdot \mathbf{M}$. Dieses Magnetfeld der Feldstärke \mathbf{H} wird als Entmagnetisierungsfeld $\mathbf{H}_{\text{demag}}$ bezeichnet. Anschaulich kann dies in der Form fiktiver magnetischer Monopole auf der Oberfläche des Ferromagneten dargestellt werden, die als Quellen dieses Magnetfeldes dienen [63]. Unter der Annahme einer homogenen Magnetisierung \mathbf{M} ergibt sich das Entmagnetisierungsfeld

$$\mathbf{H}_{\text{demag}} = -\mathbf{N} \cdot \mathbf{M} , \quad (4.11)$$

mit dem von der Geometrie der Probe abhängigen Entmagnetisierungstensor \mathbf{N} . Die diesem Feld korrespondierende Energie

$$F_{\text{demag}} = \frac{\mu_0}{2} \mathbf{M} \cdot \mathbf{N} \cdot \mathbf{M} \quad (4.12)$$

stellt den Beitrag der Entmagnetisierung zur freien Energie dar. Dieser Beitrag wird in einer alternativen Bezeichnung auch Formanisotropie genannt.

Da der Entmagnetisierungstensor im Allgemeinen eine sehr komplexe Abhängigkeit

von der Probengeometrie aufweist, ist eine analytische Angabe der Tensorkomponenten lediglich für Spezialfälle einfacher Geometrien möglich. Für einen dünnen Film in der x - y -Ebene (siehe Abbildung 4.1) gilt lediglich für die z -Komponente $N_{zz} \neq 0$ [64]. Mit der Bedingung $\text{tr}\mathbf{N} = 1$, und damit $N_{zz} = 1$, folgt somit für einen dünnen Film

$$F_{\text{demag, film}} = \frac{\mu_0}{2} M^2 \sin^2 \Theta \cos^2 \Phi . \quad (4.13)$$

Aus dieser Relation sind die Auswirkungen der Formanisotropie auf die Magnetisierung unmittelbar ersichtlich, da F_{demag} für eine Magnetisierung in-plane ($\Phi = 90^\circ$) minimal wird und diese Orientierung von der Magnetisierung somit bevorzugt eingenommen wird.

Weiterhin lassen sich für ein allgemeines Ellipsoid analytische Ausdrücke der Tensorkomponenten angeben. Die in Abschnitt 4.6.5 untersuchten strukturierten Drähte aus Magnetit werden durch ein sogenanntes Slender Ellipsoid mit den Halbachsen l , b und h (Länge $l \gg$ Breite $b >$ Höhe h , siehe Abbildung 4.2) angenähert, dessen Entmagnetisierungsfaktoren sich wie folgt bestimmen [65]:

$$N_{xx} = \frac{bh}{l^2} \left(\ln \left(\frac{4l}{b+h} \right) - 1 \right) \quad (4.14)$$

$$N_{yy} = \frac{h}{b+h} - \frac{1}{2} \frac{bh}{l^2} \ln \left(\frac{4l}{b+h} \right) + \frac{bh(3b+h)}{4l^2(b+h)} \quad (4.15)$$

$$N_{zz} = \frac{b}{b+h} - \frac{1}{2} \frac{bh}{l^2} \ln \left(\frac{4l}{b+h} \right) + \frac{bh(b+3h)}{4l^2(b+h)} . \quad (4.16)$$

Mit diesen durch die Relation $\text{tr}\mathbf{N} = N_{xx} + N_{yy} + N_{zz} = 1$ verbundenen Entmagnetisierungsfaktoren ergibt sich für ein Ellipsoid:

$$F_{\text{demag, ellipsoid}} = \frac{\mu_0}{2} M^2 (N_{xx} \sin^2 \Theta \sin^2 \Phi + N_{yy} \cos^2 \Theta + N_{zz} \sin^2 \Theta \cos^2 \Phi) . \quad (4.17)$$

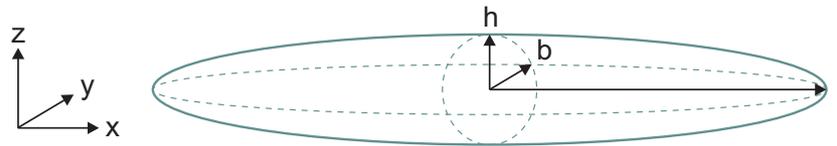


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung eines Slender Ellipsoids.

Anisotropiebeiträge eines einkristallinen, verspannten Films

Die im Folgenden betrachteten Anisotropien resultieren aus der kristallinen Struktur des Films. Die Parametrisierung dieser Beiträge erfolgt nicht auf der Basis einer mikroskopischen Motivation, sondern phänomenologisch auf makroskopischer Skala unter Berücksichtigung von Symmetriebetrachtungen.

Die Kristallanisotropie oder magnetokristalline Anisotropie hängt entscheidend von der lokalen Umgebung der magnetischen Momente ab. Eine phänomenologische Beschreibung wird somit die Symmetrie der lokalen Umgebung beinhalten. Hier hat sich die Beschreibung einer derartigen Symmetrie in der Form von Potenzen der Richtungskosinusse der Magnetisierung

$$\alpha_i = \frac{M_i}{M} \quad (4.18)$$

mit M_i als Projektion der Magnetisierung auf die i -te Kristallachse als zweckmäßig erwiesen. Aus allen möglichen Termen werden diejenigen ausgewählt, welche die Energie unter Symmetrioperationen invariant lassen. Für eine lokale Umgebung mit kubischer Symmetrie ergibt sich

$$F_c = K_{c1} (\alpha_x^2 \alpha_y^2 + \alpha_y^2 \alpha_z^2 + \alpha_z^2 \alpha_x^2) + K_{c2} (\alpha_x^2 \alpha_y^2 \alpha_z^2) , \quad (4.19)$$

mit den kubischen Anisotropiekonstanten erster und zweiter Ordnung K_{c1} und K_{c2} . Eine ausführliche Ableitung dieser Gleichung unter Symmetriebetrachtungen kann [61] entnommen werden. Durch eine Transformation in die durch Abbildung 4.1 definierten Koordinaten folgt

$$F_c = \frac{1}{4} K_{c1} (\sin^2 (2\Theta) + \sin^4 \Theta \sin^2 (2\Phi)) + \frac{1}{16} K_{c2} \sin^2 \Theta \sin^2 (2\Theta) \sin^2 (2\Phi) . \quad (4.20)$$

Da, wie aus Gleichung (4.19) hervorgeht, der 1. Ordnung der Kristallanisotropie bereits die 4. Ordnung der Richtungskosinusse entspricht, werden im Rahmen dieser Arbeit höhere Ordnungen nicht betrachtet. Deshalb nehmen wir im weiteren Verlauf $K_{c2} = 0$ an.

Die Verspannungsanisotropie oder magnetoelastische Anisotropie äußert sich im

Falle einer uniaxialen Verspannung in [001]-Richtung in der Form [62]

$$F_u = B\epsilon_{zz}\alpha_z^2, \quad (4.21)$$

mit der zz -Komponente ϵ_{zz} des Dehnungstensors und einer Proportionalitätskonstante B . Wie aus Gleichung (4.21) hervorgeht, fallen im Gegensatz zur kubischen Kristallanisotropie die Terme 2. Ordnung der Richtungskosinusse nicht weg. Eine derartige uniaxiale Verspannung resultiert somit in einem uniaxialen Anisotropiebeitrag, der sich nach Transformation in die Koordinatendefinition der Abbildung 4.1 wie folgt beschreibt:

$$F_u = K_{u,\text{strain}} \left(\frac{1}{2} - \sin^2 \Theta \cos^2 \Phi \right), \quad (4.22)$$

wobei $K_{u,\text{strain}}$ die uniaxiale Anisotropiekonstante angibt.

Eine weitere Symmetriereduzierung, die in einer uniaxialen Anisotropie resultiert, ist die Oberflächenanisotropie. Phänomenologisch kann die Oberflächenanisotropie in niedrigster Ordnung durch [62]

$$F_s = \frac{1}{d} K_{s1} \left(\frac{1}{2} - \sin^2 \Theta \cos^2 \Phi \right) \quad (4.23)$$

beschrieben werden, mit der Filmdicke d und der Oberflächenanisotropiekonstanten K_{s1} . Da die Oberflächenanisotropie invers mit der Dicke skaliert, spielt diese in den hier untersuchten Proben nur eine untergeordnete Rolle, findet jedoch in Abschnitt 4.6.3 Erwähnung.

Jeder Effekt, der in einer Winkelabhängigkeit der Form (4.22) resultiert, äußert sich somit in einer uniaxialen Anisotropie. Aus diesem Grund werden diese Beiträge nach [62] in einer effektiven uniaxialen Anisotropiekonstanten der Form

$$K_{u,[001]} = K_{u,\text{strain}} + K_{s1}/d + \dots \quad (4.24)$$

zusammengefasst.

4.2.2 Die Oberfläche der freien Energie

In Abwesenheit von Anisotropien, also im Fall $F_{\text{tot}} = F_{\text{stat}}$, weist die freie Energieoberfläche sphärische Symmetrie auf. Abbildung 4.3(a) zeigt den Einfluss einer kubischen Anisotropie mit $K_{c1} > 0$ auf eine isotrope freie Energieoberfläche. Zu entnehmen ist die vierzählige Anisotropie mit magnetisch leichten $\langle 100 \rangle$, mittelschweren $\langle 110 \rangle$ und harten $\langle 111 \rangle$ Richtungen für die Magnetisierung. In Abbildung 4.3(b) ist der Einfluss einer uniaxialen Anisotropie mit $K_{u,[001]} > 0$ auf die freie Energieoberfläche dargestellt. Erkennbar ist die zweizählige Anisotropie mit einer magnetisch harten Achse in $[001]$ -Richtung und eine dazu senkrechte leichte (001) Ebene. Eine Kombination aus kubischer und uniaxialer Anisotropie, also $F_{\text{tot}} = F_{\text{stat}} + F_c + F_u$, wie im Fall von verspannt aufgewachsenem Magnetit, kann Abbildung 4.3(c) entnommen werden.

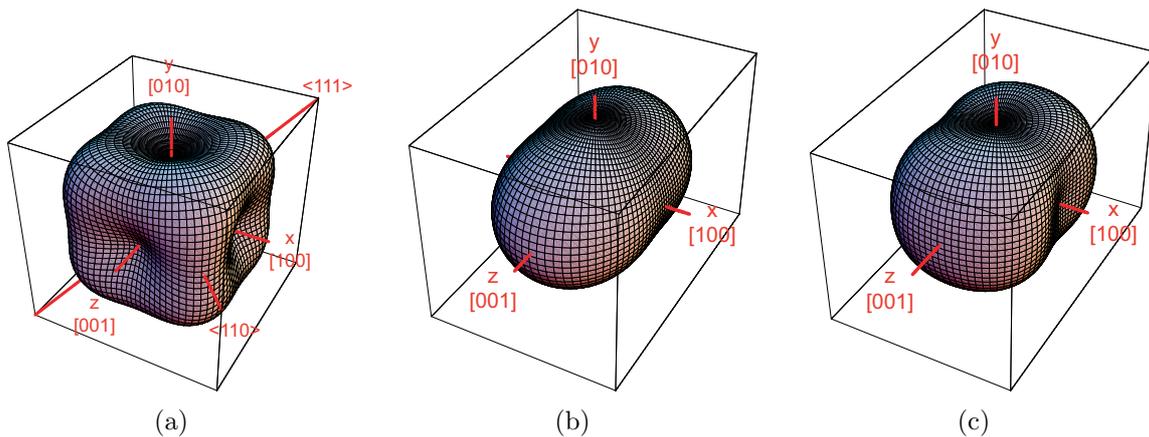


Abbildung 4.3: Oberflächen der freien Energie unter der Voraussetzung $\Theta = \theta$ und $\Phi = \phi$ (also $\mathbf{M} \parallel \mathbf{H}_0$ für alle Orientierungen von \mathbf{H}_0). (a) rein kubische, (b) rein uniaxiale und (c) kubische und uniaxiale Anisotropie.

4.2.3 Die totale freie Energiedichte

Unter Betrachtung der in Abschnitt 4.2.1 beschriebenen Energiebeiträge eines dünnen Films, also der Entmagnetisierung, der kubischen und uniaxialen Anisotropie folgt für

die totale freie Energiedichte

$$\begin{aligned}
F_{\text{tot}} &= F_{\text{stat}} + F_{\text{demag}} + F_{\text{c}} + F_{\text{u},[001]} & (4.25) \\
&= -\mu_0 M H_0 (\sin \Theta \sin \Phi \sin \theta \sin \phi + \cos \Theta \cos \theta + \sin \Theta \cos \Phi \sin \theta \cos \phi) + \\
&\quad \frac{\mu_0}{2} M^2 \sin^2 \Theta \cos^2 \Phi + \\
&\quad \frac{1}{4} K_{\text{c1}} (\sin^2 (2\Theta) + \sin^4 \Theta \sin^2 (2\Phi)) + \\
&\quad K_{\text{u},[001]} \left(\frac{1}{2} - \sin^2 \Theta \cos^2 \Phi \right) .
\end{aligned}$$

Da sowohl der Beitrag der Entmagnetisierung als auch der Beitrag der uniaxialen Anisotropie eine zweizählige Symmetrie mit der gleichen Winkelabhängigkeit aufweisen, können diese durch FMR-Messungen bei unveränderbarer Frequenz nicht voneinander getrennt werden. Aus diesem Grund werden sie zu einer effektiven uniaxialen Anisotropiekonstanten $K_{\text{u,eff},[001]}$,

$$K_{\text{u,eff},[001]} = \frac{1}{2} \mu_0 M^2 - K_{\text{u},[001]} , \quad (4.26)$$

zusammengefasst.

Die effektive uniaxiale Anisotropie und damit die magnetische Eigenschaft in [001]-Richtung hängt empfindlich vom Verhältnis der Formanisotropie und der uniaxialen Anisotropie ab. Da das Vorzeichen der uniaxialen Anisotropie von der Art der Verspannung abhängt, kann die Art der magnetischen Achse in Wachstumsrichtung von der Wahl des Substrats abhängen. So führt z. B. das Wachstum des magnetischen Halbleiters GaMnAs auf GaAs (kompressive Verspannung in der Ebene) zu einer magnetisch harten Achse in [001]-Richtung, während das Wachstum auf GaInAs (tensile Verspannung in der Ebene) in einer magnetisch leichten Achse in [001]-Richtung resultiert [66].

4.2.4 Die Bewegungsgleichungen der ferromagnetischen Resonanz

Die den im Laufe dieser Arbeit durchgeführten Simulationen zugrunde liegenden Bewegungsgleichungen der ferromagnetischen Resonanz sollen hier nur kurz angegeben werden. Eine Herleitung der Energieformulierung der Bewegungsgleichungen ist z. B. aus einer mit Gleichung (4.5) konsistenten Lagrangefunktion möglich und kann [64]

entnommen werden.

Die Resonanzbedingung in der Energieformulierung ergibt sich zu

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \frac{1}{M_s^2 \sin^2 \Theta} \left((\partial_\Phi^2 F_{\text{tot}}) (\partial_\Theta^2 F_{\text{tot}}) - (\partial_\Phi \partial_\Theta F_{\text{tot}})^2 \right), \quad (4.27)$$

ausgewertet in der Gleichgewichtsorientierung der Magnetisierung $\Theta = \Theta_0$ und $\Phi = \Phi_0$. Zusätzlich zur Resonanzbedingung (4.27) müssen also noch die beiden Gleichgewichtsbedingungen der Magnetisierung, also eine Minimierung der freien Energiedichte F_{tot} bezüglich Θ und Φ , erfüllt sein:

$$\partial_\Phi F_{\text{tot}} \Big|_{\Phi=\Phi_0} = \partial_\Theta F_{\text{tot}} \Big|_{\Theta=\Theta_0} = 0. \quad (4.28)$$

Die Resonanzbedingung (Gleichung (4.27)) beinhaltet ursprünglich auch einen Dämpfungsparameter α . Dieser wird jedoch vernachlässigt ($\alpha = 0$), da er keinen Einfluss auf die Resonanzposition, sondern nur auf die Linienform ausübt, und diese im Rahmen dieser Arbeit nicht systematisch untersucht wird.

Gleichung (4.27) zeigt die Motivation der Koordinatenwahl aus Abbildung 4.1. Die Berechnungen der FMR-Winkelabhängigkeit werden durch eine Variation des Winkels ϕ ausgeführt. Durch dieses spezielle Koordinatensystem in Bezug auf die Probe ist eine adäquate Wahl des Winkels θ immer so möglich, dass der $1/\sin^2 \Theta$ -Term in Gleichung (4.27) keine Singularitäten verursacht.

4.2.5 Spezialfälle der Resonanzbedingung

Wie bereits angegeben, sind im Allgemeinen das externe Magnetfeld $\mu_0 \mathbf{H}_0$ und die Magnetisierung \mathbf{M} nicht parallel, da \mathbf{M} sich bevorzugt in eine Richtung minimaler freier Energie, also entlang einer magnetisch leichter Achse, orientiert. Der Spezialfall $\mathbf{M} \parallel \mathbf{H}_0$ stellt sich nur ein, falls $\mu_0 \mathbf{H}_0$ mit beliebigem Betrag entlang einer magnetisch leichten Achse zeigt, oder falls $\mu_0 \mathbf{H}_0$ mit ausreichend großem Betrag entlang einer magnetisch mittelschweren oder harten Achse zeigt. Dies wird verdeutlicht durch die Simulationen in Abbildung 4.4, die mit den Anisotropieparametern der in Abschnitt 4.6.3 untersuchten Probe MA12a berechnet wurden. Die Definition der in Abbildung 4.4 angegebenen Winkel bezüglich des externen Feldes θ und ϕ , bzw. der Magnetisierung Θ und Φ , sind der Abbildung 4.1 zu entnehmen. Im Fall der Variation des Magnetfeldes oop ($\theta = 90^\circ$, siehe Abbildung 4.4(a)) stellt sich $\mathbf{M} \parallel \mathbf{H}_0$ ein für

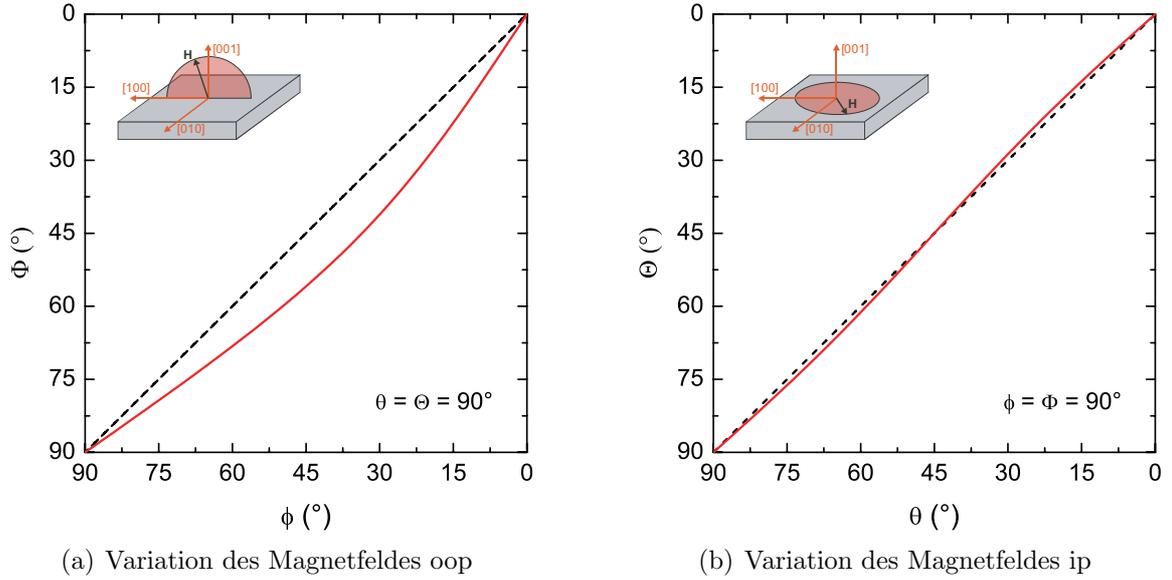


Abbildung 4.4: Gleichgewichtswinkel der Magnetisierung in Abhängigkeit der Orientierung des externen Magnetfeldes. Die der Simulationen zugrunde liegenden Parameter entstammen der Probe MA12a.

$\mathbf{H}_0 \parallel [100]$ ($\phi = 90^\circ$), also Magnetfeld entlang einer magnetisch leichten Achse, und für $\mathbf{H}_0 \parallel [001]$ ($\phi = 0^\circ$), und damit Magnetfeld entlang einer magnetisch harten Achse. Für Orientierungen des Magnetfeldes zwischen diesen Extrema gilt $\Phi < \phi$, die Richtung der Magnetisierung weicht hier also von der Richtung des Magnetfeldes ab und zeigt das Bestreben, sich entlang der magnetisch leichten Achse in $[100]$ zu legen. Eine analoge Betrachtung ist im Fall der Variation des Magnetfeldes ip ($\phi = 90^\circ$) möglich (Abbildung 4.4(b)). $\mathbf{M} \parallel \mathbf{H}_0$ gilt hier für Magnetfeld entlang magnetisch leichter Achsen ($\mathbf{H}_0 \parallel [100]$ ($\theta = 90^\circ$) und $\mathbf{H}_0 \parallel [010]$ ($\theta = 0^\circ$)) und entlang einer mittelschweren Achse ($\mathbf{H}_0 \parallel [110]$ ($\theta = 45^\circ$)). Die Abweichungen der Magnetisierung von der Richtung des Magnetfeldes sind im Fall oop stärker ausgeprägt, da hier betragsmäßig größere Anisotropien beteiligt sind als im Fall ip (siehe Abschnitt 4.6).

Analytische Spezialfälle der Gleichung (4.27) können somit für einen dünnen Film mit der totalen freien Energie aus Gleichung (4.25) nach [62] angegeben werden für

- Magnetfeld oop ($\phi = 0^\circ$):

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \left(\mu_0 H_{\text{res},[001]} - \mu_0 M + 2\frac{K_{\text{u},[001]}}{M} + 2\frac{K_{\text{c1}}}{M}\right)^2 \quad (4.29)$$

- Magnetfeld ip ($\phi = 90^\circ$), mit $\mathbf{H}_0 \parallel \langle 100 \rangle$ ($\theta = 90^\circ$):

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \left(\mu_0 H_{\text{res},[100]} + \mu_0 M - 2\frac{K_{\text{u},[001]}}{M} + 2\frac{K_{\text{c1}}}{M}\right) \left(\mu_0 H_{\text{res},[100]} + 2\frac{K_{\text{c1}}}{M}\right) \quad (4.30)$$

- Magnetfeld ip ($\phi = 90^\circ$), mit $\mathbf{H}_0 \parallel \langle 110 \rangle$ ($\theta = 45^\circ$):

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \left(\mu_0 H_{\text{res},[110]} + \mu_0 M - 2\frac{K_{\text{u},[001]}}{M} + 2\frac{K_{\text{c1}}}{M}\right) \left(\mu_0 H_{\text{res},[110]} - 2\frac{K_{\text{c1}}}{M}\right) \quad (4.31)$$

Der in Abschnitt 4.6.4 untersuchte Fe_3O_4 -Film auf ZnO weist auch in-plane eine uniaxiale Anisotropie in [010]-Richtung auf. Eine phänomenologische Beschreibung erfolgt mit der totalen freien Energiedichte

$$\begin{aligned} F_{\text{tot}} &= F_{\text{stat}} + F_{\text{u,eff},[001]} + F_{\text{u},[010]} \quad (4.32) \\ &= -\mu_0 M H_0 (\sin \Theta \sin \Phi \sin \theta \sin \phi + \cos \Theta \cos \theta + \sin \Theta \cos \Phi \sin \theta \cos \phi) + \\ &\quad K_{\text{u,eff},[001]} \sin^2 \Theta \cos^2 \Phi + \\ &\quad K_{\text{u},[010]} \cos^2 \Theta . \end{aligned}$$

Daraus lassen sich folgende Spezialfälle ableiten:

- Magnetfeld oop ($\phi = 0^\circ$):

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \left(\mu_0 H_{\text{res},[001]} + 2\frac{K_{\text{u},[010]}}{M} - 2\frac{K_{\text{u,eff},[001]}}{M}\right) \left(\mu_0 H_{\text{res},[001]} - 2\frac{K_{\text{u,eff},[001]}}{M}\right) \quad (4.33)$$

- Magnetfeld ip ($\phi = 90^\circ$), mit $\mathbf{H}_0 \parallel [100]$ ($\theta = 90^\circ$):

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \left(\mu_0 H_{\text{res},[100]} + 2\frac{K_{\text{u},[010]}}{M}\right) \left(\mu_0 H_{\text{res},[100]} + 2\frac{K_{\text{u,eff},[001]}}{M}\right) \quad (4.34)$$

- Magnetfeld ip ($\phi = 90^\circ$), mit $\mathbf{H}_0 \parallel [010]$ ($\theta = 0^\circ$):

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \left(\mu_0 H_{\text{res},[010]} - 2\frac{K_{\text{u},[010]}}{M} + 2\frac{K_{\text{u,eff},[001]}}{M}\right) \left(\mu_0 H_{\text{res},[010]} - 2\frac{K_{\text{u},[010]}}{M}\right) \quad (4.35)$$

In Kapitel 5 werden Untersuchungen zur Manipulation der Magnetisierung in dünnen Magnetitfilmen durchgeführt. Die mit einem Piezoaktor im Film induzierte Verspannung kann mit einer zusätzlichen uniaxialen Anisotropie in der Filmebene in [010]-Richtung beschrieben werden. Aus der totalen freien Energiedichte

$$\begin{aligned}
F_{\text{tot}} &= F_{\text{stat}} + F_{\text{u,eff,[001]}} + F_{\text{u,[010]}} + F_{\text{c}} & (4.36) \\
&= -\mu_0 M H_0 (\sin \Theta \sin \Phi \sin \theta \sin \phi + \cos \Theta \cos \theta + \sin \Theta \cos \Phi \sin \theta \cos \phi) + \\
&\quad K_{\text{u,eff,[001]}} \sin^2 \Theta \cos^2 \Phi + \\
&\quad K_{\text{u,[010]}} \cos^2 \Theta + \\
&\quad \frac{1}{4} K_{\text{c1}} (\sin^2 (2\Theta) + \sin^4 \Theta \sin^2 (2\Phi))
\end{aligned}$$

lassen sich folgende Spezialfälle bestimmen:

- Magnetfeld oop ($\phi = 0^\circ$):

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 &= \left(\mu_0 H_{\text{res,[001]}} + 2\frac{K_{\text{u,[010]}}}{M} - 2\frac{K_{\text{u,eff,[001]}}}{M} + 2\frac{K_{\text{c1}}}{M} \right) \times & (4.37) \\
&\quad \left(\mu_0 H_{\text{res,[001]}} - 2\frac{K_{\text{u,eff,[001]}}}{M} + 2\frac{K_{\text{c1}}}{M} \right)
\end{aligned}$$

- Magnetfeld ip ($\phi = 90^\circ$), mit $\mathbf{H}_0 \parallel [100]$ ($\theta = 90^\circ$):

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 &= \left(\mu_0 H_{\text{res,[100]}} + 2\frac{K_{\text{u,[010]}}}{M} + 2\frac{K_{\text{c1}}}{M} \right) \times & (4.38) \\
&\quad \left(\mu_0 H_{\text{res,[100]}} + 2\frac{K_{\text{u,eff,[001]}}}{M} + 2\frac{K_{\text{c1}}}{M} \right)
\end{aligned}$$

- Magnetfeld ip ($\phi = 90^\circ$), mit $\mathbf{H}_0 \parallel [110]$ ($\theta = 45^\circ$):

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \left(\mu_0 H_{\text{res,[110]}} + 2\frac{K_{\text{u,eff,[001]}}}{M} + \frac{K_{\text{c1}}}{M} \right) \left(\mu_0 H_{\text{res,[110]}} - 2\frac{K_{\text{c1}}}{M} \right) \quad (4.39)$$

- Magnetfeld ip ($\phi = 90^\circ$), mit $\mathbf{H}_0 \parallel [010]$ ($\theta = 0^\circ$):

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 &= \left(\mu_0 H_{\text{res,[010]}} - 2\frac{K_{\text{u,[010]}}}{M} + 2\frac{K_{\text{u,eff,[001]}}}{M} + 2\frac{K_{\text{c1}}}{M} \right) \times & (4.40) \\
&\quad \left(\mu_0 H_{\text{res,[010]}} - 2\frac{K_{\text{u,[010]}}}{M} + 2\frac{K_{\text{c1}}}{M} \right)
\end{aligned}$$

4.3 Simulationen der FMR-Winkelabhängigkeit

Die Simulation winkelabhängiger FMR-Messungen erfordert eine Parametrisierung der Bewegung des Magnetfeldes relativ zur Probe. Diese Parametrisierung erfolgt durch die Beschreibung der Magnetfeldvariation mittels des Winkels ϕ , also einer Drehung in der (010) Ebene. Zur Beschreibung beliebiger Drehungen des Magnetfeldes wird diese Drehebene durch entsprechende Transformationen um die x - (Abbildung 4.5(a)) und y -Achse (Abbildung 4.5(b)) verkippt, d. h. durch Drehungen um zwei Achsen und damit durch Angabe von zwei Winkeln ist eine Parametrisierung jeder beliebigen Drehung des Magnetfeldes möglich. Diese Transformation der parametrisierenden (010) Ebene erfolgt durch zwei aktive Transformationen ihrer Senkrechten, also der [010]-Richtung, auf die Drehachse.

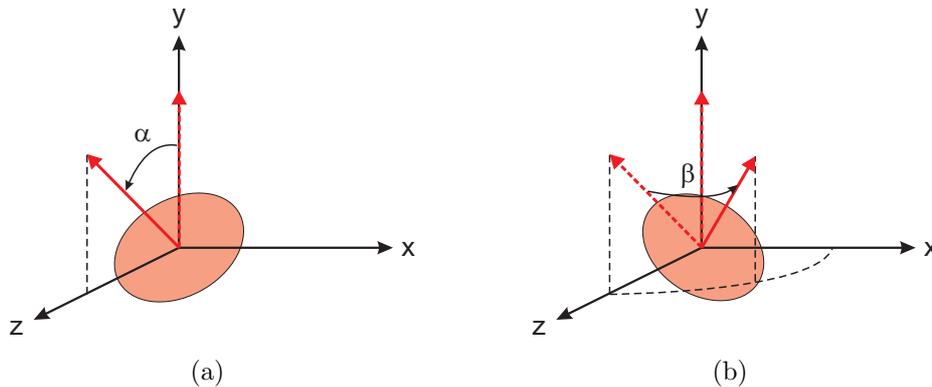


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung der Transformationen zur Parametrisierung der Bewegung des Magnetfeldes relativ zur Probe. (a) Rotation um x -Achse, (b) Rotation um y -Achse.

Die aktiven Transformationen werden durch Rotationen um die x -Achse bzw. um die um die y -Achse mit den Matrizen \mathbf{M}_x bzw. \mathbf{M}_y durchgeführt:

$$\mathbf{M}_x(\alpha) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \alpha & -\sin \alpha \\ 0 & \sin \alpha & \cos \alpha \end{pmatrix}, \quad \mathbf{M}_y(\alpha) = \begin{pmatrix} \cos \alpha & 0 & \sin \alpha \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \alpha & 0 & \cos \alpha \end{pmatrix}. \quad (4.41)$$

Die Transformation der [010]-Richtung auf die Drehachse wird durch eine Rotation erst um die x -Achse mit dem Winkel α , dann um die y -Achse mit dem Winkel β

durchgeföhrt, für die Gesamtmatrix \mathbf{M} folgt somit

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_y(\beta) \cdot \mathbf{M}_x(\alpha) \cdot \mathbf{r}(r, \theta, \phi) \quad (4.42)$$

$$= \mathbf{M}_y(\beta) \cdot \mathbf{M}_x(\alpha) \cdot \mathbf{r}\left(1, \frac{\pi}{2}, \omega\right) \quad (4.43)$$

$$= \begin{pmatrix} \cos \beta & \sin \alpha \cdot \sin \beta & \cos \alpha \cdot \sin \beta \\ 0 & \cos \alpha & -\sin \alpha \\ -\sin \beta & \sin \alpha \cdot \cos \beta & \cos \alpha \cos \beta \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \sin \omega \\ 0 \\ \cos \omega \end{pmatrix} \quad (4.44)$$

$$= \begin{pmatrix} \cos \alpha \cdot \sin \beta \cdot \cos \omega + \cos \beta \cdot \sin \omega \\ -\sin \alpha \cdot \cos \omega \\ \cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot \cos \omega - \sin \beta \cdot \sin \omega \end{pmatrix}, \quad (4.45)$$

wobei der Vektor $\mathbf{r}(r, \theta, \phi) = \mathbf{r}\left(1, \frac{\pi}{2}, \omega\right)$ eine Parametrisierung der x - z -Ebene ($\theta = 90^\circ$) durch den Winkel ω darstellt, $\mathbf{M}_x(\alpha)$ bzw. $\mathbf{M}_y(\beta)$ bezeichnen Rotationen um die x - bzw. y -Achse mit den Winkeln α bzw. β , also eine Verkipfung der Drehebene um die x - bzw. y -Achse.

Ein mittelfristiges Ziel der im Rahmen dieser Arbeit begonnenen Untersuchung der magnetischen Anisotropie von Fe_3O_4 -Filmen ist der Vergleich von Magnetitfilmen auf $\text{MgO}(100)$, $\text{MgO}(110)$ und $\text{MgO}(111)$. Für diese drei Wachstumsrichtungen von Magnetit wurden entsprechende Transformationsmatrizen für Winkelserien jeweils out-of-plane und in-plane entwickelt. Aus Zeitgründen konnte im Rahmen dieser Diplomarbeit nur die Untersuchung von $\text{MgO}(100)$ erfolgen. Abbildung 4.6 zeigt entsprechende Simulationen für die Variation des Magnetfeldes out-of-plane bzw. in-plane. Die Simulationen wurden mit den in Abbildung 4.6(a) angegebenen Parametern durchgeführt, diese entstammen der in Abschnitt 4.6.3 untersuchten Probe MA12a. Die Variation des Magnetfeldes oop in Abbildung 4.6(a) zeigt eine uniaxiale Anisotropie in Wachstumsrichtung für alle drei Kristallorientierungen, die Drehung ip in Abbildung 4.6(b) spiegelt die Symmetrien der jeweiligen Orientierung wider: 90° -Periode für $\text{Fe}_3\text{O}_4(100)$, modulierte 90° -Periode für $\text{Fe}_3\text{O}_4(110)$ und 60° -Periode für $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$.

4.4 Aufbau der FMR-Messapparatur

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen Messungen wurden an einem konventionellen Bruker ESP 300 Spektrometer durchgeführt, dessen schematischer Aufbau in Abbildung 4.7(a) dargestellt ist. Die Apparatur besteht aus einem normalleitenden

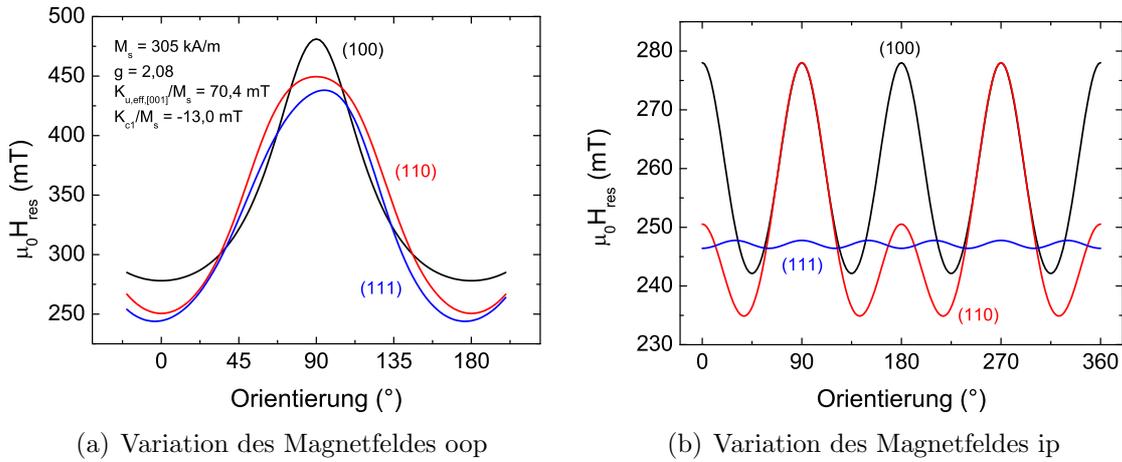


Abbildung 4.6: Simulationen winkelabhängiger FMR-Messungen von Magnetit verschiedener Wachstumsrichtungen.

den, wassergekühlten Magneten, der ein homogenes dc Magnetfeld im Bereich von $0 \text{ T} \leq \mu_0 H_0 \leq 1 \text{ T}$ erzeugt. Zwischen seinen Polschuhen befindet sich ein TE102-Mikrowellenresonator mit einer Resonanzfrequenz von ca. 9,3 GHz, der über Hohlleiter mit einer X-Band Mikrowellenbrücke verbunden ist. Die von einem Gunn-Dioden Array erzeugte Mikrowellenstrahlung mit einer maximalen Leistung von $P_0 = 200 \text{ mW}$ wird in zwei Teile gleicher Leistung aufgespalten. Da die Detektionsdiode für einen linearen Nachweis der zu detektierenden Leistung eine bestimmte Vorspannung benötigt, wird mit Hilfe des Referenzarmes der Arbeitspunkt der Diode eingestellt (Bias). Der andere Teil der Mikrowellenstrahlung wird nach Durchlaufen eines Abschwächers, der die Mikrowellenleistung in 1 dB-Schritten um maximal 60 dB reduziert, über einen Zirkulator in den Resonator geleitet. Die Impedanz des Resonators wird außerhalb der magnetischen Resonanz über eine mechanisch abstimmbare Iris kritisch an den Hohlleiter angekoppelt, so dass außerhalb der Resonanz keine Mikrowellenleistung mehr in den Hohlleiter reflektiert wird. Im Zustand der Resonanz ist durch Resonanzabsorption in der magnetischen Schicht der Probe die Impedanzanpassung des Resonators nicht mehr optimal, wodurch Mikrowellenleistung reflektiert wird. Dieses reflektierte Signal wird über den Zirkulator weitergeleitet, interferiert mit dem Signal des Referenzarmes und wird schließlich von der Diode detektiert. Durch den sich im Referenzarm befindenden Phasenschieber kann entweder in Absorption oder Dispersion gemessen werden. Sämtliche FMR-Spektren in dieser Arbeit wurden in Absorption

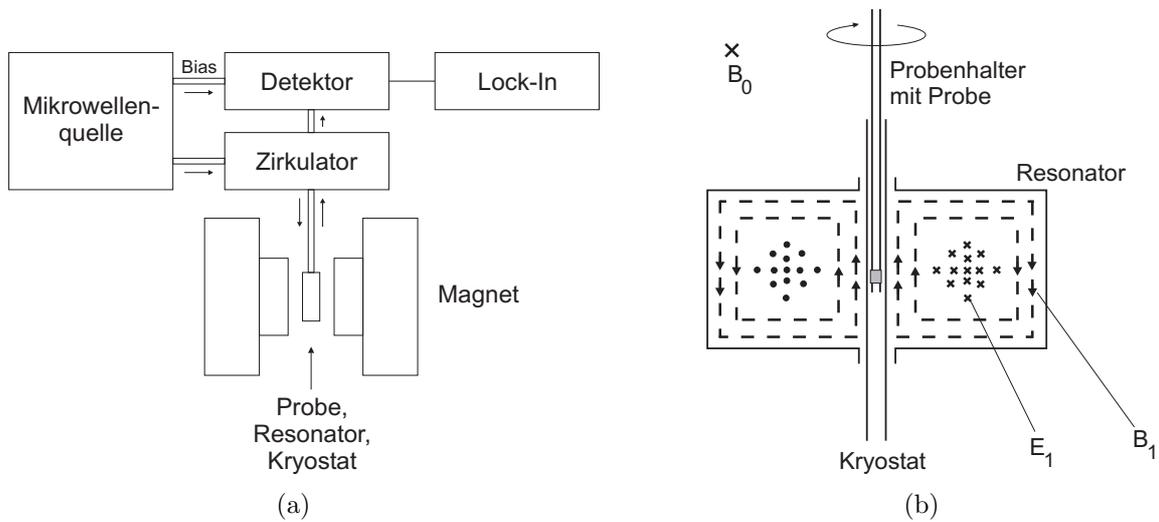


Abbildung 4.7: (a) Schematischer Aufbau der FMR-Apparatur mit Modenbild des Resonators [39]. (b) Modenbild des TE102 Mikrowellenresonators. Die gestrichelten Linien zeigen den Verlauf des magnetischen Mikrowellenfeldes \mathbf{H}_1 . Das elektrische Mikrowellenfeld \mathbf{E}_1 und das statische externe Magnetfeld \mathbf{H}_0 sind dazu senkrecht orientiert [62].

gemessen.

Das Modenbild des Resonators ist in Abbildung 4.7(b) dargestellt. Die auf der Resonatorachse in der Mitte des Resonators drehbar gelagerte Probe befindet sich in einem Maximum des magnetischen Mikrowellenfeldes H_1 und einem Knoten des elektrischen Mikrowellenfeldes E_1 . Das externe dc Magnetfeld \mathbf{H}_0 ist parallel zu \mathbf{E}_1 , und nach Voraussetzung für das Auftreten einer resonanten Mikrowellenabsorption senkrecht zu \mathbf{H}_1 . Winkelabhängige Messungen erfolgen automatisiert durch ein Goniometer, das eine sehr hohe Präzision der Winkeldrehung erlaubt. Im Resonator ist auf dessen Symmetrieachse ein Gasflusskryostat installiert, in dem die Probe von gasförmigen Helium bei Temperaturen $T \geq 4,2 \text{ K}$ umströmt werden kann.

Zur Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses wird das von der Diode detektierte Signal mittels Lock-In-Verstärker ausgelesen. Ein dafür benötigtes entsprechendes Referenzsignal wird mithilfe einer Modulation des dc Magnetfeldes H_0 durch ein ac Magnetfeld H_{mod} der Frequenz 100 kHz und einer Amplitude von maximal 3,2 mT realisiert. Diese Detektionstechnik liefert die Ableitung des ursprünglichen Absorptionssignals (Abbildung 4.8).

Das Signal des Lock-In-Verstärkers wird mittels eines Computerprogramms weiterverarbeitet, welches das Magnetfeld in 1024 diskrete Feldwerte unterteilt. Für eine möglichst exakte Bestimmung der Resonanzposition wird die Breite der Magnetfeldvariation (im Folgenden mit Feldbereich bezeichnet) derart gewählt, dass das Spektrum mit einer hinreichend hohen Auflösung aufgezeichnet wird.

4.5 Linienform

Aus der Lösung der Bloch-Gleichungen folgt für die Linienform einer resonanten Mikrowellenabsorption eine Lorentzkurve [67]. Bedingt durch die Verwendung eines Lock-In-Verstärkers wird somit also die Ableitung einer Lorentzkurve detektiert (Abbildung 4.8). Im Folgenden wird diese als FMR-Signal gemessene Ableitung $y'(\mu_0 H_0)$

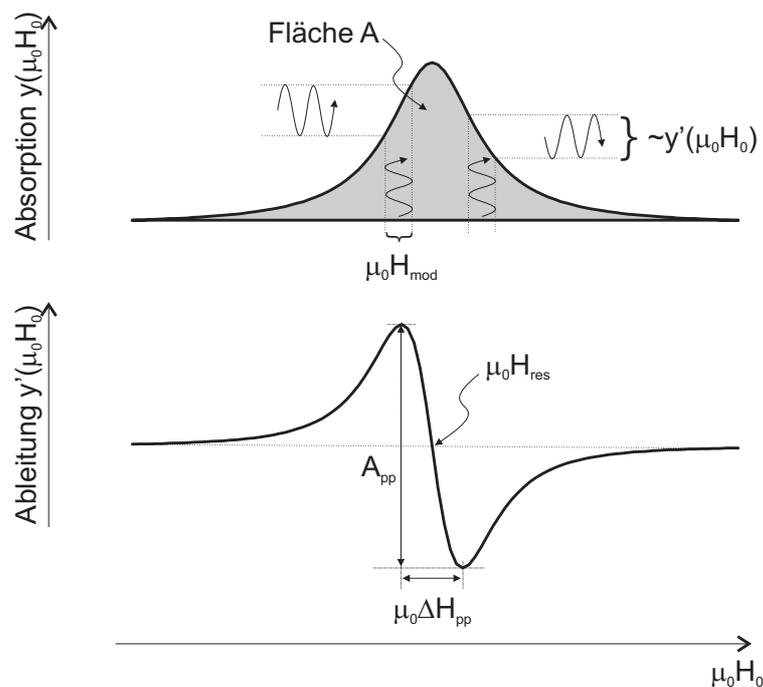


Abbildung 4.8: Lorentzkurve der resonanten Mikrowellenabsorption und die entsprechende durch den Lock-In-Verstärker detektierte Ableitung. Eine Erläuterung der verwendeten Abkürzungen erfolgt im Text [67].

durch die Termini Resonanzfeld $\mu_0 H_{\text{res}}$, Peak-to-Peak Linienbreite $\mu_0 \Delta H_{\text{pp}}$ und Peak-to-Peak Amplitude A_{pp} charakterisiert. Experimentell werden, falls nicht anders an-

gegeben, die Maxima und Minima der Spektren automatisiert per Software-Skript ausgelesen und daraus A_{pp} und $\mu_0\Delta H_{\text{pp}}$ berechnet. Die Resonanzfelder $\mu_0 H_{\text{res}}$ werden durch den arithmetischen Mittelwert der Feldwerte dieser Extrema bestimmt.

In der konventionellen FMR ist die Signalintensität $I_{\text{FMR}} \propto \int y(H_0) dH_0$ durch die Fläche unter dem Absorptionssignal gegeben [68]. Aufgrund der feldmodulierenden Lock-In-Technik, durch welche die Ableitung der Absorption in Abhängigkeit des angelegten Magnetfeldes gemessen wird, gilt für die Intensität nach [68]

$$I_{\text{FMR}} \propto A_{\text{pp}}(\mu_0\Delta H_{\text{pp}})^2. \quad (4.46)$$

Da die Intensität der paramagnetischen Resonanz mit der Anzahl der magnetischen Momente in der Probe skaliert, ist diese proportional zum Probenvolumen. In Abschnitt 4.6.1 wird gezeigt, dass dieser Zusammenhang auch im Fall der ferromagnetischen Resonanz gültig ist. Um Messungen bei verschiedenen zugrunde liegenden Parametern vergleichen zu können, wird die normierte Intensität betrachtet:

$$I_{\text{FMR,n}} \propto \frac{A_{\text{pp}}(\mu_0\Delta H_{\text{pp}})^2 \cdot S}{SW \cdot H_{\text{mod}} \cdot \sqrt{P_{\text{MW}}}}, \quad (4.47)$$

wobei S die am Lock-In eingestellte Empfindlichkeit, SW die Anzahl der Durchläufe des Feldbereichs pro Messung, H_{mod} die Modulationsamplitude des ac Magnetfeldes und P_{MW} die Leistung der eingestrahlten Mikrowelle angibt [67].

4.6 Experimentelle Ergebnisse

In diesem Abschnitt erfolgt eine Darstellung der Probencharakterisierung durch konventionelle ferromagnetische Resonanz. Bei den hier untersuchten Proben handelt es sich zunächst um in der Ebene ausgedehnte Fe_3O_4 -Filme auf den Substratmaterialien MgO und ZnO, deren laterale Abmessungen die Filmdicke um viele Größenordnungen ($> 10^4$) übersteigen. Weiterhin wurden zur gezielten Untersuchung der Formanisotropie mikrostrukturierte Drähte hergestellt, deren laterale Abmessungen näher an der Filmdicke lagen.

Zur Charakterisierung der magnetischen Anisotropie sind FMR-Messungen als Funktion der Orientierung zwischen externem Magnetfeld und Film erforderlich. Um einen in Hinsicht auf die in dieser Arbeit relevanten Anisotropien vollständigen Satz Anisotropiekonstanten bestimmen zu können, erfolgten die winkelabhängigen Messungen

sowohl in der Messkonfiguration out-of-plane (Variation des Magnetfeldes in einer Ebene senkrecht zur Filmebene) als auch in der Konfiguration in-plane (Variation des Magnetfeldes in der Filmebene). Einführend sei hier bezüglich winkelabhängiger Messungen noch betont, dass das Resonanzfeld am niedrigsten ist, falls das externe Feld in Richtung einer leichten magnetischen Achse zeigt, und am höchsten, falls das externe Feld in Richtung einer harten magnetischen Achse weist.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse im Vergleich zu Literaturdaten zeigt Tabelle 4.1. Die experimentelle Bestimmung der in der Tabelle aufgeführten magnetischen Parameter (Anisotropiekonstanten, g-Faktor) wird in den folgenden Abschnitten im Detail diskutiert.

4.6.1 Empfindlichkeitsgrenze für FMR-Messungen an Magnetit

Um die Proportionalität der Signalintensität zum Probenvolumen zu prüfen, wurden zunächst Fe_3O_4 -Filme in Proben mit unterschiedlichem Volumen strukturiert. Abbildung 4.9 zeigt die FMR-Intensität in Abhängigkeit des Probenvolumens V . Die zugrunde liegenden Messungen wurden an acht verschiedenen Fe_3O_4 auf $\text{MgO}(001)$ -Proben durchgeführt, das Magnetfeld war dabei immer in $[100]$ -Richtung orientiert. Die Modulationsamplitude des ac Magnetfeldes betrug dabei konstant 3,2 mT bei einer Frequenz $f = 100$ kHz, jede Messung bestand aus einem Durchlauf des Feldbereichs. Die Daten bestätigen klar die Proportionalität der FMR-Intensität $I_{\text{FMR},n}$ zum Probenvolumen V . Es existiert somit ein gewisser Grenzwert des Volumens, unterhalb dessen ein gut auflösbares FMR-Signal nicht mehr messbar ist, bzw. unterhalb dessen das Signal-zu-Rausch-Verhältnis für eine quantitative Datenauswertung zu klein wird. Eine quantitative Auswertung der Daten aus Abbildung 4.9 ist aufgrund der großen Fehlerbehaftung nur schwer möglich, da bei den strukturierten Filmen mit kleinem Probenvolumen dieses zwar sehr genau bestimmbar ist, die Amplitude und Linienbreite des Signals jedoch nur mit relativ hoher Ungenauigkeit auslesbar ist. Bei den vermessenen unstrukturierten Proben ist das FMR-Signal sehr rauscharm, jedoch ist hier das Probenvolumen nur mit großer Ungenauigkeit zu bestimmen. In allen unseren Proben ($V \geq 1300 \mu\text{m}^3$) konnte eine ferromagnetische Resonanz gemessen werden. Aufgrund der experimentellen Erfahrung kann aber ein für die Untersuchung der magnetischen Anisotropie (winkelabhängige FMR-Messungen) nötiger Grenzwert des Magnetitvolumens bei noch sehr gutem Signal-zu-Rausch-Verhältnis von $V \approx 4000 \mu\text{m}^3$ angegeben werden. Dies entspricht mit den typischen Werten der

Probe	Substrat	Wachst.	Struktur	Charakter.	d [nm]	M_s [kA/m]	T_V [K]	g	$K_{u,eff}/M_s$ [mT]	K_{c1}/M_s [mT]
MA12a	MgO(001)	PLD	ep., k. v.	FMR (300 K)	38	305	n. b.	2,08	70,4	-13,0
MA12a	MgO(001)	PLD	ep., k. v.	FMR (5 K)	38	11160*	n. b.	2,35	100,3	-13,8
M18b	MgO(001)	PLD	ep., k. v.	FMR (300 K)	39	334	n. b.	2,17	175,8	1,0
M18b	MgO(001)	PLD	ep., k. v.	FMR (4,2 K)	39	3340*	n. b.	-	≈170	n. b.
MA11c	MgO(001)	PLD	ep., k. v.	FMR (300 K)	44	305	n. b.	2,02	80,2 / 2,8**	-14,7
M16a	ZnO(0001)	PLD	ep., rel.	FMR (300 K)	31	378	≈112	2,41	252,4 / 3,7**	n. b.
1 [4]	MgO(001)	PLD	k. A.	FMR (300 K)	30,0	k. A.	k. A.	2,12	125	n. b.
2 [4]	MgO(001)	PLD	k. A.	FMR (300 K)	60,0	≈480	k. A.	2,12	200	n. b.
3 [69]	MgO(001)	MBE	ep.	FMR (300 K)	30	496	≈105	2,12	223	-17
1 [70]	MgO(001)	RES	k. A.	FMR (300 K)	11	k. A.	k. A.	k. A.	128,6	2,2
1c [43]	MgO(001)	RES	ep., k. v.	TOM (300 K)	54,0	431	108	n. a.	k. A.	-9,7
1d [43]	MgO(001)	RES	ep., k. v.	TOM (300 K)	13,4	422	92	n. a.	k. A.	-5,7
2c [43]	MgO(001)	RES	ep., k. v.	TOM (300 K)	50,0	449	102	n. a.	k. A.	-13,5
3b [43]	MgO(001)	RES	ep., k. v.	TOM (300 K)	13,2	414	k. A.	n. a.	k. A.	-9,9

Tabelle 4.1: Übersicht der im Rahmen dieser Arbeit charakterisierten Proben im Vergleich mit Literaturdaten. Dabei sind aus der Literatur nur die zum Vergleich relevanten Proben mit Dicken $10\text{ nm} < d < 60\text{ nm}$ aufgeführt. Anisotropieparameter bei 5 K von Proben mit $10\text{ nm} < d < 60\text{ nm}$ sind unseres Wissens bisher nicht veröffentlicht. Erläuterung der Abkürzungen: d=Dicke, PLD=Pulsed Laser Deposition, MBE=Molecular Beam Epitaxy, RES=Reactive Sputtering, FMR=ferromagnetische Resonanz, TOM=Torque-Magnetometer, ep.=epitaktisch, k. v.=kohärent verspannt, rel.=relaxiert, n. b.=in der Messung nicht beobachtbar, k. A.=keine Angabe, n. a.=nicht anwendbar, *=dominierender Paramagnetismus bei tiefen Temperaturen. Wegen des starken Paramagnetismus bei tiefen Temperaturen wurde zur Berechnung der Anisotropiekonstanten für alle Temperaturen $M_s(300\text{ K})$ verwendet. **= $(K_{u,eff,[001]}/M_s) / (K_{u,in-plane}/M_s)$.

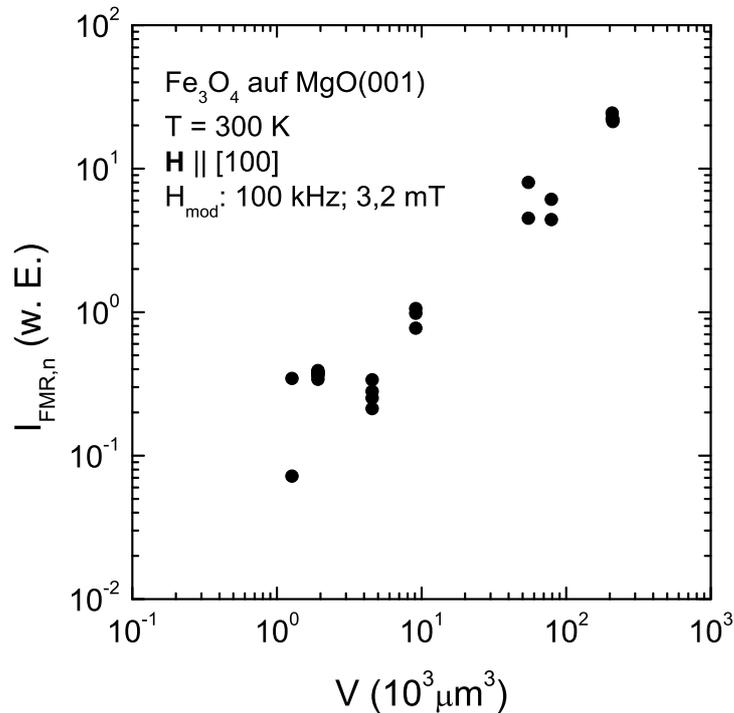


Abbildung 4.9: Normierte Intensität der Resonanzabsorption in Abhängigkeit des Probenvolumens. Die Daten beziehen sich auf Messungen an acht verschiedenen Fe_3O_4 auf $\text{MgO}(001)$ -Proben mit dem Magnetfeld in $[100]$ -Richtung.

Sättigungsmagnetisierung $M_s \approx 300 \text{ kA/m}$ von Magnetit einem magnetischen Moment von $m \approx 10^{-9} \text{ Am}^2$ (SI) $\hat{=} 10^{-6} \text{ emu}$ (cgs).

4.6.2 Abhängigkeit von der Mikrowellenleistung

In diesem Abschnitt soll die Abhängigkeit der konventionellen FMR von der Mikrowellenleistung behandelt werden. Abbildung 4.10(a) zeigt FMR-Spektren von Magnetit bei 300 K für das Magnetfeld sowohl in der Filmebene (ip), als auch senkrecht zur Filmebene (oop) für Leistungen der eingestrahnten Mikrowelle im Bereich $0,02 \text{ mW} \leq P_{\text{MW}} \leq 200 \text{ mW}$. Zur besseren Vergleichbarkeit sind die Spektren gemäß des Zusammenhangs der Gleichung (4.47) auf die Quadratwurzel der Mikrowellenleistung normiert. Die Abbildungen 4.10(b) und 4.10(c) zeigen für Magnetfeld ip bzw. oop die Peak-to-Peak Amplitude A_{pp} (schwarz, linke Skala), die Peak-to-Peak Linienbreite

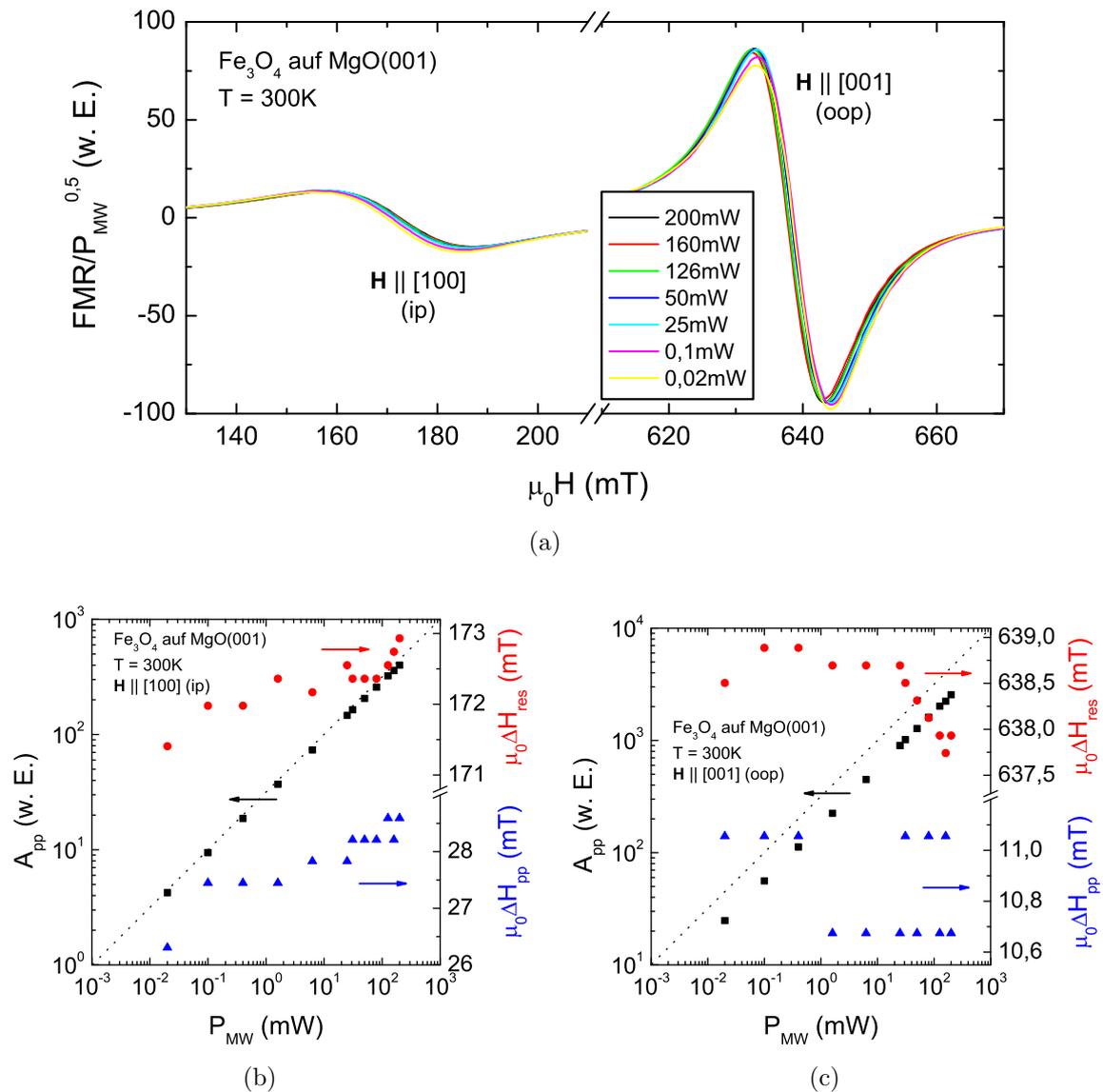


Abbildung 4.10: (a) FMR-Spektren der Probe M18b bei unterschiedlicher Mikrowellenleistung mit dem externen Magnetfeld sowohl ip als auch oop bei 300 K. Die Spektren sind gemäß Gleichung (4.47) auf P_{MW} normiert. (b), (c) Dargestellt sind für Magnetfeld ip bzw. oop: Peak-to-Peak Amplitude A_{pp} (schwarz, linke Skala), Peak-to-Peak Linienbreite $\mu_0\Delta H_{pp}$ (blau, rechte Skala) und Resonanzfeld H_{res} (rot, rechte Skala) der FMR-Spektren in Abhängigkeit der Mikrowellenleistung.

$\mu_0\Delta H_{\text{pp}}$ (blau, rechte Skala) und das Resonanzfeld μ_0H_{res} (rot, rechte Skala) in Abhängigkeit der Mikrowellenleistung in einem Bereich $0,02 \text{ mW} \leq P_{\text{MW}} \leq 200 \text{ mW}$. Wie die Abbildungen 4.10(a)–4.10(c) zeigen, verhalten sich die experimentell gemessenen Amplituden proportional zur Quadratwurzel der Mikrowellenleistung ($A_{\text{pp}} \propto \sqrt{P_{\text{MW}}}$, die Amplituden in den Abbildungen 4.10(b) und 4.10(c) verhalten sich über drei Größenordnungen linear zur Mikrowellenleistung über sechs Größenordnungen). Also ist Gleichung (4.47) sehr gut erfüllt. Da die Intensität bei wiederholtem Einbau einer Probe Schwankungen von mehr als 20% aufweisen kann, ist die Linienbreite der oop-Messung (Abbildung 4.10(c)) im Rahmen des experimentellen Fehlers konstant und somit unabhängig von der Mikrowellenleistung. In-plane (Abbildung 4.10(b)) ändert sich die Linienbreite um ca. 10%, was vermutlich auf eine zu kleine Wartezeit zwischen der Einkopplung der Mikrowelle in den Resonator und dem Start der Messung und somit auf einen noch nicht vorhandenen Gleichgewichtszustand zurückzuführen ist. Die Änderung der Linienbreite in Abhängigkeit der Mikrowellenleistung ist mit 9% gegenüber der Änderung der Amplitude mit 9400% aber vernachlässigbar gering, so dass die Linienbreite auch in der ip-Messung in guter Näherung als konstant betrachtet werden kann. Allerdings erfolgt eine Verschiebung der FMR-Resonanzfelder in Abhängigkeit der Mikrowellenleistung. Während das Resonanzfeld bei niedrigen Leistungen von P_{MW} unabhängig ist, nimmt das Resonanzfeld mit zunehmender Mikrowellenleistung für Magnetfeld ip zu (Abbildung 4.10(b)) und für Magnetfeld oop ab (Abbildung 4.10(c)). Dies erklärt sich durch einen nichtresonanten Heizprozess der Mikrowelle, also eine Verschiebung der FMR-Spektren bedingt durch Änderungen der Temperatur. Auch van der Heijden et al. beobachten ein Abfallen des Resonanzfeldes bei Magnetfeld oop mit steigender Temperatur in einem Temperaturbereich um 300 K [69]. Dies wird erklärt durch einen Anstieg der kubischen Anisotropiekonstanten in diesem Temperaturbereich unter Annahme einer konstanten Sättigungsmagnetisierung und einer bedingt durch konstante kohärente Verspannung ebenso konstanten uniaxialen Anisotropie in [001]-Richtung. Dadurch geht aus Gleichung (4.29) ein mit ansteigender kubischer Anisotropiekonstante abfallendes Resonanzfeld hervor [69]. Diese Erklärung ist jedoch nicht konsistent übertragbar auf unsere Messungen mit Magnetfeld ip, da mit dieser Argumentation nach Gleichung (4.30) in diesem Fall ebenso ein mit zunehmender Temperatur abfallendes Resonanzfeld resultieren müsste. Wir schlagen deshalb eine andere Interpretation vor, nämlich einer gegenüber den Anisotropiekonstanten wesentlich stärkeren Temperaturabhängigkeit der Sätti-

gungsmagnetisierung. Da diese mit zunehmender Temperatur abnimmt, folgt aus den Gleichungen (4.29) und (4.30) konsistent das beobachtete unterschiedliche Temperaturverhalten. Das Resonanzfeld bewegt sich somit mit zunehmender Temperatur und damit abnehmender Sättigungsmagnetisierung in Richtung des paramagnetischen Limes ($\mu_0 H_{\text{para}} \approx 330 \text{ mT}$).

4.6.3 Magnetit auf MgO

Eine vollständige Charakterisierung der magnetischen Anisotropie erfolgte an zwei verschiedenen Fe_3O_4 -Filmen auf $\text{MgO}(001)$, den Proben MA12a und M18b, durch winkelabhängige Messungen in den Messkonfigurationen oop und ip bei jeweils Raumtemperatur ($T = 300 \text{ K}$) und bei tiefer Temperatur (5,0 K bzw. 4,2 K). Die $[100]$ -Richtung des Koordinatensystems weist in eine kristallographische $\langle 100 \rangle$ -Richtung von Magnetit (Abbildung 4.1). Drehung oop bedeutet Variation des Magnetfeldes in der (010) -Kristallebene, Drehung ip variiert das Magnetfeld in der (001) -Kristallebene. Aus experimentellen Gründen weicht die Definition der Winkel jedoch von der Definition der Winkel des Standardkoordinatensystems (Abbildung 4.1) ab (für eine eingehendere Erläuterung siehe Abschnitt 5.1): eine Orientierung 0° bedeutet sowohl in der Konfiguration oop als auch in der Konfiguration ip $\mathbf{H} \parallel [100]$, die Orientierung des Magnetfeldes relativ zum Film ist also für diese beiden Fälle identisch.

Da die Proben stark unterschiedliches Verhalten zeigten, werden diese nacheinander folgend diskutiert. An der ersten Probe (MA12a) erfolgt eine vollständige Charakterisierung, an der zweiten (M18b) werden dann die Unterschiede aufgezeigt und mögliche Ursachen dafür benannt.

Ferromagnetische Resonanz in Magnetit

In Abbildung 4.11 ist die Magnetfeldabhängigkeit der Resonanzbedingung (4.27) für eine Variation des externen Magnetfeldes in der Probenebene dargestellt. Die Simulation wurde mit den weiter unten in diesem Abschnitt bestimmten Parametern der Probe MA12a durchgeführt. Wie die Simulation zeigt, besitzt die Resonanzbedingung im gesamten dargestellten Frequenzraum ($2 \text{ GHz} \leq \nu_{\text{MW}} \leq 40 \text{ GHz}$) linearen Charakter, es existiert also für jede Mikrowellenfrequenz und jede Orientierung genau eine Resonanz. Dies steht im Gegensatz zu dünnen Fe-Filmen, die für bestimmte Mikrowellenfrequenzen mehrere Resonanzen aufweisen [71]. In den Experimenten im X-Band mit einer Frequenz von ungefähr 9,3 GHz, die wir nun diskutieren, erwarten wir also

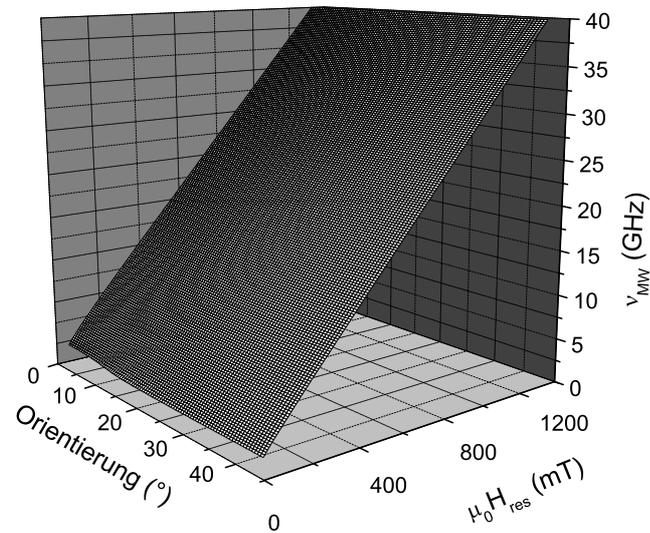


Abbildung 4.11: Magnetfeldabhängigkeit der Mikrowellenfrequenz für eine Variation des externen Magnetfeldes in der Probenebene.

zu jeder \mathbf{H} -Orientierung genau eine Resonanz.

Probe MA12a

Die Probe MA12a ist ein Fe_3O_4 -Film mit einer Dicke von 38 nm auf $\text{MgO}(001)$, der in Form eines Quadrats mit den lateralen Abmessungen $1200 \times 1200 \mu\text{m}^2$ strukturiert wurde.

Abbildung 4.12 zeigt winkelabhängige FMR-Messungen an der Probe MA12a bei Temperatur $T = 300$ K. Die einzelnen Spektren der unter verschiedenen Winkeln des externen Magnetfeldes aufgenommenen Messungen sind auf der Ordinate um einen willkürlichen Offset gegeneinander verschoben. Die Orientierungen des externen Magnetfeldes sind den Beschriftungen der Abbildungen zu entnehmen. Die einer Drehung des Magnetfeldes oop, also in der (010) Ebene zugehörigen Spektren sind in Abbildung 4.12(a) dargestellt. Die Spektren sind im Bereich der Orientierung 0° bis 180° in 3° -Schritten aufgetragen. Deutlich zu erkennen ist hier die 180° -Periode, welche einer uniaxialen Anisotropie entspricht, mit einer magnetisch harten Achse in $[001]$ -Richtung, also senkrecht zur Filmebene. Abbildung 4.12(b) zeigt eine Drehung des Magnetfeldes ip, also in der Filmebene ((001) Ebene) in einem Bereich von 0° bis 180° in 2° -Schritten. Diese Spektren weisen eine 90° -Periode auf, die aus einer biaxia-

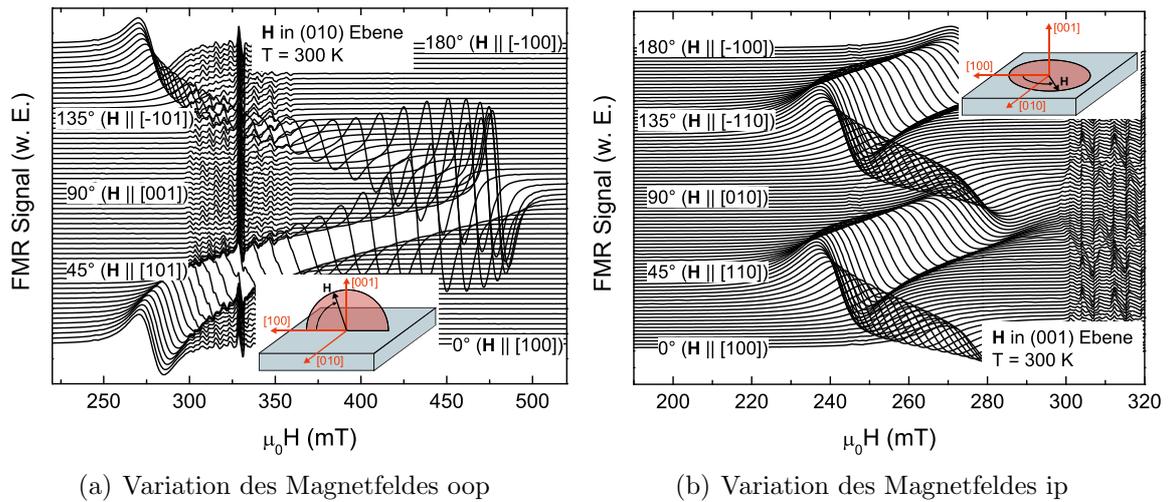


Abbildung 4.12: Winkelabhängige FMR-Messungen bei 300 K an der Probe MA12a unter Drehung des Magnetfeldes (a) oop in der (010) Ebene und (b) ip in der (001) Ebene.

len Anisotropie in der Ebene aufgrund des Wachstums eines kubischen Materials in [001]-Richtung resultiert, mit zwei aufeinander senkrecht stehenden harten Achsen in der Filmebene (eine Quantifizierung der Stärke der beteiligten Anisotropien erfolgt weiter unten in diesem Abschnitt). Die schmalen Resonanzen bei $\mu_0 H \approx 330$ mT (entspricht dem g-Faktor $g = 2$) entstehen durch paramagnetische Resonanzen im MgO-Substrat.

Auffällig an diesen Spektren ist die Veränderung der Linienform. Während sich die Änderung der durch die Peak-to-Peak Amplitude und Peak-to-Peak Linienbreite charakterisierte Linienform in der Konfiguration oop bereits sehr offensichtlich aus den ursprünglich gemessenen Spektren erkennen lässt (Abbildung 4.12(a)), verändert sich auch die Linienform in der Konfiguration ip, allerdings ist diese Veränderung gegenüber derjenigen in oop schwächer ausgeprägt (siehe $\mu_0 \Delta H_{pp}$ und A_{pp} in den Abbildungen 4.13(a) und 4.13(b)). Wie den Abbildungen 4.13(a) und 4.13(b) weiterhin entnommen werden kann, ist eine Abnahme der Linienbreite mit einer Zunahme der Amplitude verbunden (und umgekehrt). Im Allgemeinen zeigt die intrinsische Linienbreite⁴ durch ihre Abhängigkeit von der freien Energie eine Abhängigkeit vom

⁴Die intrinsische Linienbreite ist diejenige, die durch die Beiträge zur freien Energie des Films hervorgerufen wird. Einflüsse der Probendicke und Inhomogenitäten sind hierbei nicht berücksichtigt.

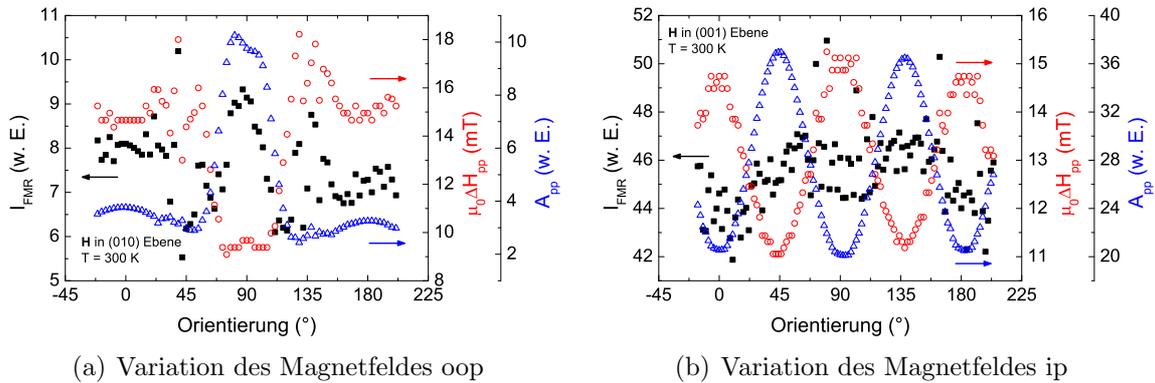


Abbildung 4.13: Untersuchung der Linienform der Probe MA12a bei 300 K. Dargestellt sind für Variation des Magnetfeldes (a) oop und (b) ip: Intensität I_{FMR} (schwarz, linke Skala), Peak-to-Peak Linienbreite $\mu_0 \Delta H_{\text{pp}}$ (rot, rechte Skala) und Peak-to-Peak Amplitude A_{pp} (blau, rechte Skala) der FMR-Spektren in Abhängigkeit der Orientierung des externen Magnetfeldes.

externen Magnetfeld [71]. Da, wie bereits in Abschnitt 4.6.2 erläutert, die Intensität nach erneutem Einbau einer Probe Schwankungen von mehr als 20% aufweisen kann, ist die in den Abbildungen 4.13(a) und 4.13(b) gezeigt Intensität im Rahmen des experimentellen Fehlers konstant. Die Amplitudenänderung ist somit lediglich eine Folge der sich mit Variation der Orientierung des externen Magnetfeldes ändernden Linienbreite.

Abbildung 4.14 zeigt die Auswertungen der in Abbildung 4.12 dargestellten FMR-Spektren. Das Resonanzfeld der Probe MA12a ist in Abhängigkeit der Orientierung des externen Magnetfeldes bei 300 K sowohl für Variation des Magnetfeldes oop (Abbildung 4.14(a)) als auch ip (Abbildung 4.14(b)) dargestellt. Abbildung 4.14(a) stellt die bereits erwähnte 180°-Periode dar, während Abbildung 4.14(b) bedingt durch die kubische Struktur von Magnetit eine 90°-Periode aufweist. Da das Magnetfeld für die Messkonfigurationen oop und ip in den Orientierungen 0° und 180° in identische kristallographische Richtung zeigt, müssen hier die Resonanzfelder der Messungen oop und ip übereinstimmen, wie die Übersichtsdarstellung der Abbildung 4.16 bestätigt. Zur Durchführung von Simulationen muss, da die hier zugrunde liegende Theorie auf der Annahme einer gesättigten Probe basiert, die Sättigung des Films bei den hier beobachteten Resonanzfeldern nachgewiesen werden. Wie in Abschnitt 3.3.2 ge-

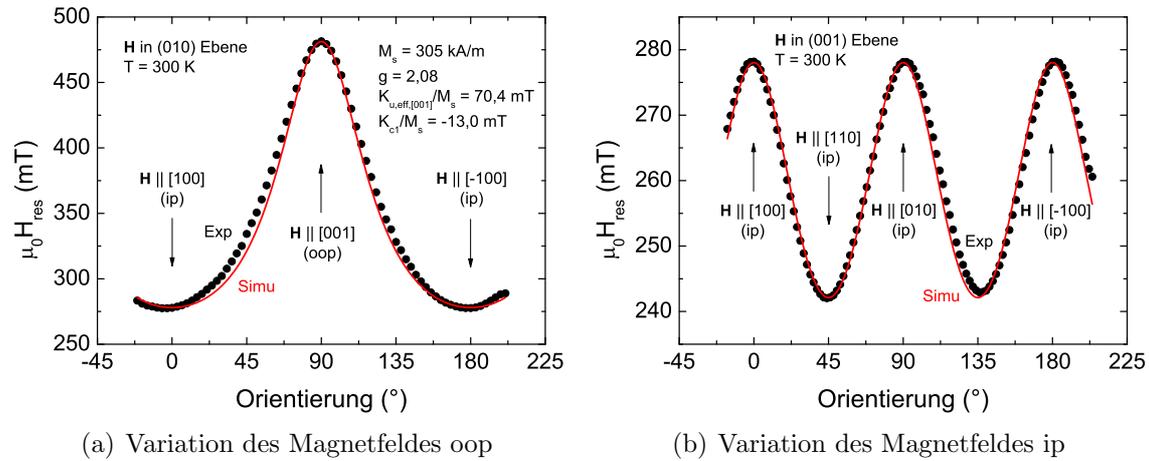


Abbildung 4.14: Resonanzfeld der Probe MA12a in Abhängigkeit der Orientierung bei 300 K (Symbole). Die numerische Simulation der FMR-Felder mit den angegebenen Parametern ist als rote Linie dargestellt.

zeigt wird, befindet sich die Probe bei den Magnetfeldern $\mu_0 H_{\text{res,ip}} \geq 240$ mT und $\mu_0 H_{\text{res,oop}} \geq 280$ mT in Sättigung.

Unter Verwendung der durch SQUID-Magnetometrie bestimmten Sättigungsmagnetisierung des Films von $M_s = 305$ kA/m und den Resonanzfeldern $\mu_0 H_{\text{res,[001]}}$ der oop-Messung und $\mu_0 H_{\text{res,[100]}}$ und $\mu_0 H_{\text{res,[110]}}$ der ip-Messung lassen sich durch die Gleichungen (4.29), (4.30) und (4.31) der g-Faktor $g = 2,08$ und die Anisotropiefelder $K_{\text{u,eff,[001]}}/M_s = 70,4$ mT und $K_{\text{c1}}/M_s = -13,0$ mT berechnen. Die mit diesen Parametern durchgeführten Simulationen sind ebenfalls in die Graphen der Abbildung 4.14 eingetragen. Die hervorragende Übereinstimmung der experimentellen Daten mit der Simulation zeigt, dass die den Berechnungen zugrunde gelegten Anisotropien das Materialsystem vollständig beschreiben. Eine leichte Abweichung der Simulation von den experimentellen Daten wie in Abbildung 4.14(a) bei den Orientierungen um 45° und 135° tritt immer bei einer Abweichung der Magnetisierungsrichtung \mathbf{M} von der Richtung des externen Magnetfeldes \mathbf{H} auf (siehe Abbildung 4.4(a)). Quantitativ ist die Abweichung zwischen Simulation und Messung um so stärker ausgeprägt, je größer der Unterschied der beteiligten Anisotropien in den jeweiligen Richtungen ist. Die Diskrepanz resultiert daraus, dass die FMR-Resonanzbedingung (4.27) anhand einer Störungsentwicklung berechnet wird, die auf der Annahme einer konstanten Magnetisierung und lediglich kleiner Auslenkungen des Magnetisierungsvektors aus der

Gleichgewichtslage beruht [71].

Die reale Linienform eines FMR-Spektrums ist im Vergleich zur intrinsischen Linienform verbreitert, da zusätzlich ein additiver nichtintrinsischer Beitrag berücksichtigt werden muss. Da dieser nichtintrinsische Anteil auf den Auswirkungen magnetischer Inhomogenitäten beruht [71], ermöglicht das FMR-Signal als Indikator Rückschlüsse über die Homogenität des magnetischen Systems [69]. Die hier beobachteten Linienbreiten von $10 \text{ mT} \leq \mu_0 \Delta H_{\text{pp}} \leq 20 \text{ mT}$ sind konsistent mit den Literaturwerten [69]. Der g -Faktor von $g = 2,08$ liegt nahe am für Volumenmaterial von Magnetit ermittelten Wert von $g = 2,12$ [72].

Beim Vergleich der ermittelten Anisotropiefelder mit denen der Literatur muss berücksichtigt werden, dass vielfach keine Möglichkeit einer präzisen Bestimmung der Sättigungsmagnetisierung besteht und deshalb in Publikationen einfach der Wert des Volumenmaterials von Magnetit verwendet wird, wobei z. B. in [69] explizit auf dieses Problem hingewiesen wird. Das effektive uniaxiale Anisotropiefeld in Wachstumsrichtung von $K_{\text{u,eff},[001]}/M_s = 70,4 \text{ mT}$ in Probe MA12a ist niedriger als die in der Literatur angegebenen Werte von $K_{\text{u,eff},[001]}/M_s = 223 \text{ mT}$ [69], 129 mT [70] und 125 mT [4] für Fe_3O_4 -Filme auf $\text{MgO}(001)$ ähnlicher Dicke. Dabei setzt sich gemäß Gleichung (4.26) die effektive uniaxiale Anisotropie in $[001]$ -Richtung aus der Formanisotropie und einer uniaxialen Anisotropie zusammen. Der Betrag des Formanisotropiefeldes, $K_{\text{demag},[001]}/M_s = \frac{1}{2}\mu_0 M_s = 191,6 \text{ mT}$ für $M_s = 305 \text{ kA/m}$ ist erheblich größer als $K_{\text{u,eff},[001]}/M_s$. Also verkleinert die verspannungsbedingte uniaxiale Anisotropie die resultierende effektive Anisotropie in $[001]$ -Richtung, die uniaxiale Anisotropie schwächt somit die durch die Formanisotropie bedingte harte magnetische Achse in Wachstumsrichtung stark ab.

Die uniaxiale Anisotropie wird im Rahmen dieser Arbeit als ein auf Verspannung beruhender Effekt beschrieben. Diese Annahme trifft nur bedingt zu, wie eine Abschätzung nach van der Heijden et al. [45] zeigt. Die magnetoelastische Anisotropiekonstante bestimmt sich durch [64]

$$K_{\text{u,strain}} = -\frac{3}{2}\lambda_{[100]}\sigma, \quad (4.48)$$

wobei $\lambda_{[100]}$ die magnetoelastische Konstante in $[100]$ -Richtung und σ die in-plane Spannung von Magnetit ($\sigma > 0$ unter tensiler Verspannung) angibt. Die Spannung

wird berechnet durch [45]

$$\sigma = \eta (C_{11} + 2C_{12}) (1 - (C_{12}/C_{11})) . \quad (4.49)$$

C_{ij} bezeichnen die Elastizitätsmoduln von Magnetit und η die Gitterfehlانpassung. Für das Materialsystem Magnetit gilt $\lambda_{[100]} = -19,5 \times 10^{-6}$, $C_{11} = 2,73 \times 10^{11} \text{ N/m}^2$, $C_{12} = 1,06 \times 10^{11} \text{ N/m}^2$ (Volumenwerte aus [7]) und $\eta = 3,32 \times 10^{-3}$. Da somit für Magnetit auf MgO unter tensiler Verspannung in der Ebene $\lambda_{[100]}\sigma < 0$ gilt, favorisiert die Verspannung wegen $F_\sigma = K_{\text{u,strain}} \cos^2 \theta$ [64] (θ bezeichnet den Winkel zwischen der spontanen Magnetisierung und der Richtung der Verspannung) eine Ausrichtung der Magnetisierung senkrecht zur Filmebene. Quantitativ bestimmt sich die magnetoelastische Anisotropiekonstante zu $K_{\text{u,strain}} = 28,8 \text{ kJ/m}^3$. Dieser Wert beträgt lediglich 78% der experimentell ermittelten uniaxialen Anisotropiekonstanten von $K_{\text{u,[001]}} = 37,0 \text{ kJ/m}^3$. Diese Abschätzung zeigt, dass die uniaxiale Anisotropie also nicht vollständig durch Verspannungseffekte beschrieben werden kann, sondern dass möglicherweise die gemäß Gleichung (4.23) invers mit der Probendicke skalierende Oberflächenanisotropie auch in den hier untersuchten Proben mit typischen Dicken von $20 \text{ nm} \leq d \leq 50 \text{ nm}$ einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss ausübt. Auch in der Literatur wird ein experimentell zu beobachtender Einfluss der Oberfläche dünner Magnetitfilme auf MgO auf die magnetische Anisotropie festgestellt [70, 45]. Um diese Frage zu klären, sind weitere systematische Messungen notwendig.

Das ermittelte negative kubische Anisotropiefeld $K_{\text{c1}}/M_s = -13,0 \text{ mT}$ resultiert aus einer in der Filmebene magnetischen harten Achse in der $\langle 100 \rangle$ -Richtung und einer leichten in der $\langle 110 \rangle$ -Richtung (siehe Abbildung 4.14(b)). Somit verhält sich der Magnetitfilm in dieser Hinsicht wie das Volumenmaterial, also mit magnetisch leichten $\langle 111 \rangle$, mittelschweren $\langle 110 \rangle$ und harten $\langle 100 \rangle$ Kristallrichtungen [73]. Allerdings weisen die in der Literatur gegenüber dem Volumenwert bei Raumtemperatur von $K_{\text{c1}} = -1,1 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ [72, 73], dem ein Anisotropiefeld von ca. $K_{\text{c1}}/M_s = -24 \text{ mT}$ entspricht⁵, angegebenen Werte für K_{c1}/M_s von $2,2 \text{ mT}$ [70], $-9,7 \text{ mT}$ [43], $-13,5 \text{ mT}$ [43] und -17 mT [69] große Diskrepanzen auf. Es werden also sowohl positive wie negative Anisotropiekonstanten an Magnetitfilmen beobachtet, also magnetisch harte Achsen in $\langle 100 \rangle$ -Richtung für $K_{\text{c1}} < 0$ bzw. $\langle 111 \rangle$ -Richtung für $K_{\text{c1}} > 0$. Weiterhin beobachtet wird, bezogen auf Volumenmaterial, ein mit abnehmender Schichtdicke

⁵Das Vorzeichen der den Anisotropiekonstanten entsprechenden Anisotropiefeldern wird formal gleich dem der Anisotropiekonstanten gewählt.

abnehmendes Anisotropiefeld [43, 4, 69]. Dabei ist diese Abnahme größer als die der Sättigungsmagnetisierung [43, 4]. Somit scheint eine echte Abhängigkeit der kristallinen Anisotropie von der Filmdicke zu bestehen. Zudem ist unterhalb einer kritischen Schichtdicke von 60 nm [4] bzw. 2,3 nm [69] die kubische Anisotropie nicht mehr messbar. Die mikroskopische Ursache für die großen quantitativen Unterschiede sowie die unterschiedlichen Vorzeichen von K_{c1} in nominell ähnlichen Filmen ist nicht geklärt. Auch hier sind weitere systematische Experimente notwendig. Allerdings kann festgehalten werden, dass durch die Verspannung eine rein uniaxiale oop-Anisotropie etabliert wird, aus der isotropen Verspannung des Films in der Ebene resultiert in-plane keine Anisotropie [74]. Eine Beobachtung uniaxialer Anisotropien in der Ebene ist daher üblicherweise durch Fehler in der Durchführung der Messung (z. B. Verkippung der Probe) oder auf geometrische Asymmetrien in der Probenherstellung bedingt (z. B. Fehlschliff des Substrats) [70]. Budak et al. konnten in ihren Proben eine derartige uniaxiale Anisotropie in der Filmebene feststellen, z. B. in einem 11 nm dicken Magnetitfilm auf MgO mit einem Anisotropiefeld von $K/M_s = 0,6 \text{ mT}$ [70].

Abbildung 4.15 zeigt FMR-Messungen bei $T = 5 \text{ K}$. Diese und alle folgenden Messungen bei tiefen Temperaturen wurden „zero field cooled“ durchgeführt, d. h. die Proben wurden im Nullfeld⁶ von Raumtemperatur abgekühlt. Konsistent mit den Messungen bei $T = 300 \text{ K}$ weist die Anisotropie unter Drehung oop zweizählige Symmetrie (Abbildung 4.15(a)), die Anisotropie unter Drehung ip vierzählige Symmetrie (Abbildung 4.15(b)) auf. Die Unstetigkeit in der Konfiguration ip bei einer Orientierung von $\approx 75^\circ$ basiert auf einer Unterbrechung der Messung. Die Messung wurde, begonnen bei einer Orientierung von 242° , mit abnehmender Orientierung durchgeführt. Bei $\approx 75^\circ$ war ein Austausch der He-Kanne notwendig, der daran anschließende Sprung im Resonanzfeld und der unterschiedliche Kurvenverlauf resultieren wahrscheinlich aus Temperaturinstabilitäten. Analog zu 300 K bestimmen sich hier aus dem Resonanzfeld $\mu_0 H_{\text{res},[001]}$ der oop-Messung und den Resonanzfeldern $\mu_0 H_{\text{res},[010]}$ und $\mu_0 H_{\text{res},[\bar{1}10]}$ der ip-Messung durch die Gleichungen (4.29), (4.30) und (4.31) die Parameter zu $g = 2,35$, $K_{\text{u,eff},[001]}/M_s = 100,3 \text{ mT}$ und $K_{c1}/M_s = -13,8 \text{ mT}$. Wegen des starken Paramagnetismus bei tiefen Temperaturen wurde zur Berechnung der Anisotropiekonstanten für alle Temperaturen die Sättigungsmagnetisierung M_s von 300 K verwendet. Da die FMR-Resonanzfelder bei 5 K und 300 K vergleichbar sind, erscheint

⁶Genau genommen erfolgte die Abkühlung im remanenten Feld des Magneten ($\approx 20 \dots 50 \text{ Oe}$).

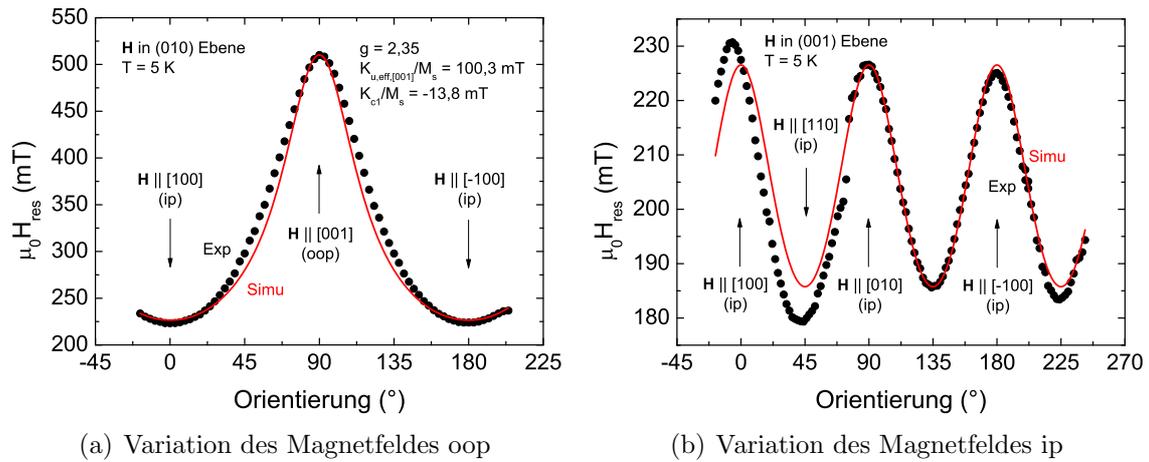


Abbildung 4.15: Die Resonanzfelder der Probe MA12a in Abhängigkeit der Orientierung bei 5 K (Symbole) stimmen gut mit den numerisch simulierten Resonanzfeldern (rote Linie) überein.

das als eine sinnvolle Näherung. Gegenüber den Messungen bei $T = 300 \text{ K}$ wird somit eine höhere effektive uniaxiale Anisotropie und eine fast identische kubische Anisotropie beobachtet, wobei die Resonanzfelder der ip-Messung lediglich um einen Offset in Richtung kleineres Feld schieben, wie der Übersichtsdarstellung in Abbildung 4.16 entnommen werden kann.

Die Erhöhung des g -Faktors zeigt anomales Verhalten, da für Volumenmaterial eine Abnahme des g -Faktors mit abnehmender Temperatur festgestellt wird [72, 73]. Konsistent werden in der Literatur starke qualitative und quantitative Abhängigkeit der Anisotropie von der Temperatur in Magnetitfilmen geschildert [69, 4, 75, 76, 20], bedingt durch den strukturellen Verwey-Phasenübergang von kubischer (bei hoher Temperatur) zu monokliner Struktur [12] (siehe Abschnitt 2.1). Da sich beim Phasenübergang jede der kubischen $\langle 100 \rangle$ -Richtungen in eine magnetisch leichte Achse transformieren kann, muss Magnetit zur Etablierung einer Vorzugsrichtung während des Phasenübergangs in einem Magnetfeld entlang $\langle 100 \rangle$ abgekühlt werden. Dadurch wird eine monoklinische, einphasige Form von Magnetit erreicht, mit einer leichten magnetischen Achse entlang der Richtung des während der Abkühlung angelegten Magnetfeldes [72, 12] (siehe Abschnitt 2.4).

Unsere experimentellen Beobachtungen stehen somit in Gegensatz zu denen an Filmen vergleichbarer Dicke der Literatur. So wird berichtet, dass bedingt durch die im

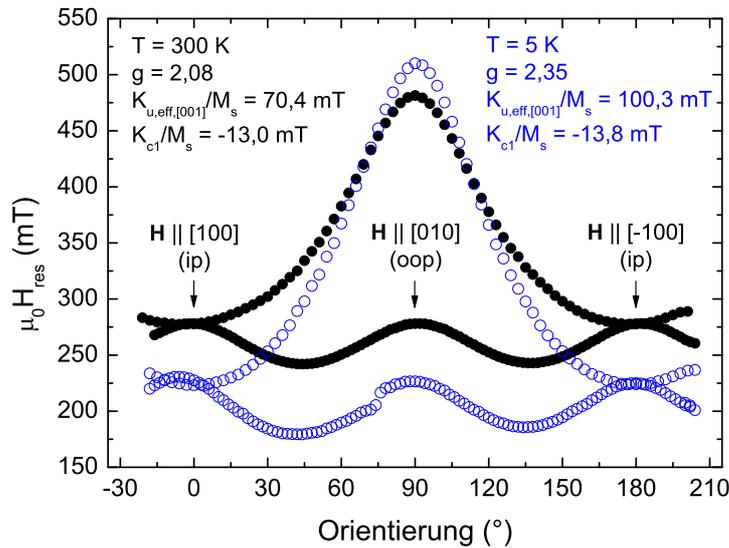


Abbildung 4.16: Resonanzfeld der Probe MA12a in Abhängigkeit der Orientierung unter Variation des Magnetfeldes oop und ip bei jeweils 300 K und 5 K.

vorangehenden Absatz genannten Gründe eine eindeutige Anisotropie bei tiefen Temperaturen nur im Fall eines Abkühlens im Magnetfeld (field cooled) beobachtbar ist [4, 69]. Bedingt durch den Phasenübergang wird an der Verwey-Temperatur bei dünnen Filmen ein plötzlicher starker Abfall des effektiven uniaxialen Anisotropiefeldes beobachtet [69, 4], während die Probe MA12a einen Anstieg zeigt (Abbildung 4.16). In Bezug auf eine kristalline Anisotropie bei tiefen Temperaturen wird von einer Änderung der biaxialen bei hohen Temperaturen zu einer uniaxialen Anisotropie berichtet [69]. Wieder ist diesbezüglich in der in Abbildung 4.15(b) gezeigten winkelabhängigen ip-Messung keine qualitative Änderung feststellbar.

Sowohl die Ergebnisse der hier diskutierten FMR-Messungen als auch die SQUID-Experimente in Abschnitt 3.3.2 können unter der Annahme konsistent erklärt werden, dass aufgrund der kohärenten Verspannung des Films (siehe Abschnitt 3.2.4) kein Verwey-Übergang stattfindet. Da mit abnehmender Temperatur die Sättigungsmagnetisierung steigt, nimmt gemäß Gleichung (4.26) die effektive uniaxiale Anisotropie zu in Übereinstimmung mit den vorliegenden experimentellen Ergebnissen. Die Reduktion der kubischen Anisotropiefelder mit sinkender Temperatur lässt sich ebenfalls durch die erhöhte effektive uniaxiale Anisotropie und dem erhöhten g-Faktor vollstän-

dig erklären.

Probe M18b

Abbildung 4.17 zeigt das Resonanzfeld der Probe M18b bei 300 K in Abhängigkeit der Magnetfeld-Orientierung. Abbildung 4.17(a) stellt die aufgrund einer uniaxialen Anisotropie bekannte 180°-Periode dar, wohingegen Abbildung 4.17(b) bereits qualitative Abweichung gegenüber der Probe MA12a aufweist. Das Resonanzfeld ändert

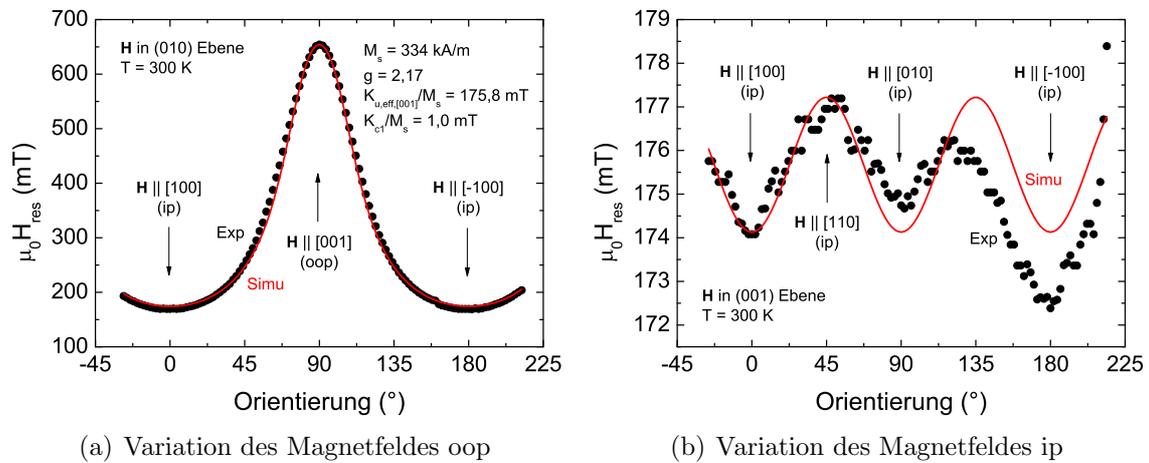


Abbildung 4.17: Resonanzfeld der Probe M18b in Abhängigkeit der Orientierung bei 300 K (Symbole) und numerische Simulation (rote Linie).

sich zwar charakteristisch alle 90°, die Amplitude des Resonanzfeldes zeigt jedoch keine eindeutige Periodizität. Wir interpretieren dies als Artefakt durch einen verkippten Einbau der Probe im Resonator in der ip-Messung, so dass hier Anteile der uniaxialen Anisotropie mitgemessen wurden.

Mit aus der durch SQUID-Magnetometrie bestimmten Sättigungsmagnetisierung $M_s = 334$ kA/m, dem Resonanzfeld $\mu_0 H_{\text{res},[001]}$ der oop-Messung und den Resonanzfeldern $\mu_0 H_{\text{res},[100]}$ und $\mu_0 H_{\text{res},[110]}$ der ip-Messung erhält man mit den Gleichungen (4.29), (4.30) und (4.31) der g-Faktor $g = 2,17$ und die Anisotropiefelder $K_{u,\text{eff},[001]}/M_s = 175,8$ mT und $K_{c1}/M_s = 1,0$ mT.

Aus der im Gegensatz zur Probe MA12a sehr hohen effektiven uniaxialen Anisotropie berechnet sich aus Gleichung (4.26) mit dem Formanisotropiefeld $K_{\text{demag},[001]}/M_s = \frac{1}{2}\mu_0 M_s = 209,9$ mT das uniaxiale Anisotropiefeld zu nur $K_{u,[001]}/M_s = 34,1$ mT. Un-

ter der Annahme, dass sich die effektive uniaxiale Anisotropie nur aus zwei Beiträgen (Verspannungs- und Oberflächenanisotropie) zusammensetzt, bestimmt sich das Oberflächenanisotropiefeld der Probe MA12a aus dem uniaxialen Anisotropiefeld und dem berechneten Anisotropiefeld durch Verspannung zu $K_{\text{surf}}/M_s = K_{\text{u},[001]}/M_s - K_{\text{u,strain}}/M_s = 29,8 \text{ mT}$. Da dieses Feld ungefähr dem uniaxialen Anisotropiefeld von $34,1 \text{ mT}$ entspricht, kann man unter der Annahme eines gleichen Oberflächenanisotropiebeitrages der beiden Proben (die Probendicken sind fast identisch, die lateralen Abmessungen liegen in der selben Größenordnung) auf eine fehlende bzw. stark erniedrigte Verspannungsanisotropie der Probe M18b schließen. Diese Annahme wird jedoch durch entsprechende Röntgenmessungen (siehe Abschnitt 3.2.4) widerlegt, die eine kohärente Verspannung dieser Probe verifizieren. Somit kann dieses gegenüber der Probe MA12a abweichende Verhalten durch Relaxation der Probe nicht erklärt werden.

Die kubische Anisotropie weist ein im Vergleich zur Probe MA12a umgekehrtes Vorzeichen auf, also bezogen auf die kubische Anisotropie magnetisch leichte Achsen in die $\langle 100 \rangle$ -Richtungen, ferner ein wesentlich kleineres Anisotropiefeld von nur $K_{\text{c1}}/M_s = 1,0 \text{ mT}$. Auch in [76] wird eine stark erniedrigte kubische Anisotropie der selben Größe in dünnen Magnetitfilmen auf MgO beobachtet, erklärt wird dies durch zu kleine Resonanzfelder für eine Sättigung der Magnetisierung. Dies stellt auch in der hier gegebenen Situation eine plausible Erklärung dar, um das von der Probe MA12a stark abweichende Verhalten zu erklären: die ip-Resonanzfelder liegen verglichen mit den ip-Resonanzfeldern der Probe MA12a zum einen bei einige mT niedrigeren Werten, wie den Abbildungen 4.14(b) und 4.17(b) entnommen werden kann, ferner zeigen die in Abbildung 3.18 vorgenommenen SQUID-Messungen, dass die ip-Magnetisierung der Probe M18b (Abbildung 3.18(b)) bei einem etwas höheren Magnetfeld sättigt als die der Probe MA12a (Abbildung 3.18(a)). Weiterhin zeigen Untersuchungen der Anisotropie von Magnetit in Abhängigkeit der Stöchiometrie einen deutlichen Einfluss auf die kubische Anisotropie [21], damit könnte das unterschiedliche Verhalten der Proben (die, wie aus Tabelle 3.1 hervorgeht, unter sehr unterschiedlichen Bedingungen hergestellt wurden) auch auf Diskrepanzen der stöchiometrischen Zusammensetzung zurückgeführt werden.

Abbildung 4.18 zeigt winkelabhängige oop-Messungen der Probe M18b bei der Temperatur $T = 4,2 \text{ K}$. Die Messungen wurden, identisch zur Probe MA12a, nach einer

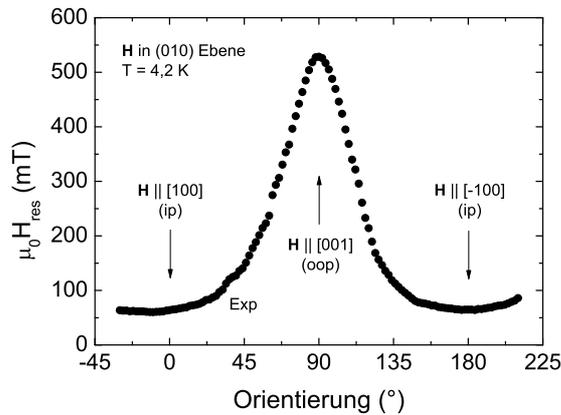


Abbildung 4.18: Resonanzfeld der Probe M18b in Abhängigkeit der Orientierung bei 4,2 K.

Abkühlung im Nullfeld (zero field cooled) durchgeführt. Wie aus der Übersichtsdarstellung in Abbildung 4.19 hervorgeht, zeigt die effektive uniaxiale Anisotropie keine wesentliche Abhängigkeit von der Temperatur, die Resonanzfelder sind lediglich um einen bestimmten Offset zu niedrigeren Werten hin verschoben. Ferromagnetische Resonanz in der Messkonfiguration ip wurde nicht beobachtet. Wie bereits erwähnt, konnten Kale et al. [4] und van der Heijden et al. [69] magnetische Anisotropie in Magnetitfilmen nur dann beobachten, wenn die Probe im Magnetfeld abgekühlt wurde. Allerdings erklärt dies die hier beobachtete vollständige Abwesenheit eines Resonanzsignals nicht, da andererseits in der Messreihe oop mit Magnetfeld in der Filmebene ($\mathbf{H} \parallel [100]$) eine FMR auftritt (Abbildung 4.18).

Zusammenfassend sind also große Unterschiede im Verhalten der Proben bezüglich der magnetischen Anisotropie festzuhalten. Verspannung ist ein wichtiger Parameter für die magnetische Anisotropie, aber auch die stöchiometrische Zusammensetzung übt einen deutlichen Einfluss auf die Anisotropie aus. Auch in der Literatur wird von großen Diskrepanzen verschiedener Proben hinsichtlich unter anderem der kubischen Anisotropie berichtet, in sehr sensitiver Abhängigkeit von nur kleinen Unterschieden der Wachstumsbedingungen [76]. Um ein tieferes Verständnis dieses anomalen Verhaltens zu erlangen, sind weitere Messungen unabdingbar. Aufschlussreiche Beobachtungen sind insbesondere bei Tieftemperaturmessungen zu erwarten, abhängig von einer Abkühlung im Magnetfeld oder im Nullfeld. Ferner ist bei einer Abkühlung im Magnetfeld die Richtung des Feldes von großem Einfluss, da diese, falls ein

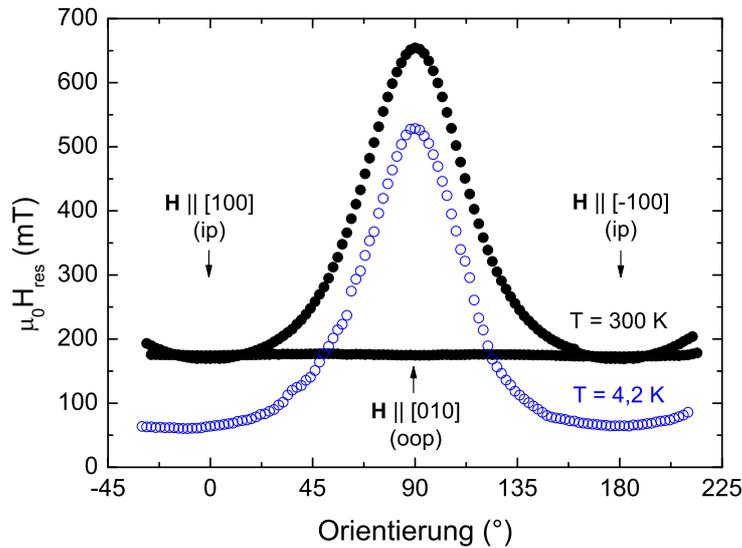


Abbildung 4.19: Resonanzfeld der Probe M18b in Abhängigkeit der Orientierung unter Variation des Magnetfeldes oop bei 300 K und 4,2 K und Variation ip bei 300 K.

Phasenübergang stattfindet, die magnetisch leichte Achse festlegt [69].

4.6.4 Magnetit auf ZnO

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgt auch die Charakterisierung der magnetischen Anisotropie mit FMR an der Probe M16a, einem Fe_3O_4 -Film auf $\text{ZnO}(0001)$. Da die strukturelle Charakterisierung der Orientierung des aufgewachsenen Magnetitfilms sehr zeitaufwendig ist, konnte aus Zeitgründen nur ein Film (M19, Abschnitt 3.2.4) vollständig vermessen werden. Da für die mit FMR untersuchte Probe eine solche vollständige Charakterisierung nicht vorliegt, werden in diesem Abschnitt somit sämtliche Richtungsangaben auf das Koordinatensystem (siehe Abbildung 4.1), und nicht auf kristallographische Richtungen von Magnetit bezogen. Die winkelabhängigen Messungen wurden stets so durchgeführt, dass die $[100]$ -Richtung des Koordinatensystems in eine kristallographische $\langle 1000 \rangle$ -Richtung von ZnO wies. Drehung oop bedeutet Variation des Magnetfeldes in der (010) Ebene des Koordinatensystems, Drehung ip variiert das Magnetfeld in der (001) Ebene des Koordinatensystems.

Abbildung 4.20 zeigt das Resonanzfeld in Abhängigkeit der Orientierung unter Variation des Magnetfeldes sowohl in einer Ebene senkrecht zur Filmebene (Abbil-

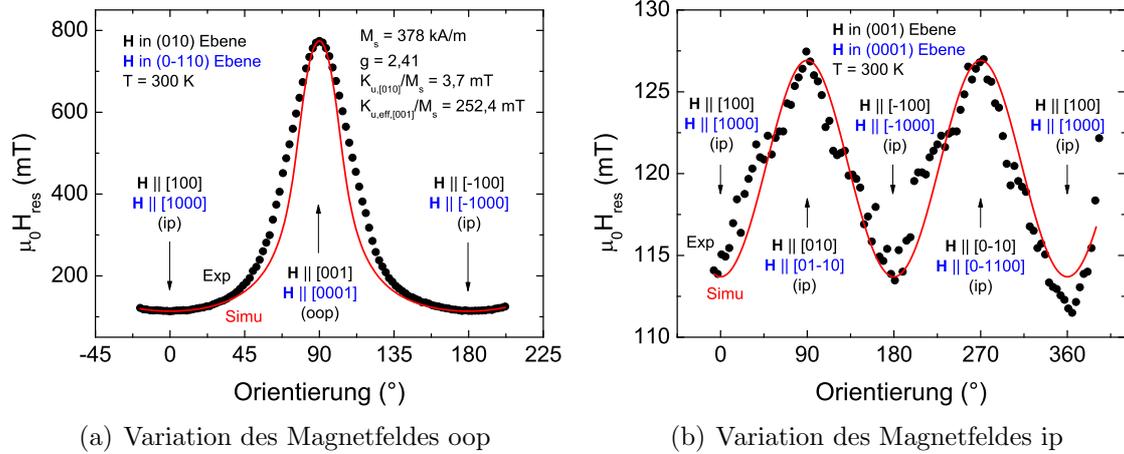


Abbildung 4.20: Resonanzfeld der Probe M16a in Abhängigkeit der Orientierung bei 300 K mit Simulation. Die schwarzen Richtungsangaben beziehen sich auf das konventionelle Koordinatensystem, die blauen bezeichnen kristallographische Richtungen von ZnO.

Abbildung 4.20(a)) als auch in der Filmebene (Abbildung 4.20(b)). Auffällig an diesen Winkelserien ist die große Diskrepanz der Resonanzfelder zwischen $\mathbf{H} \parallel [100]$ und $\mathbf{H} \parallel [001]$ von ca. 700 mT in der oop-Konfiguration. Zudem zeigt Abbildung 4.20 eine klare uniaxiale Anisotropie in-plane mit 180°-Periode – im Gegensatz zu der aus den strukturellen Untersuchungen erwartete 120°- bzw. 60°-Periode. Auf der Basis einer effektiven uniaxialen Anisotropie in Wachstumsrichtung und einer uniaxialen Anisotropie in der Filmebene berechnen sich mit den Gleichungen (4.33), (4.34) und (4.35) die entsprechenden Parameter zu $g = 2,41$, $K_{u,\text{eff},[001]}/M_s = 252,4 \text{ mT}$ und $K_{u,[010]}/M_s = 3,7 \text{ mT}$. Obwohl aufgrund der nur unzureichenden strukturellen Kenntnisse dieses Magnetitfilms auf ZnO keine quantitativen Aussagen möglich sind, kann dennoch aufgrund des Vergleichs des effektiven uniaxialen Anisotropiefeldes mit dem Entmagnetisierungsfeld $K_{\text{demag},[001]}/M_s = \frac{1}{2}\mu_0 M_s = 237,5 \text{ mT}$ ($M_s = 378 \text{ kA/m}$) gefolgert werden, dass die effektive uniaxiale Anisotropie in Wachstumsrichtung durch den Beitrag der Formanisotropie dominiert wird und somit der Beitrag von Verspannungen – falls überhaupt – lediglich eine untergeordnete Rolle spielt. Das würde man aufgrund der bekannten strukturellen Eigenschaften des Fe_3O_4 -Films auf ZnO M19 auch erwarten, da dort das Magnetit vollständig relaxiert aufgewachsen ist. Allerdings ist die uniaxiale Anisotropie in der Filmebene nach wie vor nicht geklärt. Eine

Möglichkeit ist ein Fehlschliff des Substrats, aufgrund dessen Magnetit verkippt in [111]-Richtung aufgewachsen sein könnte und somit Fe_3O_4 [111] \parallel ZnO [0001] nicht mehr erfüllt wäre. Dies bedeutet, dass die beobachtete Anisotropie in-plane auf keiner kristallinen Anisotropie basierte, sondern auf einem in die Filmebene projizierten Anteil der effektiven uniaxialen Anisotropie out-of-plane. Eine Überprüfung dieser Annahme kann durch ein Reciprocal Space Map eines symmetrischen Peaks gemäß Abbildung 3.11 erfolgen. Eine Diskrepanz der Werte q_{\parallel} von Film und Substrat würde die Annahme einer Verkipfung verifizieren. Leider konnten derartige Messungen aufgrund von technischen Problemen mit der Röntgenanlage nicht mehr durchgeführt werden.

Abbildung 4.21 zeigt die den in Abbildung 4.20 dargestellten winkelabhängigen Messungen korrespondierenden Linienbreiten. Da in Hinsicht auf die Linienbreite quantitative Aussagen nur durch frequenzabhängige FMR-Messungen möglich sind, kann hier nur eine kurze qualitative Erwähnung erfolgen. Wie den Abbildungen oop

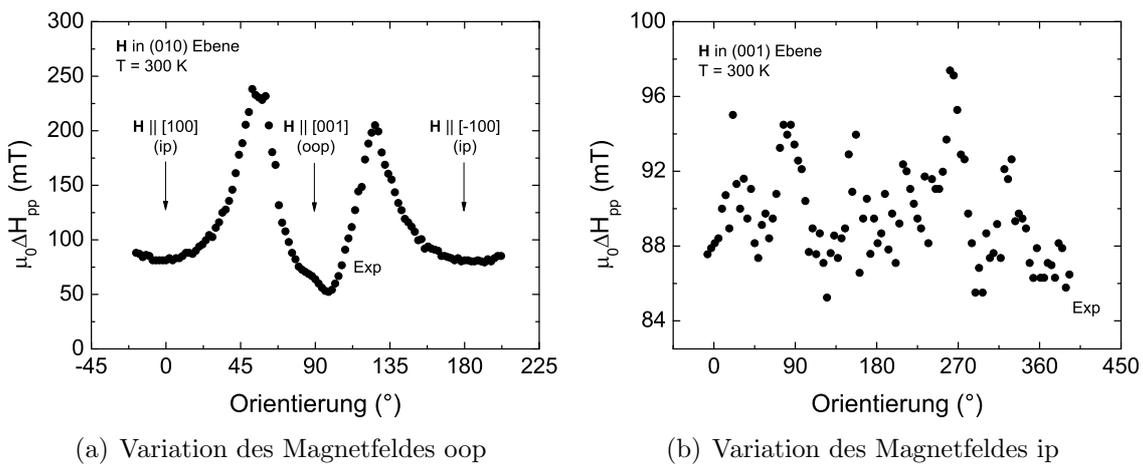


Abbildung 4.21: Linienbreite der Probe M16a in Abhängigkeit der Orientierung bei 300 K.

und ip (Abbildung 4.21) entnommen werden kann, sind die Peak-to-Peak Linienbreiten mit $50 \text{ mT} \leq \mu_0 \Delta H_{\text{pp}} \leq 250 \text{ mT}$ wesentlich höher als die Peak-to-Peak Linienbreiten der Probe MA12a aus Abbildung 4.13 mit $10 \text{ mT} \leq \mu_0 \Delta H_{\text{pp}} \leq 20 \text{ mT}$. Dies deutet auf einen hohen nichtintrinsic Beitrag zur Resonanzlinienbreite hin, der auf den Auswirkungen magnetischer Inhomogenitäten beruht. Derartige Inhomogenitätseffekte stellen z. B. Variation der c-Achse an der Grenzfläche dar [71] und resultieren

somit aus einem Wachstum von Magnetit auf Substraten mit großer Gitterfehlpassung [69].

Entsprechende winkelabhängige Messungen bei $T = 5\text{ K}$ sind in Abbildung 4.22 dargestellt. Die Resonanzfelder konnten hier im überwiegenden Teil der Messungen nicht durch das Verfahren Peak-to-Peak, also dem arithmetischen Mittel der Kurvenextrema, bestimmt werden, da die Resonanzen bei sehr niedrigem Feld lagen und bedingt durch die sehr große Linienbreite die Spektren somit das Kurvenmaximum bei $\mu_0 H \approx 0\text{ mT}$ nicht mehr beinhalteten. Die Resonanzfelder wurden in diesem Fall mit-

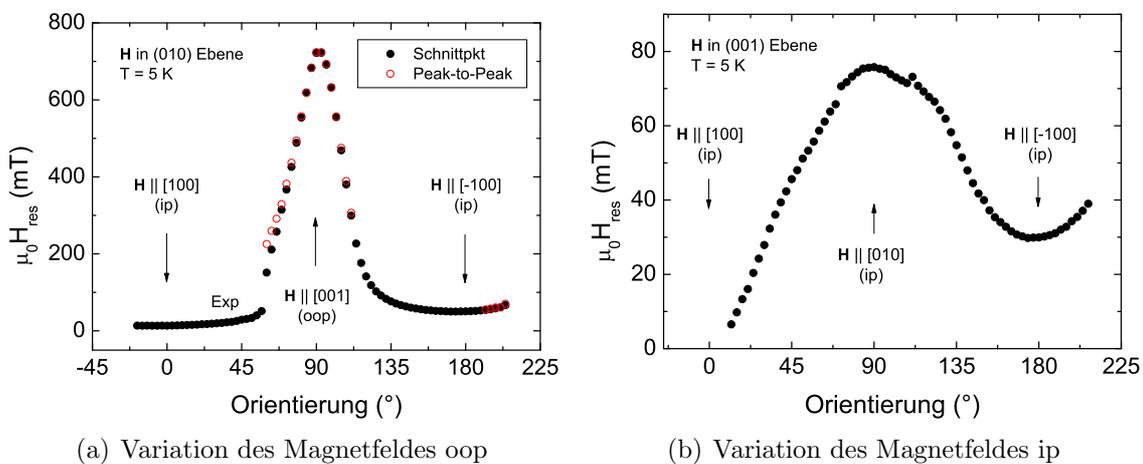


Abbildung 4.22: Resonanzfeld der Probe M16a in Abhängigkeit der Orientierung bei 5 K.

hilfe des Ausleseverfahrens des Lock-In-Verstärkers bestimmt. Der Lock-In-Verstärker gibt ein komplexes Signal, also eine x- und eine y-Komponente aus, wobei der Phasenwinkel des Lock-In-Verstärkers stets so gewählt wurde, dass die x-Komponente das komplette Messsignal beinhaltet. Die y-Komponente war somit im Rahmen des experimentellen Fehlers konstant. Die Bestimmung des Resonanzfeldes erfolgte durch das Auslesen des Schnittpunkts der beiden Komponenten. Die Äquivalenz dieses Verfahrens zum Verfahren Peak-to-Peak zeigt Abbildung 4.22(a). Hier sind zusätzlich zu den aus den Schnittpunkten bestimmten Resonanzfelder auch diejenigen eingetragen, die durch das Auftreten sowohl des Kurvenminimums als auch des -maximums durch Peak-to-Peak bestimmt werden konnten. Wie der Abbildung entnommen werden kann, stimmen die Resonanzfelder der beiden Methoden überein.

Wie aus der Übersichtsdarstellung in Abbildung 4.23 ersichtlich ist, zeigen die Messungen bei 300 K und 5 K qualitativ den gleichen Verlauf. Unabhängig von der Temperatur wird somit sowohl out-of-plane als auch in-plane uniaxiale Anisotropie beobachtet. Ausgehend von einem relaxierten Wachstum ist in diesem unverspannten Magnetitfilm ein struktureller Phasenübergang bei T_V zu erwarten, der aufgrund des Abkühlens im Nullfeld keine in-plane Anisotropie zeigen sollte [69]. Die beobachtete Anisotropie in Abbildung 4.22(b) kann somit als weiteres Indiz aufgeführt werden, dass hier lediglich out-of-plane Anteile der Anisotropie gemessen wurden.

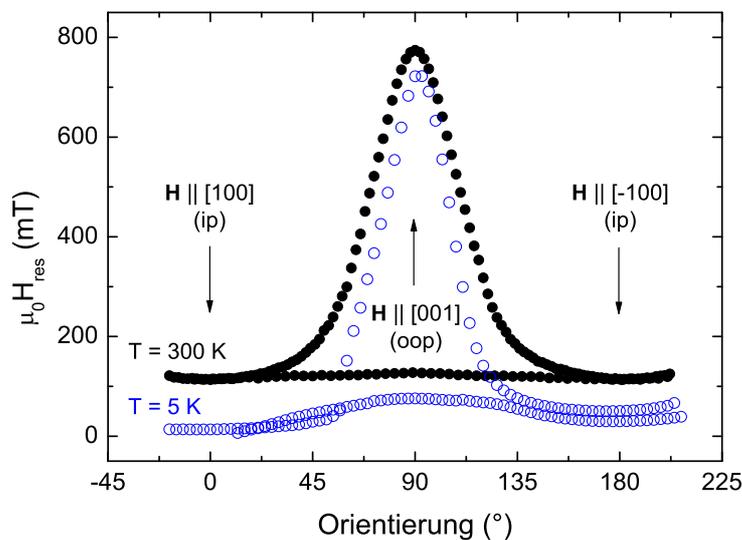


Abbildung 4.23: Resonanzfeld der Probe M16a in Abhängigkeit der Orientierung unter Variation des Magnetfeldes oop und ip bei jeweils 300 K und 5 K.

Zusammenfassend zeigt sich, dass Fe_3O_4 auf ZnO und Fe_3O_4 auf MgO sehr unterschiedliche magnetische Anisotropie aufweisen. Da die Magnetitfilme auf ZnO im wesentlichen relaxiert sind, zeigen sie „Volumen-Eigenschaften“. Allerdings sind für quantitative Aussagen weitere detaillierte Messungen an strukturell vollständig untersuchten Filmen notwendig.

4.6.5 Mikrostrukturierte Magnetitdrähte

Die bisherige Untersuchung der magnetischen Anisotropie bezog sich auf dünne, aber in der Filmebene ausgedehnte Magnetitschichten. Die in der vorangehenden Diskussion getroffene Vereinfachung einer nur in Wachstumsrichtung beitragenden Kompen-

te der Formanisotropie bezieht sich formal nur auf in der Filmebene unendlich ausgedehnte Schichten. Da die lateralen Abmessungen der untersuchten Filme die Filmstärke um viele Größenordnungen überstiegen, war diese Vereinfachung gerechtfertigt. Eine eingehende Charakterisierung der magnetischen Anisotropie bedingt jedoch auch die Untersuchung spezieller geometrischer Strukturen, da Einschränkungen der lateralen Abmessungen das magnetische Verhalten stark beeinflusst. Dies ist insbesondere in technologischer Hinsicht von großer Relevanz, da hohe Informationsdichten in magnetischen Speichermedien eine starke Einschränkung in den lateralen Abmessungen der Informationseinheiten voraussetzen.

In diesem Abschnitt soll nun eine genauere Untersuchung der Formanisotropie erfolgen. Dies erfordert die Entwicklung von geeigneten Strukturen, die einen messbaren Einfluss der Formanisotropie auch in den lateralen Dimensionen verursachen. Dazu wurde die Probe MA12 durch optische Lithographie in Drähte mit den lateralen Abmessungen $1000 \times 10 \mu\text{m}^2$ (Probe MA12c, Abbildung 4.24(b)) bzw. $1000 \times 5 \mu\text{m}^2$ (Probe MA12d, Abbildung 4.24(a)) strukturiert. Diese „Drähte“ wurden im Abstand

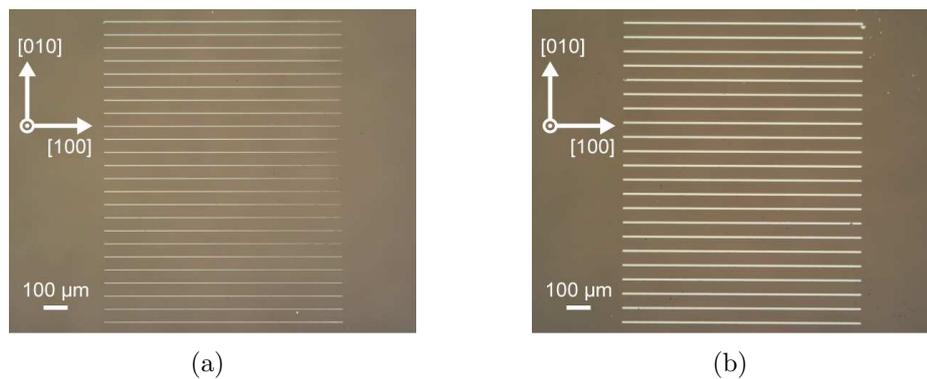


Abbildung 4.24: Strukturierte Magnetitdrähte mit den lateralen Abmessungen (a) $1000 \times 5 \mu\text{m}^2$ (Probe MA12d) und (b) $1000 \times 10 \mu\text{m}^2$ (Probe MA12c).

von $50 \mu\text{m}$ 24 mal hergestellt, um ein adäquates Magnetitvolumen zur Überschreitung der in Abschnitt 4.6.1 festgestellten Empfindlichkeitsgrenze zu gewährleisten. Diese beiden Proben und die im Abschnitt 4.6.3 charakterisierte Probe MA12a stellen Teilstücke der Probe MA12 dar, sie wurden alle im gleichen Durchlauf durch optische Lithographie strukturiert und geätzt.

Die lange in-plane Achse der Drähte weist in eine kristallographische $\langle 100 \rangle$ -Richtung von Magnetit, diese Richtung legt in der folgenden Diskussion auch die $[100]$ -Richtung

des Koordinatensystems fest (siehe Abbildung 4.24). Winkelabhängige Messungen wurden bezüglich der Drehung des Magnetfeldes relativ zu den Drähten in drei verschiedenen Ebenen durchgeführt: in der ip-Konfiguration in der (001) Ebene (Abbildung 4.25(a)), in der oop-Konfiguration in der (010) Ebene (Abbildung 4.25(b)) und in der (100) Ebene (Abbildung 4.25(c)).

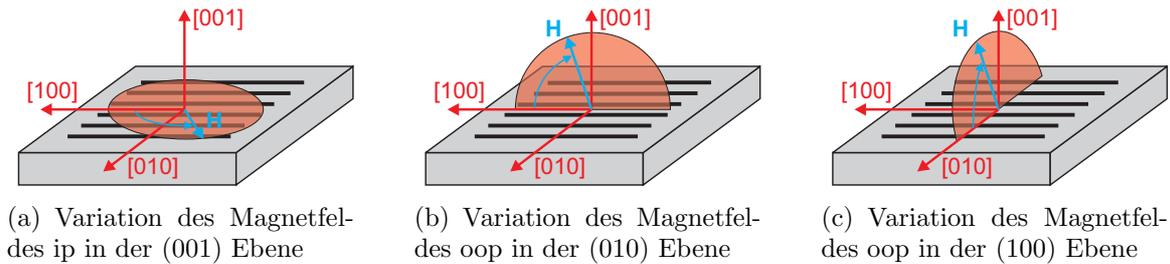


Abbildung 4.25: Definition der Koordinatensysteme in ip- bzw. oop-Konfiguration.

Abbildung 4.26 und Abbildung 4.27 zeigen das Resonanzfeld in Abhängigkeit der Orientierung der Proben MA12c bzw. MA12d. Zusätzlich sind in die Abbildungen zum Vergleich die Daten der Probe MA12a, also des in der Ebene ausgedehnten Films, eingetragen. Wie aus den Messungen in ip-Konfiguration der Abbildungen 4.26(a) und 4.27(a) ersichtlich ist, zeigen die Drähte bedingt durch die kubische Kristallstruktur eine 90° -Periode in der Winkelabhängigkeit, die Amplituden sind jedoch leicht moduliert. Die Minima der Resonanzfelder in den bezüglich der magnetischen Anisotropie äquivalenten $\langle 110 \rangle$ -Richtungen liegen für die beiden Proben jeweils im Rahmen der Messgenauigkeit bei dem selben Feldwert, die Resonanzfelder in den $\langle 100 \rangle$ -Richtungen (Orientierungen 0° , 180° , 360°) liegen jedoch bei höheren Werten als die in den $\langle 010 \rangle$ -Richtungen (Orientierungen 90° , 270°). Die Messungen in oop-Konfiguration der Abbildungen 4.26(b) und 4.27(b) weisen eine 180° -Periode auf und reproduzieren das Verhalten der ip-Drehungen. Da das Magnetfeld in der Orientierung 0° in ip- und oop-Konfiguration bezüglich der Drähte in die selbe Richtung zeigt, liegen in der oop-Konfiguration die Resonanzfelder der Variation \mathbf{H} in (100) Ebene niedriger als bei Variation in (010) Ebene. Die Resonanzfelder in der Orientierung 90° , also mit Magnetfeld senkrecht zur Probenoberfläche, liegen für die Drehungen in beiden Ebenen für die beiden Proben jeweils bei dem selben Wert. Beide Proben zeigen also qualitativ die gleiche Winkelabhängigkeit, die Effekte unterschiedlichen Verhaltens in den $\langle 100 \rangle$ - und $\langle 010 \rangle$ -Richtungen sind in der Probe MA12d lediglich aufgrund des größeren

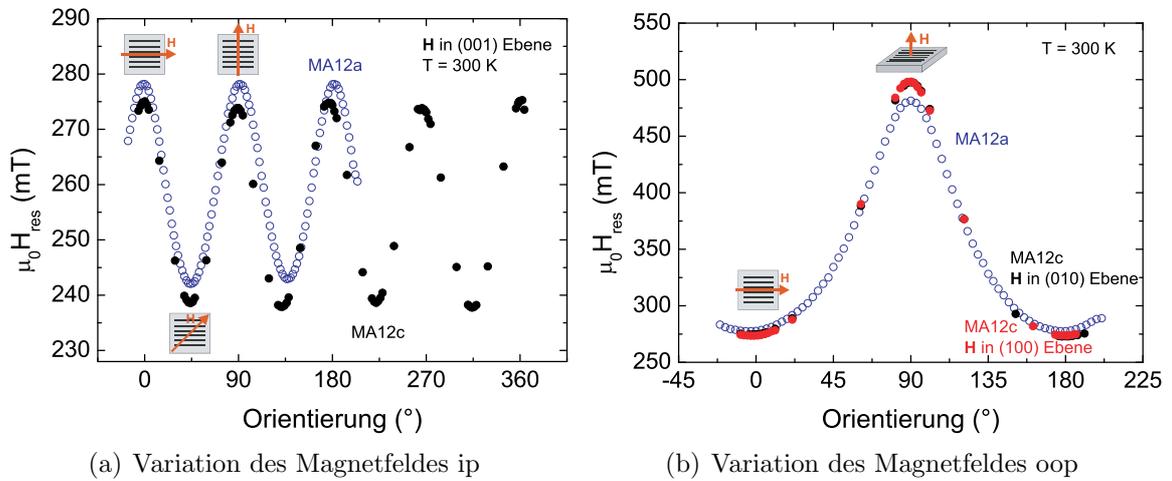


Abbildung 4.26: Resonanzfeld der Probe MA12c in Abhängigkeit der Orientierung (volle Symbole). Zum Vergleich sind die Resonanzfelder des ausgehenden Films (Probe MA12a) als offene Kreise gezeigt.

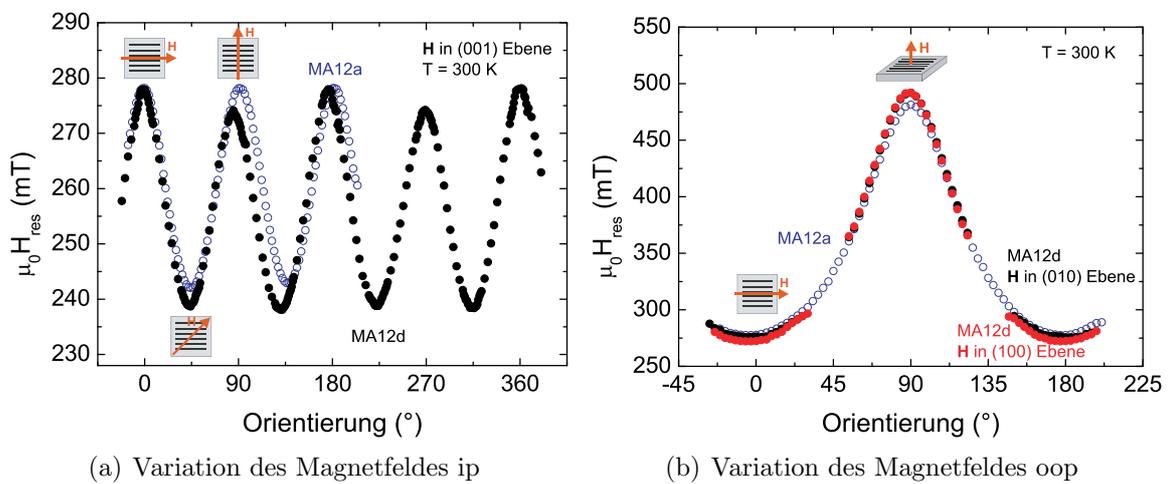


Abbildung 4.27: Resonanzfeld der Probe MA12d in Abhängigkeit der Orientierung (volle Symbole). Zum Vergleich sind die Resonanzfelder des ausgehenden Films (Probe MA12a) als offene Kreise gezeigt.

Verhältnisses von Länge zu Breite stärker ausgeprägt als in der Probe MA12c.

Um den geometrisch bedingten Einfluss der Formanisotropie auf die magnetische Anisotropie zu modellieren, legen wir die in Abschnitt 4.6.3 ermittelten Anisotropiekonstanten der Probe MA12a zugrunde. Dieser Ansatz wird durch die Tatsache legitimiert, dass die Proben MA12a, MA12c und MA12d dem selben Film entstammen und somit hinsichtlich der kristallinen Struktur und der Verspannung die gleichen Eigenschaften aufweisen. Die Anisotropieparameter ergeben sich also zu $g = 2,08$ und $K_{c1}/M_s = -13,0 \text{ mT}$, die hauptsächlich durch Verspannung hervorgerufene uniaxiale Anisotropiekonstante in $[001]$ -Richtung beträgt $K_{u,[001]}/M_s = 121,3 \text{ mT}$. In den folgenden Simulationen zugrunde gelegten totalen freien Energiedichte in Gleichung (4.25) wird für den Beitrag der Entmagnetisierung nun der Term eines reinen Beitrags in $[001]$ -Richtung aus Gleichung (4.13) durch den Term aus Gleichung (4.17) ersetzt. Wie aus Gleichung (4.17) ersichtlich ist, besteht also eine Abhängigkeit der Formanisotropie lediglich von der Sättigungsmagnetisierung und den geometrischen Abmessungen der Drähte.

Die Abbildungen 4.28 und 4.29 zeigen die unter diesen Voraussetzungen durchgeführten Simulationen. Um die Unterschiede dieser Simulationen bezüglich des in der Ebene ausgedehnten Films intuitiv erfassen zu können, sind zusätzlich die Simulationen der Probe MA12a eingetragen. Da, wie weiter oben in diesem Abschnitt bereits angemerkt, beide Proben qualitativ gleiche Winkelabhängigkeit zeigen, bezieht sich die folgende Diskussion ausschließlich auf die Daten der Probe MA12d aus Abbildung 4.29, die aufgrund der geometrischen Abmessungen der Drähte die Unterschiede zum ausgedehnten Film deutlicher herausstellt. Die Proben verhalten sich sowohl in der Konfiguration ip als auch oop nicht entsprechend den Erwartungen.

Die Messung ip in Abbildung 4.29(a) weist in Orientierung 0° ($\mathbf{H} \parallel \mathbf{l}$, \mathbf{l} bezeichnet die lange Achse der Drähte in $[100]$ -Richtung) ein höheres Resonanzfeld auf als in der Orientierung 90° ($\mathbf{H} \perp \mathbf{l}$). Dies widerspricht den Auswirkungen der Formanisotropie, da je stärker eine geometrische Einschränkung in einer bestimmten Dimension erfolgt, das Bestreben der Magnetisierung umso größer ist, aus energetischen Gründen dieser Richtung auszuweichen. Wie auch die Simulation zeigt, wird für die lange Achse der Drähte in $[100]$ -Richtung eine magnetisch leichtere Richtung (und damit niedrigeres Resonanzfeld) als für die kürzere Achse in $[010]$ -Richtung erwartet. Analoge Anomalien zeigen auch die Messungen in oop-Konfiguration. Ein Maß für die effektive uniaxiale Anisotropie in $[001]$ -Richtung ist die Differenz $\mu_0 \Delta H_{res,\perp} = \mu_0 H_{res,[001]} - \mu_0 H_{res,[100]}$.

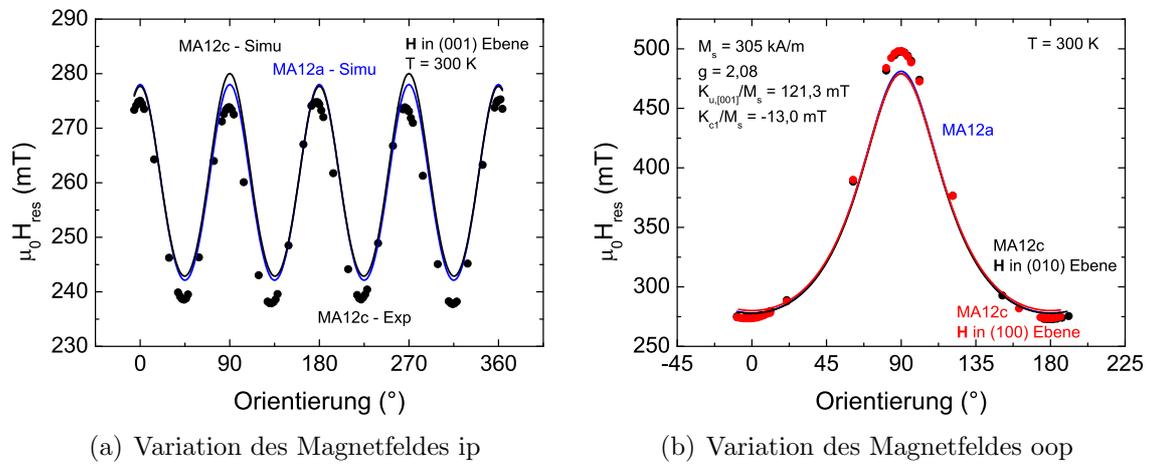


Abbildung 4.28: Resonanzfeld der Probe MA12c in Abhängigkeit der Orientierung und Simulation. Zum Vergleich sind die Simulationen des ausge dehnten Films (Probe MA12a) gezeigt.

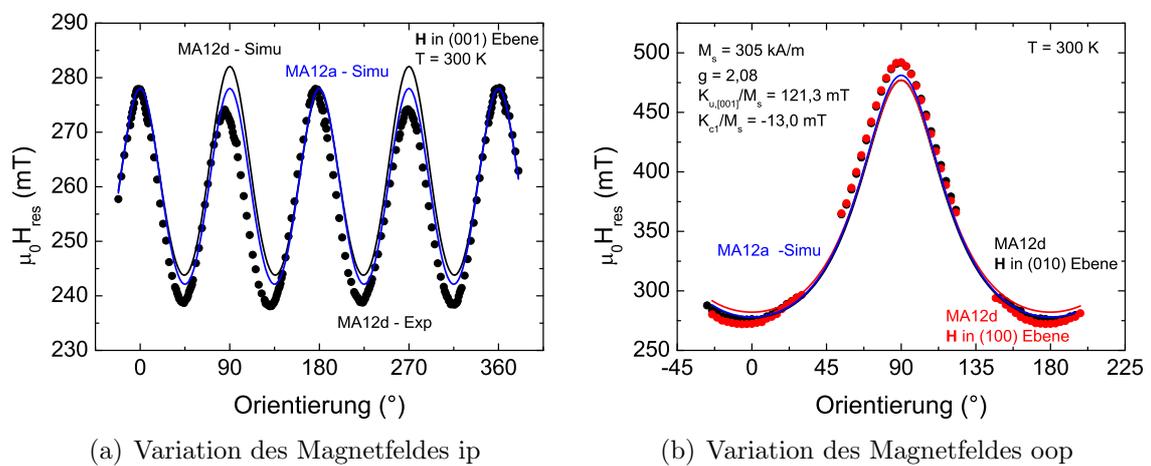


Abbildung 4.29: Resonanzfeld der Probe MA12d in Abhängigkeit der Orientierung und Simulation. Zum Vergleich sind die Simulationen des ausge dehnten Films (Probe MA12a) gezeigt.

Da sich das Entmagnetisierungsfeld der Stäbe nun im Gegensatz zum Film nicht mehr rein in die [001]-Richtung auswirkt, wird, wie die Simulation korrekt zeigt, eine kleinere effektive uniaxiale Anisotropie in dieser Richtung, und damit ein kleineres $\mu_0\Delta H_{res,\perp}$, erwartet. Die Messung zeigt jedoch, wie in Abbildung 4.29(b) eindeutig erkennbar, ein größeres $\mu_0\Delta H_{res,\perp}$, und damit eine größere effektive uniaxiale Anisotropie in [001]-Richtung.

Dieses anomale, konsistente Verhalten beider Proben ist nicht verstanden. Es sollte betont werden, dass ein falscher Einbau, also eine in Wirklichkeit um 90° in der Ebene gedrehte Probe (Orientierung 0° somit $\mathbf{H} \perp \mathbf{l}$) dadurch ausgeschlossen werden kann, dass beide Proben sowohl in der Messkonfiguration oop als auch ip gleiches Verhalten zeigen und dies in mehreren voneinander unabhängigen Messungen verifiziert wurde. Messungen ähnlicher Art an Magnetit sind unseres Wissens nicht bekannt, jedoch zeigen Untersuchungen an voneinander isolierten Drähten anderer Materialien, dass bei Raumtemperatur die Formanisotropie einen Hauptbeitrag zur magnetischen Anisotropie darstellt [77]. Die Komponenten der Formanisotropie verhalten sich erwartungsgemäß, also in der Etablierung einer magnetisch leichten Richtung entlang der langen Achse der Drähte [78, 79, 80]. Wird der Abstand der Drähte jedoch verringert, stellen sich Kopplungseffekte durch Dipol-Wechselwirkungen ein, die ein Umklappen der magnetisch leichten Richtung von parallel zur langen Achse nach senkrecht zur langen Achse verursachen [78, 81]. Diese Kopplungseffekte treten jedoch erst ab einem Abstand der Drähte ein, der sich dem Durchmesser der Drähte annähert [82], und sollten bei Abständen von $\geq 1 \mu\text{m}$ nur noch eine vernachlässigbare Rolle spielen [83]. Damit üben Effekte dieser Art bei den hier vorliegenden Abständen von $50 \mu\text{m}$ keinen Einfluss aus.

Eine eingehendere Untersuchung dieses anomalen Verhaltens war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Um diese Effekte näher zu untersuchen, sollten analoge Messungen an weiteren Magnetitproben mit derartigen Strukturierungen durchgeführt werden. Zur Untersuchung von Kopplungseffekten, bzw. um Interaktionen zwischen den Drähten in den hier unternommenen Messungen als Ursache der anomalen Beobachtungen definitiv ausschließen zu können, sollten auch Untersuchungen an Drähten verschiedener Abstände durchgeführt werden.

Kapitel 5

Kontrolle der magnetischen Anisotropie

Für ein bestimmtes Materialsystem ist in Hinsicht auf Anwendungsaspekte der Spintronik neben einer exakten Charakterisierung die Kontrolle der magnetischen Eigenschaften von zentraler Bedeutung. In diesem Kapitel wird auf dem Weg zur systematischen Manipulation der Magnetisierungsrichtung in Magnetit ein grundlegendes Experiment geschildert, das eine messbare Beeinflussung des Magnetismus in Magnetit erlaubt. Ein Substrat mit aufgewachsenem Magnetitfilm in (001)-Orientierung wird hierzu dünn geschliffen und dann auf einen Piezoaktor aufgeklebt. Mittels des Piezoeffekts kann dann die Verspannung des Magnetitfilms durch einen Verspannungsübertrag an der Grenzfläche Piezo-Film in Abhängigkeit von einer am Piezo angelegten, kontinuierlich einstellbaren Spannung in-situ beeinflusst werden. FMR-Messungen bei Raumtemperatur ermöglichen die Beobachtung von Verschiebungen des Resonanzfeldes unter mechanisch in den Film induzierter Verspannung.

5.1 Experimenteller Aufbau

Das Ziel dieses Experiments ist eine Manipulation der magnetischen Eigenschaften von Magnetit durch eine kontrollierte induzierte Verspannung des Materials durch einen Piezoaktor. Um eine möglichst kohärente Verspannung des Films durch den Piezo zu gewährleisten, muss das den Film tragende Substrat so gut wie möglich entfernt werden, da die Verspannung nicht isotrop im Raum, sondern lediglich isotrop planar an der Grenzfläche von Piezoaktor und Film übertragen wird. Andernfalls ist ein großer Verspannungsgradient im Film in Abhängigkeit des Abstands zur Grenzfläche

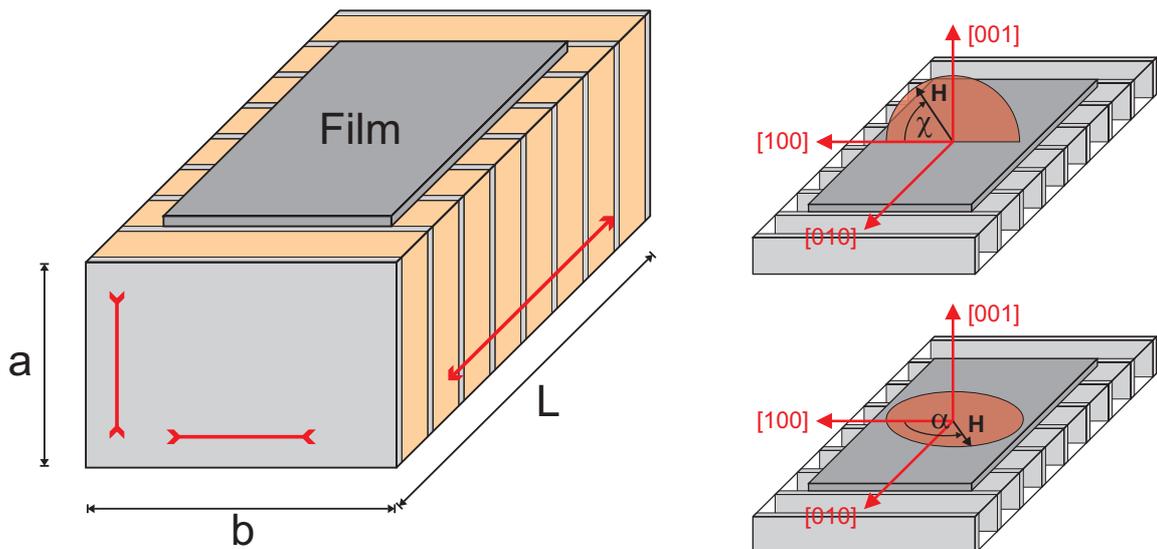
zu erwarten, der eine systematische Analyse erschwert. Aus diesem Grund wird das Substrat auf eine Dicke von ungefähr $50\ \mu\text{m}$ dünn geschliffen, und anschließend mit der Filmseite auf den Piezo mittels eines Zwei-Komponenten-Epoxids¹ aufgeklebt und ca. 1 Stunde bei 100°C ausgehärtet.

Bei den verwendeten Piezoaktoren handelt es sich um sogenannte piezoelektrische PZT²-Stacks. Das sind Multischichtstrukturen aus voneinander isolierten elektroaktiven PZT-Keramiksichten, wie aus Abbildung 5.1(a) hervorgeht. Der Piezoaktor führt bei unipolarem Betrieb im positivem Spannungsbereich eine dominante axiale tensile Längenänderung in der in Abbildung 5.1(a) mit L gekennzeichneten Dimension in der Größenordnung von 0,1% aus („ d_{33} -Effekt“ bzw. „Dickenmode“ [84]). In Analogie zur elastischen Deformation eines Festkörpers ist diese tensile Dehnung mit einer kompressiven Stauchung in der dazu senkrechten durch die Dimensionen a und b festgelegten Ebene („ d_{31} -Effekt“ bzw. „planare Mode“ [84]) verbunden. Die Seitenflächen der Piezoaktoren (die durch die Dimensionen a und L bzw. b und L eingeschlossenen Seiten) sind aus Gründen des Korrosionsschutzes mit einer Isolationsschicht überzogen.

Abbildung 5.1(b) zeigt die Definition der Koordinatensysteme in den Messkonfigurationen out-of-plane (Variation des Magnetfeldes in einer Ebene senkrecht zur Filmebene) bzw. in-plane (Variation des Magnetfeldes in der Filmebene). Die $\langle 100 \rangle$ -Richtung der Koordinatensysteme weist in eine kristallographische $\langle 100 \rangle$ -Richtung von Magnetit. Eine Drehung oop (Winkel χ) bedeutet somit eine Variation des Magnetfeldes in der (010) -Kristallebene, eine Drehung ip (Winkel α) variiert das Magnetfeld analog dazu in der (001) -Kristallebene. Die Definition der Winkel α und χ in Abbildung 5.1(b) weicht von der Definition der Winkel θ und ϕ des Standardkoordinatensystems (Abbildung 4.1) ab. Im Experiment (Einbau und Justage der Probe im Mikrowellenresonator) sind α und χ zweckmäßiger, während θ und ϕ unabhängig von Kristallstruktur und -orientierung gültig sind. Eine Orientierung von 0° bedeutet hierbei sowohl unter Drehung oop als auch ip $\mathbf{H} \parallel [100]$, die Orientierung des Magnetfeldes relativ zum Film ist also für die Fälle Drehung oop bei $\chi = 0^\circ$ und Drehung ip bei $\alpha = 0^\circ$ identisch.

¹UHU plus endfest 300

²Blei (Pb) Zirkonium (Zr) Titan (Ti)



(a) Schematischer Aufbau eines Piezostacks aus PZT-Einzelschichten mit aufgeklebtem Film. Die roten Pfeile zeigen die Längenänderung bei Betrieb im positiven Spannungsbereich.

(b) Definition der Koordinatensysteme in oop- bzw. ip-Konfiguration

Abbildung 5.1: Schematischer Aufbau der verwendeten Piezoaktoren.

5.2 Experimentelle Durchführung

Erste Experimente wurden an einem $a \times b \times L = 2 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$ großen Piezostack³ mit einer nominellen Verspannung von maximal 0,11% durchgeführt, der sich aufgrund seiner geometrischen Abmessungen ideal für den Einbau in das FMR-Spektrometer eignet. Der Stack ist mit einer dünnen, vollkeramischen Isolationsschicht überzogen, die laut Herstellerangaben die Verspannung jedoch vollständig überträgt (ein Photo des Stacks in Montage ip mit aufgeklebtem Film ist den Abbildungen 5.2(a) und 5.2(b) zu entnehmen). Aus diesem Grund wurde ein $2 \times 2 \text{ mm}^2$ großes Stück der Probe M39 auf die unbehandelte Oberfläche einer Seitenfläche des Piezo aufgeklebt. FMR-Messungen an diesem Piezoaktor verliefen jedoch ergebnislos, da ein systematischer Einfluss der Verspannung auf die magnetischen Eigenschaften des Films nicht festgestellt werden konnte. Über die dafür verantwortlichen Gründe kann hier nur spekuliert werden. Möglicherweise ist die keramische Isolationsschicht entgegen den Aussagen des Herstellers doch mit einem Verlust des Verspannungsübertrags behaftet. Eine weitere Möglichkeit ist, dass die Schicht des Klebers zwischen Film und Piezoaktor zu dick

³Modell PL022.30 von PI Ceramic

war, so dass der Verspannungsübertrag auf den Film abgeschwächt wurde. Der Film wurde lediglich auf die mit Kleber behaftete Oberfläche des Piezostacks gelegt und nicht durch externe Kraftaufwendung angepresst. Auch der sogenannte Pillow-Effekt könnte eine Rolle spielen: die maximale Verspannung eines Piezoaktors bezieht sich auf den Peak-to-Peak-Abstand der Mittelpunkte der Flächen, es findet somit keine über die Stirnflächen kohärente Ausdehnung mit im Zustand einer Verspannung parallelen Flächen statt, sondern eine Abschwächung der Ausdehnung zu den Rändern der Stirnflächen hin. Zwar soll diese Abschwächung nur wenige Prozent der gesamten Ausdehnung betragen, ein negativer Einfluss auf die Verspannungsinduzierung in den Film kann letztendlich aber nicht völlig ausgeschlossen werden.

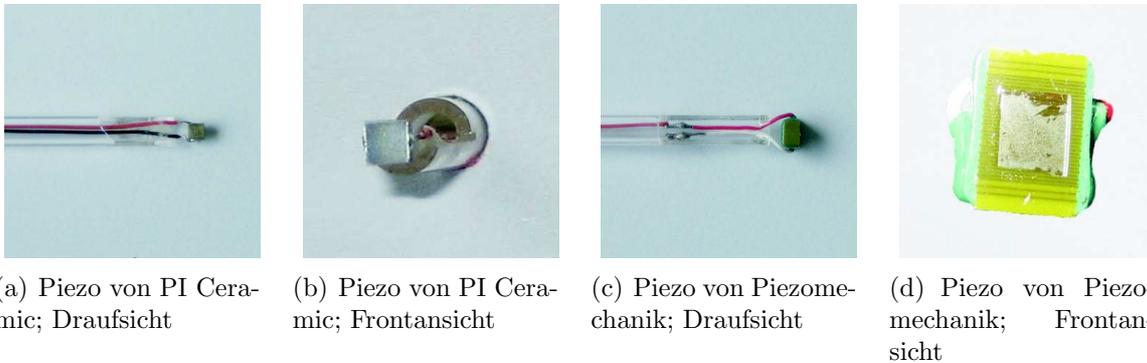


Abbildung 5.2: Verwendete Piezoaktoren mit jeweils aufgeklebtem Magnetitfilm.

Ein Folgeexperiment wurde an einem $a \times b \times L = 2 \times 3 \times 5 \text{ mm}^3$ großen Piezostack⁴ mit einer nominellen Verspannung von maximal 0,14% durchgeführt. Die Seitenflächen dieses Stacks sind mit einer Polymerschicht überzogen, die den Verspannungsübertrag stark dämpft und daher auf einer Seitenfläche abgeschliffen wurde (siehe Abbildungen 5.2(c) und 5.2(d) mit Montage des Piezoaktors in ip-Messkonfiguration). Diese Seitenfläche wurde wieder mit UHU plus endfest 300 bestrichen, nun jedoch nach der Auftragung des Klebers mit einer Rasierklinge abgezogen, um eine möglichst dünne, homogene Kleberschicht zu gewährleisten. Auf diese Fläche wurde die Probe MA11c, ein $2 \times 2 \text{ mm}^2$ großes Stück der 44 nm dicken Probe MA11, gelegt und mit einem Teflonstempel unter leichtem und homogenen Druck angepresst. In anschließenden FMR-Messungen war eine systematische Beeinflussung der magnetischen Eigenschaf-

⁴Modell PSt 150/2x3/5 von Piezomechanik

ten dieses Films in Abhängigkeit von der induzierten Verspannung nachweisbar.

5.3 Experimentelle Ergebnisse

Abbildung 5.3 zeigt die FMR-Spektren eines out-of-plane Einbaus (oop) der Probe MA11c/Piezoaktor. Die Orientierung $\chi = 0^\circ$ entspricht dem externen Magnetfeld in der Filmebene entlang der kristallographischen [100]-Achse von Magnetit. Die Spek-

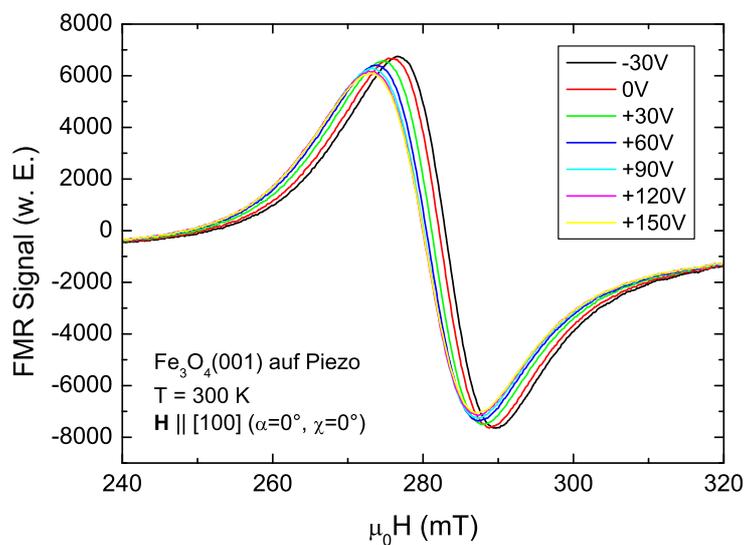


Abbildung 5.3: FMR-Spektren der auf den Piezoaktor aufgeklebten Probe MA11c als Funktion der am Piezo angelegten Spannung.

tren sind in 30 V-Intervallen im Bereich $-30 \text{ V} \leq U_{\text{Piezo}} \leq +150 \text{ V}$ aufgenommen, dies entspricht dem maximalen, semibipolaren Spannungsbetriebsbereich des Piezoaktors. Im positiven Spannungsbereich verspannt sich der Piezostack tensil in [010]-Richtung, im negativen führt er eine kompressive Verspannung in [010]-Richtung aus. Aus der Abbildung ist eine Verschiebung der Spektren auf der Feldachse bei Variation der am Piezoaktor angelegten Spannung ersichtlich. Die folgende Diskussion soll belegen, dass diese Verschiebung der Resonanzposition ein systematischer, reproduzierbarer Effekt ist, der aus einer Änderung der durch die Verspannung manipulierten Anisotropie resultiert. Zu verifizieren ist also, dass sich der dominante Beitrag der für die Verschiebung möglichen Ursachen nicht als Artefakt und somit als Konsequenz einer Veränderung der Linienform (Linienbreite bzw. Linienamplitude) oder einer Verände-

zung der Abstimmung der Probe im Mikrowellenresonator erweist.

5.3.1 Diskussion der potentiellen Einflüsse auf die Linienposition

Einfluss der Linienform

Die Veränderung der FMR-Linie mit U_{Piezo} wird besser ersichtlich, wenn die Peak-to-Peak Amplituden A_{pp} der Spektren auf 1 normiert werden (Abbildung 5.4). Wie

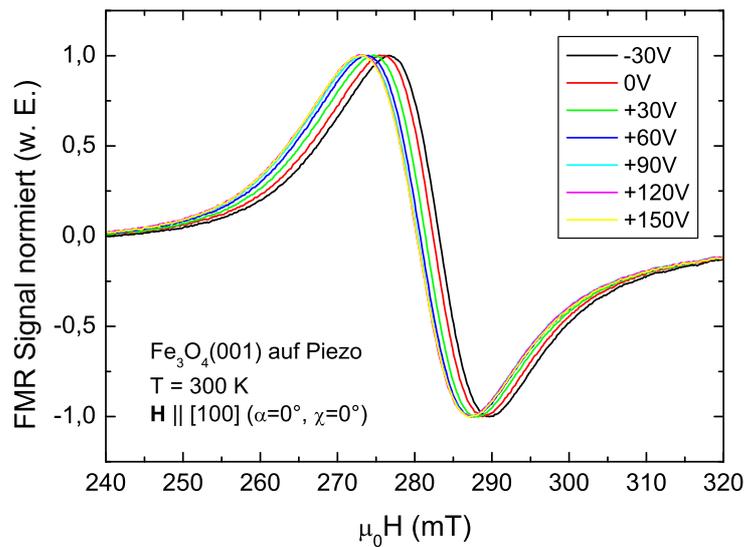


Abbildung 5.4: FMR-Spektren aus Abbildung 5.3 normiert auf gleiche Amplitude.

aus der Abbildung ersichtlich, verlaufen die Spektren im Bereich der Resonanz im gesamten Feldbereich nahezu parallel, die Änderung der Linienbreite mit U_{Piezo} ist somit deutlich kleiner als die Verschiebung der Resonanzposition im Feld. Damit ist klar, dass die Verspannung durch den Piezoaktor tatsächlich eine Änderung der magnetischen Anisotropie bewirkt.

Die kleine Änderung der Linienbreite mit U_{Piezo} ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Dabei sind die Spektren auf der Feldachse derart verschoben, dass die Maxima der FMR-Linien aufeinander liegen. Die dazu notwendige Verschiebung $\mu_0 \Delta H_{\text{Piezo,Max}}$ in Abhängigkeit von U_{Piezo} ist im Inset dargestellt. Die Verschiebung der Spektren auf der Feldachse $\mu_0 \Delta H_{\text{Piezo,Max}}(U_{\text{Piezo}}) = \mu_0 H_{\text{Max}}(U_{\text{Piezo}}) - \mu_0 H_{\text{Max}}(0 \text{ V})$ beträgt maximal 2,7 mT, wobei $\mu_0 H_{\text{Max}}$ den Magnetfeldwert des Maximums eines Spektrums angibt. Der Fehler in $\mu_0 \Delta H_{\text{Piezo,Max}}$ kann als maximale Änderung der Linienbreite, also als der

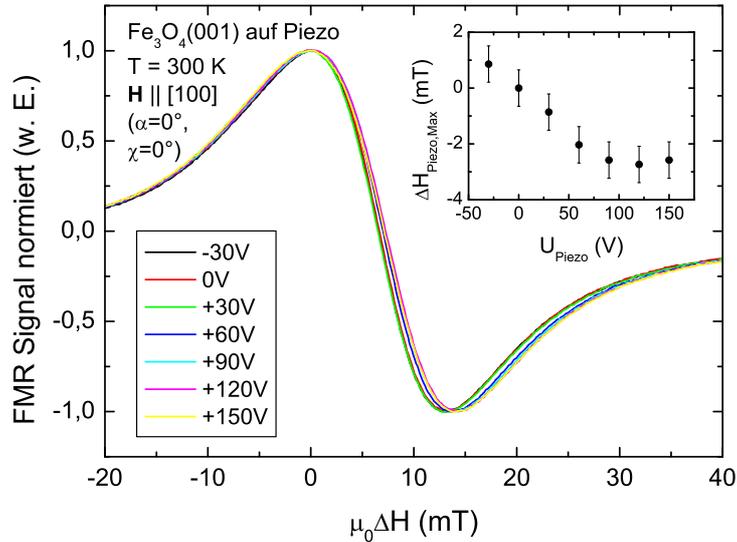


Abbildung 5.5: FMR-Spektren aus Abbildung 5.3 normiert auf gleiche Amplitude und verschoben auf der Feldachse zum Vergleich der Linienbreiten. Dem Inset ist der Wert der Verschiebung des jeweiligen Spektrums zu entnehmen.

maximale Unterschied der Positionen der Minima auf der Feldachse in Abbildung 5.5, zu 1,3 mT abgeschätzt werden. Das zeigt nochmals quantitativ, dass tatsächlich die Verschiebung der Resonanzposition – also die Veränderung der magnetischen Anisotropie – der dominante Effekt ist.

Die kleine Änderung der Linienbreite resultiert möglicherweise aus einer nicht homogenen Verspannung des Films. Der auf den 2 mm dicken Piezoaktor aufgebrauchte Film der Dicke 44 nm wird vom MgO-Substrat mit einer Dicke von 50 μm getragen. Daher ist nicht klar, ob der Piezoaktor tatsächlich das komplette aufgebrauchte Material kohärent verspannt. Diesbezüglich könnten Messungen an verschiedenen dicken Proben, z. B. verbunden mit Röntgendiffraktometrie, sicherlich wichtige Hinweise liefern.

Wie dem Inset der Abbildung 5.5 entnommen werden kann, ändert sich die Linienposition der Spektren bei $U_{\text{Piezo}} = +90 \text{ V}$, $+120 \text{ V}$, $+150 \text{ V}$ nur unwesentlich, auch die entsprechenden Linienformen weisen lediglich marginale Unterschiede auf. Dieses Phänomen ist durch eine Sättigung im Ausdehnungsverhalten des Piezoaktors bei hohen Spannungen erklärbar (siehe Abbildung 5.10(b)).

Abschließend muss der Einfluss der Amplitudenänderung geklärt werden, der in der bisherigen Diskussion aufgrund der Amplitudennormierung vernachlässigt wurde. In Abbildung 5.6 ist die Mikrowellenabsorption als Maß für die Intensität I_{FMR} der FMR-Linie in Abhängigkeit von der am Piezoaktor angelegten Spannung für die Orientierung $\alpha = 0^\circ$, $\chi = 0^\circ$ des Magnetfeldes ($\mathbf{H} \parallel [100]$) aufgetragen. Wie in Abschnitt 4.5 erläutert, ist I_{FMR} proportional zur vom Absorptionssignal eingeschlossenen Fläche. Aufgrund der durch die Lock-In-Technik detektierten ersten Ableitung des ursprünglichen Absorptionssignals ist diese Fläche damit proportional zu $A_{\text{pp}}(\mu_0 \Delta H_{\text{pp}})^2$. Da

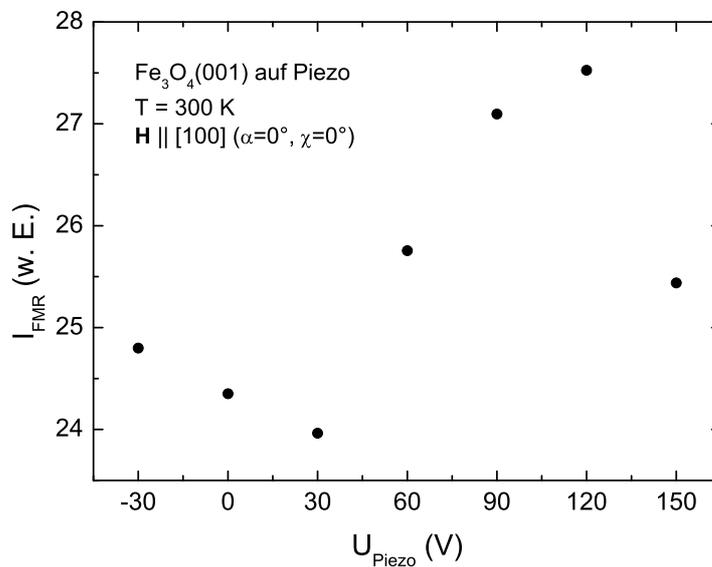


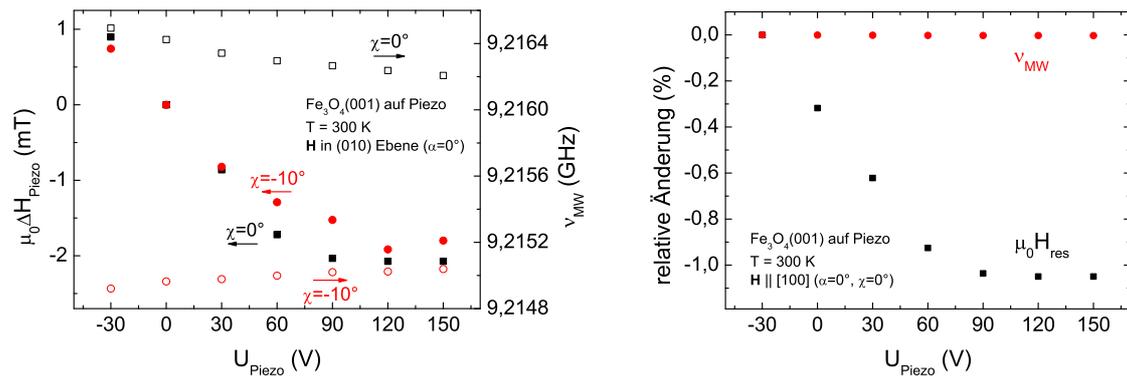
Abbildung 5.6: Intensität der Mikrowellenabsorption in Abhängigkeit von der am Piezoaktor angelegten Spannung U_{Piezo} .

die Intensität bei wiederholtem Einbau einer Probe Schwankungen von mehr als 20% aufweisen kann, zeigt Abbildung 5.6 eine im Rahmen der Messgenauigkeit konstante Intensität. Die Änderung der Peak-to-Peak Amplitude A_{pp} resultiert somit aus einer Änderung der Peak-to-Peak Linienbreite $\mu_0 \Delta H_{\text{pp}}$.

Zusammenfassend kann eine Änderung der Linienform also als Ursache für die Verschiebung der Linienposition quantitativ ausgeschlossen werden.

Einfluss der Abstimmung

Ein weiterer experimenteller Artefakt, der zu einer Verschiebung der Linienposition führen könnte, ist eine Änderung der Abstimmung des Mikrowellenresonators. Die Güte und die Veränderung der Abstimmung kann anhand der Mikrowellenfrequenz ν_{MW} , die für jede einzelne FMR-Messung automatisch ausgelesen und mitprotokolliert wird, bestimmt werden. Abbildung 5.7(a) zeigt die Änderung der Resonanzfelder bezogen auf das Resonanzfeld des Spektrums bei $U_{\text{Piezo}} = 0 \text{ V}$, also $\mu_0 \Delta H_{\text{Piezo}}(U_{\text{Piezo}}) = \mu_0 H_{\text{res}}(U_{\text{Piezo}}) - \mu_0 H_{\text{res}}(0 \text{ V})$, für die beiden Orientierungen $\alpha = 0^\circ$, $\chi = 0^\circ$ und $\alpha = 0^\circ$, $\chi = -10^\circ$. Die Bestimmung der Resonanzposition $\mu_0 H_{\text{res}}$ erfolgt für jedes Spektrum durch eine Ermittlung des arithmetischen Mittels von Maximum und Minimum der Kurve (eine eingehende Beschreibung der angewendeten Auswertungsverfahren erfolgt in Abschnitt 5.3.2). Ebenfalls in der Abbildung aufgetragen ist der entsprechende Wert von ν_{MW} . Qualitativ lässt sich daraus feststellen, dass die Änderung der Mikrowel-



(a) Änderung des Resonanzfeldes im Vergleich zum Absolutwert der Mikrowellenfrequenz für die beiden Orientierungen $\chi = 0^\circ$ und $\chi = -10^\circ$. Die vollen Symbole stellen $\mu_0 \Delta H_{\text{Piezo}}$ dar, die offenen ν_{MW} .

(b) Relative Änderung des Resonanzfeldes im Vergleich zur relativen Änderung der Mikrowellenfrequenz.

Abbildung 5.7: Untersuchung des Einflusses der Abstimmung auf die Resonanzposition.

lenfrequenz der Änderung des Resonanzfeldes nicht systematisch folgt: während in beiden Orientierungen die Resonanzpositionen mit zunehmender Spannung zu kleineren Feldwerten verschieben, nimmt ν_{MW} in der Orientierung $\chi = 0^\circ$ zwar ebenfalls mit zunehmender Spannung ab, in der Orientierung $\chi = -10^\circ$ jedoch sukzessive zu.

Eine quantitative Diskussion erfolgt anhand von Abbildung 5.7(b). Aufgetragen sind hier die relative Änderung der Resonanzposition der FMR-Spektren in Abhängigkeit der Spannung $(H_{\text{res}}(U_{\text{Piezo}}) - H_{\text{res}}(-30 \text{ V})) / H_{\text{res}}(-30 \text{ V})$ und die relative Änderung der zugehörigen Mikrowellenfrequenz $(\nu_{\text{MW}}(U_{\text{Piezo}}) - \nu_{\text{MW}}(-30 \text{ V})) / \nu_{\text{MW}}(-30 \text{ V})$. Die Resonanzposition schiebt mit zunehmender Spannung sukzessive zu kleineren Feldern, mit einer relativen Änderung von ca. -1% über den gesamten Spannungsbereich. Die Mikrowellenfrequenz nimmt ebenfalls mit zunehmender Spannung ab, jedoch um ca. einen Faktor 300 weniger als die Resonanzposition.

Damit ist klar, dass sich die Mikrowellenfrequenz und damit die Abstimmung mit der am Piezoaktor angelegten Spannung zwar ändert, diese Änderung jedoch nicht die Ursache für die Verschiebung der Linienposition und damit des Resonanzfeldes in Abhängigkeit der Spannung ist.

Abschließend kann also festgehalten werden, dass die Verschiebung der Resonanzposition in Abhängigkeit von U_{Piezo} zweifelsfrei aus einer durch den Piezoaktor im Film induzierten Verspannung resultiert.

5.3.2 Gegenüberstellung der verschiedenen Auswertungsverfahren

In den hier vorliegenden, durch die induzierte Verspannung bedingten Verschiebungen der Resonanzposition um nur einige Gauss ist eine möglichst exakte, automatisierbare und reproduzierbare Ermittlung der Resonanzfelder aus den experimentellen FMR-Spektren von Bedeutung. Im Folgenden werden drei mögliche Auswertungsverfahren gegenübergestellt und dann ein Verfahren ausgewählt, mithilfe dessen die winkelabhängigen Messungen in Abschnitt 5.3.4 ausgewertet werden.

Fit einer Lorentzkurve

Wie in Abschnitt 4.5 dargelegt, folgt aus der Lösung der Bloch-Gleichungen für die Linienform einer resonanten Mikrowellenabsorption eine Lorentzkurve [67]. Der Fit einer Lorentzkurve (bzw., da die Ableitung des Absorptionssignals detektiert wird, der einer Ableitung der Lorentzkurve) an ein FMR-Spektrum ist zur Ermittlung des Resonanzfeldes $\mu_0 H_{\text{res}}$ gut geeignet. Die erste Ableitung der Lorentzkurve ist gegeben

durch [68]

$$Y'(\mu_0 H) = 16y'_m \left(\frac{\mu_0 H - \mu_0 H_{\text{res}}}{\frac{1}{2}\mu_0 \Delta H_{\text{pp}}} \right) \left(3 + \left(\frac{\mu_0 H - \mu_0 H_{\text{res}}}{\frac{1}{2}\mu_0 \Delta H_{\text{pp}}} \right)^2 \right)^{-2} + c, \quad (5.1)$$

mit der maximalen Amplitude der ersten Ableitung y'_m , der Resonanzposition $\mu_0 H_{\text{res}}$, der Peak-to-Peak Linienbreite $\mu_0 \Delta H_{\text{pp}}$ und einem konstanten Offset c . Eine exemplarische Darstellung eines derartigen Fits zeigt Abbildung 5.8. Im Inset der Abbildung

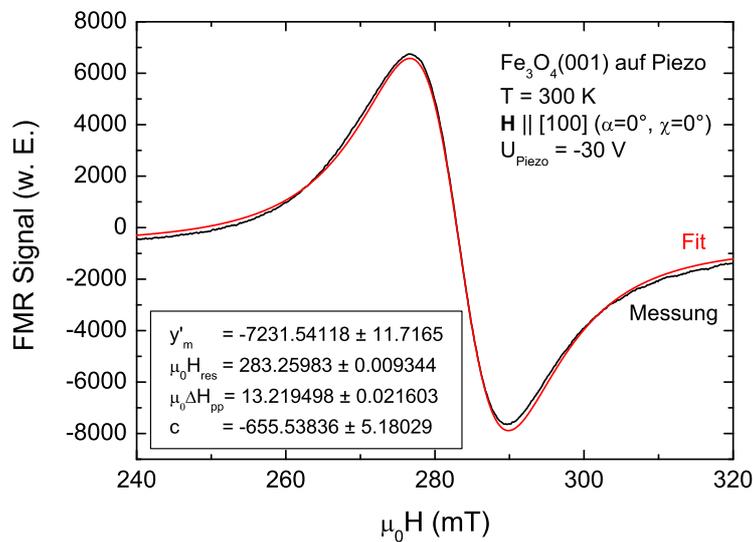


Abbildung 5.8: Fit einer Lorentzkurve an ein FMR-Spektrum.

sind die Fitparameter der Gleichung (5.1) mit den jeweiligen Fehlern angegeben. Wie ersichtlich, ist der Fit nicht exakt identisch mit der Messung. Das könnte daran liegen, dass die Messung nur über einen Feldbereich von 80 mT durchgeführt wurde, und somit die für einen guten Fit benötigten Ausläufer der Resonanz auf beiden Seiten nicht mehr beinhaltet. Die kleine Sweepbreite der FMR-Spektren ist, wie in Abschnitt 4.4 erläutert, bedingt durch die Software, die das EPR-Spektrometer ansteuert. Um eine zur genauen Ermittlung der Resonanzposition ausreichend hohe Auflösung von 0,08 mT/Pkt zu erzielen, wurden die Spektren mit einer Sweepbreite von 80 mT aufgenommen.

Vergleich der Auswertungsmethoden

Neben dem Fit einer Lorentzkurve existieren als alternative Methoden zur Bestimmung der Resonanzposition zwei in Abschnitt 5.3.1 bereits benutzte Verfahren, die im Folgenden mit „Peak-to-Peak“ und „Shift“ bezeichnet werden. In diesen beiden Verfahren wird zuerst aus der leicht rauschbehafteten Messkurve durch Mittelung benachbarter Messpunkte⁵ eine geglättete Kurve erstellt. Der zum Magnetfeldwert $\mu_0 H$ gehörige geglättete Wert am Index i wird abhängig vom Grad der Glättung m als der Durchschnitt der Werte im Intervall $[i - m/2, i + m/2]$ gebildet.

Im Verfahren Peak-to-Peak wird die Resonanzposition durch das arithmetische Mittel der der geglätteten Kurve entnommenen Felder des Kurvenmaximums und -minimums bestimmt. Mit dem Verfahren Shift wird der Magnetfeldwert bestimmt, um den das Maximum der Kurve verschoben werden muss, um bei dem selben Feldwert des Maximums der Kurve bei $U_{\text{Piezo}} = 0 \text{ V}$ zu liegen (siehe Abbildung 5.5). Hiermit werden somit keine absoluten Resonanzfelder $\mu_0 H_{\text{res}}$ ermittelt, sondern lediglich Differenzen der Resonanzfelder $\mu_0 \Delta H_{\text{Piezo}}$ bezogen auf die Resonanzposition bei $U_{\text{Piezo}} = 0 \text{ V}$, also $\mu_0 H_{\text{res}}(0 \text{ V})$, bestimmt. Der Fehler bestimmt sich in dieser Methode, wie in Abschnitt 5.3.1 bereits angegeben, als die maximale Änderung der Linienbreite.

Diese drei Auswertungsverfahren sind in Abbildung 5.9 gegenübergestellt. Das Magnetfeld befindet sich hierbei in der Orientierung $\alpha = 0^\circ$, $\chi = 0^\circ$ ($\mathbf{H} \parallel [100]$). Peak-to-Peak und Shift sind jeweils für $m = 10$ (AA10) und $m = 20$ (AA20) berechnet, deren daraus bestimmte Werte für $\mu_0 \Delta H_{\text{Piezo}}$ unterscheiden sich jedoch im Rahmen des Fehlers nicht. Wie der Abbildung zu entnehmen ist, stimmen die Werte der Verfahren Lorentz-Fit und Peak-to-Peak sehr gut überein, die Werte der Methode Shift liegen bei etwas niedrigeren Feldern. Dies lässt sich jedoch durch die Vorgehensweise dieses Verfahrens begründen, da hier die Maxima der Kurven auf den selben Magnetfeldwert verschoben werden, und somit in dieser Methode eine Änderung der Linienbreite nicht berücksichtigt wird. Verglichen mit den anderen beiden Auswertungsmethoden, welche bei der Bestimmung des Resonanzfeldes die Linienbreitenänderung implizit berücksichtigen, liegen die durch das Verfahren Shift bestimmten Wert damit um die halbe Änderung der Linienbreite bei niedrigerem Feld. Dies lässt sich an den Daten in Abbildung 5.9 sehr gut bestätigen.

Im Rahmen des Fehlers liefern somit alle drei Verfahren äquivalente Resultate. Die im Folgenden diskutierten Daten werden ausnahmslos mit der Methode Peak-to-Peak

⁵Adjacent Averaging in Origin 7.0

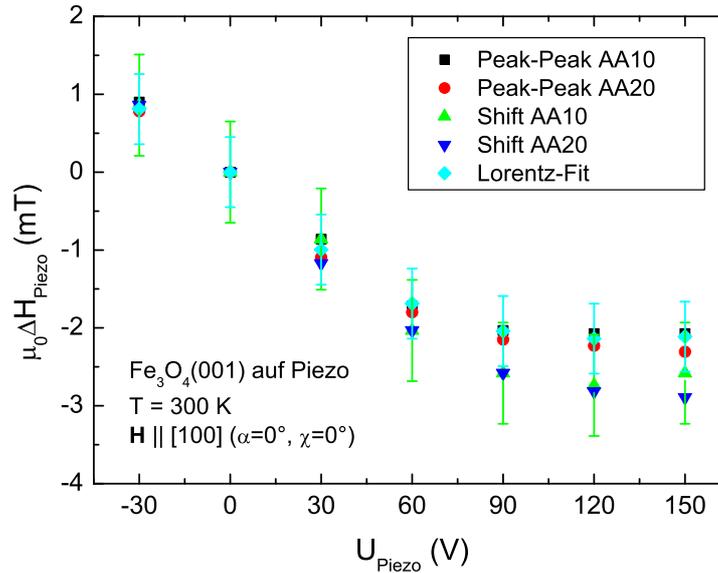


Abbildung 5.9: Vergleich der verschiedenen Auswerteverfahren zur Bestimmung von $\mu_0\Delta H_{\text{Piezo}}$.

mit Glättung $m = 10$ ausgewertet, da diese einschließlich der Glättung vollautomatisiert per Software-Skript abläuft und somit einfach und sehr gut reproduzierbar ist.

5.3.3 Reproduzierbarkeit des Piezo-Effekts

In der bisherigen Diskussion wurde nachgewiesen, dass der beobachtete Effekt zweifelsfrei auf einer Verspannungsänderung durch den Piezoaktor beruht und sich nicht auf Artefakte zurückführen lässt. Weiterhin kann dieser Effekt systematisch und reproduzierbar ausgewertet werden. Wir wollen nun diskutieren, wie reproduzierbar die Verschiebung $\mu_0\Delta H_{\text{Piezo}}$ ist, wenn man FMR-Spektren aufnimmt und U_{Piezo} willkürlich und nicht kontinuierlich verändert. Die Daten der Abbildung 5.10(a) wurden mit Magnetfeld in der Filmebene in der Orientierung $\alpha = 0^\circ$, $\chi = 180^\circ$ ($\mathbf{H} \parallel [\bar{1}00]$) aufgenommen. Der in der Abbildung angegebene Fehler (maximale Änderung der Linienbreite, siehe Diskussion Abschnitt 5.3.1) stellt eine Abschätzung nach oben dar. Die entsprechenden Spektren sind bei willkürlich durchiterierten, am Piezoaktor angelegten Spannungswerten aufgenommen und zeigen im Rahmen des in den vorangehenden Abschnitten bestimmten Fehlers volle Reproduzierbarkeit. Einen gewissen Anteil an der Streuung der Werte in der Abbildung trägt vermutlich auch die in Abbil-

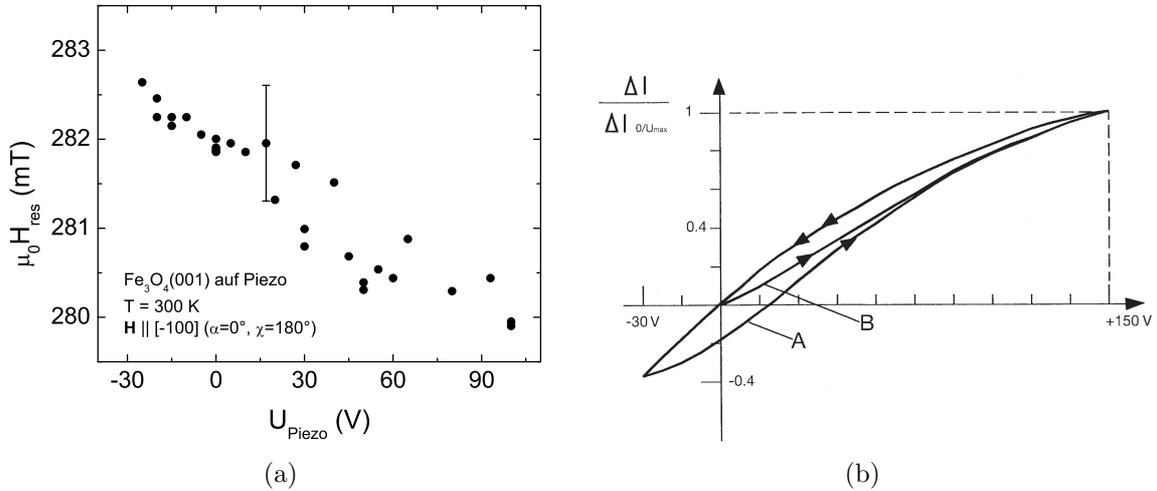


Abbildung 5.10: (a) Resonanzposition in Abhängigkeit der am Piezo angelegten Spannung in der Orientierung $\alpha = 0^\circ$, $\chi = 180^\circ$ des Piezoaktors im Feld. (b) Relative Längenänderung des Piezoaktors in Abhängigkeit der angelegten Spannung [84].

dung 5.10(b) dargestellte hysteretische Abhängigkeit der Verspannung des Piezoaktors von der angelegten Spannung [84, 85].

5.3.4 Winkelabhängigkeit des verspannungsinduzierten Effekts

Um die verspannungsinduzierte Änderung der magnetischen Anisotropie durch das Piezoelement zu quantifizieren, wurden FMR-Messungen als Funktion der Orientierung des externen Magnetfeldes relativ zum Film durchgeführt. Die Messungen erfolgten in der out-of-plane und in der in-plane Konfiguration (für die Definition der Koordinatensysteme siehe Abbildung 5.1(b)). Ein intuitiver Zugang zu den Daten dieser Messreihen ist Abbildung 5.11 zu entnehmen. In Abbildung 5.11(a) ist das FMR-Resonanzfeld bei einer Drehung des Magnetfeldes oop in Abhängigkeit von der Orientierung χ für die Spannungen $U_{\text{Piezo}} = -30$ V und $U_{\text{Piezo}} = +90$ V aufgetragen. Der Unterschied der Resonanzfelder ist für die beiden Spannungen in der Orientierung $\chi = 0^\circ$ maximal, in der Orientierung $\chi = 90^\circ$ minimal. Abbildung 5.11(b) zeigt analog eine Drehung des Magnetfeldes ip für die Spannungen $U_{\text{Piezo}} = -30$ V und $U_{\text{Piezo}} = +90$ V. Hier ist der Unterschied der Resonanzfelder für die beiden Spannungswerte in den Orientierungen $\alpha = -90^\circ$, $\alpha = 0^\circ$ und $\alpha = +90^\circ$ maximal, während

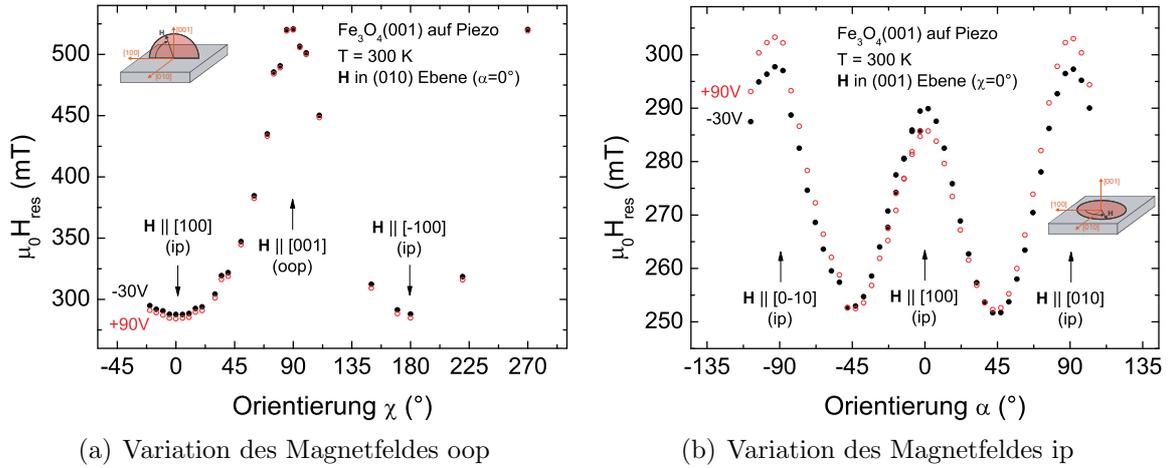


Abbildung 5.11: Resonanzfelder in Abhängigkeit der Orientierung für unterschiedliche Spannungen U_{Piezo} .

der Unterschied in den Orientierungen $\alpha = -45^\circ$ und $\alpha = +45^\circ$ minimal ist.

Um die Daten aus Abbildung 5.11 quantitativ zu analysieren, muss die Änderung des Resonanzfeldes $\mu_0 \Delta H_{\text{Piezo}}$ als Funktion der Spannungsänderung ΔU_{Piezo} , also die Steigung $\mu_0 \Delta H_{\text{Piezo}} / \Delta U_{\text{Piezo}}$, ermittelt werden. Dazu ist in Abbildung 5.12 zunächst $\mu_0 \Delta H_{\text{Piezo}}$ über U_{Piezo} aufgetragen. Aufgrund der in Abschnitt 5.3.1 festgestellten Sättigung in der Ausdehnung des Piezoaktors bei hohen Spannungen wurden die winkelabhängigen Messungen nur im Spannungsbereich $-30 \text{ V} \leq U_{\text{Piezo}} \leq +90 \text{ V}$ durchgeführt. Wie aus den beiden Abbildungen hervorgeht, ist in einer bestimmten Orientierung $\mu_0 \Delta H_{\text{Piezo}}$ linear von der am Piezoaktor angelegten Spannung U_{Piezo} abhängig, es gilt also $\mu_0 \Delta H_{\text{Piezo}} \propto U_{\text{Piezo}}$. Die Messungen in oop-Konfiguration (Abbildung 5.12(a)) zeigen, dass die Auswirkung des spannungsabhängigen Effekts in der Orientierung $\chi = 0^\circ$, also für das externe Magnetfeld $\mu_0 H$ in der Filmebene, am größten ist. Mit zunehmendem Winkel χ zwischen Magnetfeld und Filmebene nimmt $\mu_0 \Delta H_{\text{Piezo}}$ sukzessive ab und ist bei auf der Filmebene senkrechtem Magnetfeld ($\chi = 90^\circ$) am schwächsten. Analoge Messungen in ip-Konfiguration (Abbildung 5.12(b)) weisen eine sehr große Spannungsabhängigkeit von $\mu_0 \Delta H_{\text{Piezo}}$ für die Orientierungen $\alpha = +90^\circ$ ([010]-Richtung) und $\alpha = 0^\circ$ ([100]-Richtung) auf. Für dazwischenliegende Winkel wird eine mit $\alpha \rightarrow +45^\circ$ sukzessiv abnehmende Spannungsabhängigkeit beobachtet, bei $\alpha \approx +45^\circ$ schließlich zeigt $\mu_0 \Delta H_{\text{Piezo}}$ keine Abhängigkeit mehr von U_{Piezo} .

Abbildung 5.13 zeigt, wie sich die Steigung $\mu_0 \Delta H_{\text{Piezo}} / \Delta U_{\text{Piezo}}$ als Funktion der

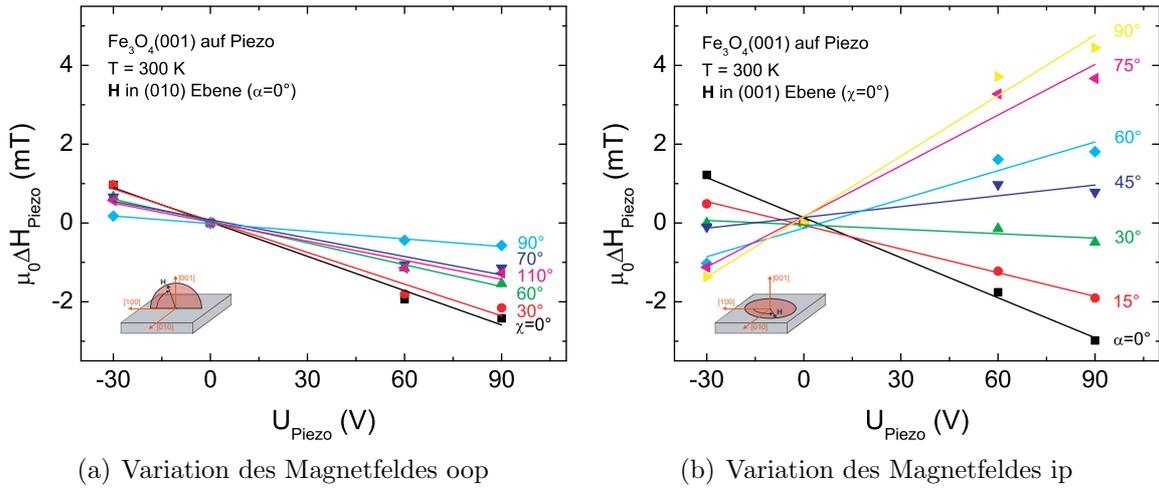


Abbildung 5.12: Änderung des Resonanzfeldes in Abhängigkeit der Spannung U_{Piezo} für unterschiedliche Orientierungen. Die durchgezogenen Linien sind Regressionsgeraden, aus denen $\mu_0 \Delta H_{\text{Piezo}} / \Delta U_{\text{Piezo}}$ direkt ermittelt werden kann.

Magnetfeldorientierung verändert. Die Daten sind in der Form $\mu_0 \Delta H_{\text{Piezo}} / \Delta U_{\text{Piezo}}$ aufgetragen, dies entspricht der Steigung der Regressionsgeraden in Abbildung 5.12. Damit gibt Abbildung 5.13 also die bereits aus Abbildung 5.11 ersichtliche Magnetfeld-Orientierungsabhängigkeit der Änderung $\mu_0 \Delta H_{\text{Piezo}}$ quantitativ wieder. Wie sich im Vergleich der oop- und ip-Messungen zeigt, weichen die relativen Änderungen der Felder in der Orientierung $\chi = 0^\circ$ und $\alpha = 0^\circ$ leicht voneinander ab ($\approx -0,026 \text{ mT/V}$ bei $\chi = 0^\circ$ und $\approx -0,038 \text{ mT/V}$ bei $\alpha = 0^\circ$), obwohl das Magnetfeld relativ zum Film in beiden Konfigurationen identisch orientiert ist (sowohl in der Drehung oop bei $\chi = 0^\circ$ als auch in der Drehung ip bei $\alpha = 0^\circ$ gilt $\mathbf{H} \parallel [100]$). Dies ist sehr wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die Probe in-plane nicht perfekt orientiert war. Aufgrund der speziellen Probenmontage im Resonator bei der ip-Messung, in der die Probe nahezu ohne Führung befestigt ist, ist die Justage der Probe bei erneutem Einbau mit einer durch eine Verkippung bedingte Fehlorientierung um ca. $\pm 10^\circ$ verbunden. Innerhalb einer Messreihe jedoch ist eine sehr präzise Winkeldrehung realisierbar, wie aus der sehr glatten Kurve in Abbildung 5.13(b) ersichtlich ist. Eine eingehende Ausführung dieses Punktes erfolgt weiter unten in diesem Abschnitt. Weitere Evidenz für die Reproduzierbarkeit liefert die zeitliche Abfolge in der Messung der Datenpunkte: in einem ersten Durchlauf erfolgte die Messung der zu den Daten-

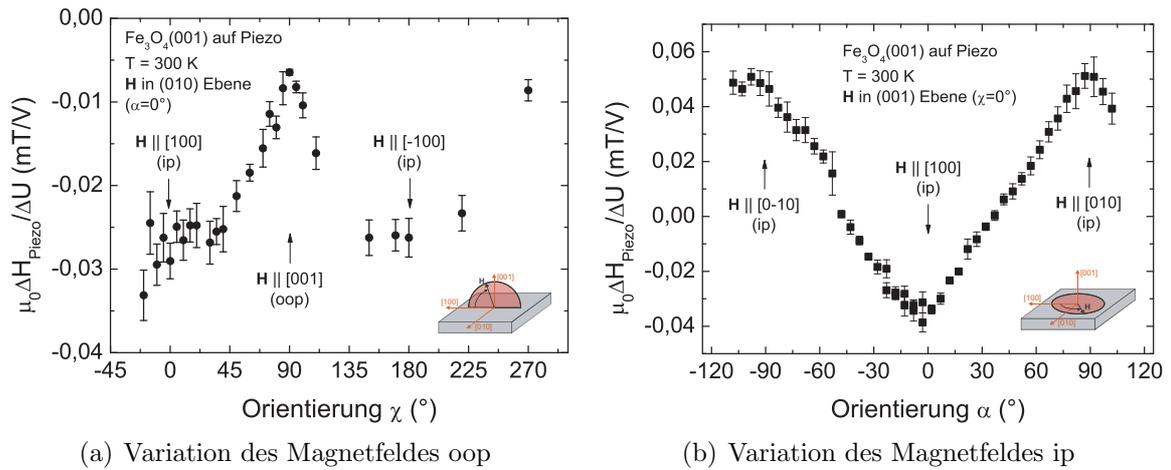


Abbildung 5.13: Relative Änderung des Resonanzfeldes in Abhängigkeit der Orientierung.

punkten zugehörigen FMR-Spektren beginnend von $\alpha = +90^\circ$ bis zu $\alpha = -25^\circ$. Am nächsten Tag wurden die zu den Datenpunkten zugehörigen Spektren von $\alpha = -110^\circ$ bis $\alpha = -5^\circ$ gemessen. Wie der Abbildung entnommen werden kann, stimmen die Werte im Überschneidungsbereich der beiden Messdurchläufe gut überein.

Wie Abbildung 5.13(b) zeigt, ist die relative Änderung in den Orientierungen $\alpha = 0^\circ$ und $\alpha = 90^\circ$ mit unterschiedlichem Vorzeichen behaftet, wie auch bereits aus Abbildung 5.12(b) ersichtlich ist. Weiterhin ist der Betrag der relativen Änderung in der Orientierung $\alpha = 0^\circ$ kleiner als die relative Änderung in der Orientierung $\alpha = +90^\circ$. Diese Beobachtung lässt sich sehr gut durch die vom Piezoaktor ausgeführten Verspannungen erklären. Der Piezoaktor führt wie bereits erwähnt eine dominante Verspannung in $[010]$ -Richtung aus. Aufgrund einer einfachen Betrachtung gilt bei einer Deformation des Piezoaktors in erster Näherung Volumenerhaltung, eine tensile Verspannung in $[010]$ -Richtung resultiert somit in einer ungefähr halb so großen kompressiven Verspannung in den dazu orthogonalen Richtungen, also der $[100]$ - und der $[001]$ -Richtung [84] (siehe schematische Darstellung des Piezoaktors in Abbildung 5.1(a) mit den eingezeichneten Längenänderungen bei positivem Spannungsbetrieb). Wie aus Gleichung (4.48) hervorgeht, ist das Vorzeichen einer durch Verspannung bedingten uniaxialen Anisotropiekonstanten von der Art der Verspannung abhängig. Für Magnetit folgt nach Gleichung (4.48) aus $\Delta K_{u,\text{strain}} \propto \Delta l$ mit der Längenänderung Δl somit $\Delta K_{u,\text{strain,tensil}} > 0$ und $\Delta K_{u,\text{strain,kompressiv}} < 0$. Eine tensile Verspannung

resultiert in $\Delta H_{\text{Piezo}} > 0$, eine kompressive in $\Delta H_{\text{Piezo}} < 0$. In der ip-Konfiguration zeigt das Magnetfeld in der Orientierung $\alpha = 0^\circ$ in die [100]-Richtung, in welcher der Piezoaktor bei positivem Spannungsbetrieb eine kompressive Verspannung ausführt, dies resultiert in $\Delta H_{\text{Piezo}} < 0$. In der Orientierung $\alpha = 90^\circ$ ([010]-Richtung) dagegen weist das Magnetfeld in eine Richtung bei positivem Spannungsbereich tensiler Verspannung, dies führt zu $\Delta H_{\text{Piezo}} > 0$. Messungen durch Dehnungsmessstreifen von Shayegan et al. an einem anderen Modell⁶ eines Piezoaktors des selben Herstellers bestätigen die nominellen Angaben der Verspannungen laut Hersteller [85]. Weiterhin zeigt die Ermittlung der Poisson-Zahl $\mu = \frac{-\Delta d/d}{\Delta l/l}$ bei Raumtemperatur einen Wert $\mu \approx 0,5$, die Annahme von Volumenerhaltung ist also sinnvoll [85].

Wir kommen nun auf die Reproduzierbarkeit der FMR-Messungen in Abhängigkeit von der Magnetfeldorientierung zurück. Die experimentelle Durchführung der FMR-Messungen an der Fe_3O_4 /Piezo-Probe erwies sich verglichen mit den konventionellen FMR-Messungen an einem Fe_3O_4 -Film alleine als nicht trivial, da der gesamte Piezoaktor in den Resonator eingeführt werden musste. Der Resonator beinhaltet einen Kryostaten, in den die zu messende Probe durch eine aus einem Glasrohr bestehende Zuführung von ca. 15 cm Länge eingeführt wird. Aufgrund der geometrischen Abmessungen des Piezoaktors inklusive der Ummantelung und den Anschlussdrähten von $a \times b \times L = 2,7 \times 5,2 \times 5,1 \text{ mm}^3$ konnten die FMR-Messungen nicht im üblicherweise verwendeten He-Kryostaten realisiert werden, da der Innendurchmesser dieses Kryostaten lediglich etwas mehr als 4,0 mm beträgt. Die Messungen in oop-Konfiguration wurden mit einem N_2 -Kryostaten durchgeführt, dessen Zuführung mit einem Innendurchmesser von etwas mehr als 5,0 mm hierfür ausreichend groß ist. Die Drehung der Probe im Feld konnte damit in der oop-Konfiguration automatisiert per Goniometer erfolgen, das eine sehr hohe Präzision der Winkeldrehung erlaubt. Messungen in ip-Konfiguration jedoch waren auch im N_2 -Kryostaten nicht realisierbar. Um diese Messungen durchführen zu können, wurde der Kryostat aus dem Resonator vollständig entfernt und durch ein Glasrohr mit Innendurchmesser von 7,5 mm ersetzt.

Die FMR-Probenhalter (siehe Abbildungen 5.2(a) und 5.2(c)), die mit montierter Probe in den Resonator eingeführt werden, erlauben mit einem Aussendurchmesser von 4,0 mm eine optimale Führung der Probe bei winkelabhängigen Messungen in der Zuführung des He-Kryostaten auf einer gesamten, eingeführten Länge von ca. 15 cm.

⁶Modell PSt 150/5x5/7 von Piezomechanik

Da bei ip-Messungen aufgrund der sehr großen Differenz von Aussendurchmesser des Probenhalters und Innendurchmesser der Zuführung eine nur unzureichende axiale Führung der Probe besteht, sind diese Messungen sehr wahrscheinlich mit einer Verkipfung der Probe behaftet. Diese unsystematischen Verkipfungen verschlechtern die Qualität der Daten, da sie Verschiebungen des Resonanzfeldes bzw. Vermischungen von ip- und oop-Anisotropieanteilen verursachen. Weiterhin verschlechtert das Einbringen elektrisch leitfähiger Materialien wie z.B. Zuleitungen in den Resonator die Qualität der Mode durch Störungen der elektrischen Feldverteilung im Resonator, die im Idealfall im Zentrum des Resonators am Probenort einen Knoten bei einem Maximum des magnetischen Feldes aufweist.

Für qualitativ hochwertigere Messungen, vor allem in der ip-Konfiguration, ist eine verbesserte axiale Führung des Probenhalters in zukünftigen Experimenten dringend notwendig. Dazu ist der Kauf eines speziellen Glaskryostaten bzw. eine stark verbesserte Eigenanfertigung unerlässlich. Eine Alternative stellen Experimente mit dem He-Kryostaten an Piezoaktoren mit kleineren geometrischen Abmessungen dar, wobei dazu die vorhandenen Piezoaktoren durch Abschleifen bzw. Spalten der Stacks verkleinert werden müssten. Der in diesen Experimenten von uns verwendete Piezoaktor stellt den Kleinsten aus der vom Hersteller angebotenen Serie dar, ein Piezoaktor dieses Typs mit kleineren geometrischen Abmessungen steht leider nicht zur Verfügung.

5.4 Theoretische Beschreibung

5.4.1 Numerische Simulationen der experimentellen Daten

Um den experimentell beobachteten verspannungsinduzierten Effekt zu modellieren, gehen wir von den magnetischen Anisotropiekonstanten des vom Piezoaktor unbeeinflussten Magnetitfilms aus (also einer Messung bei $U_{\text{Piezo}} = 0 \text{ V}$). Wie in Kapitel 4 diskutiert, kann die magnetische Anisotropie in unseren Fe_3O_4 -Filmen anhand der drei Parameter g-Faktor g , effektives uniaxiales Anisotropiefeld $K_{\text{u,eff}}/M_s$ und kubisches Anisotropiefeld K_{c1}/M_s sehr gut charakterisiert werden. Wie Abbildung 5.14(b) zeigt, differieren bereits bei $U_{\text{Piezo}} = 0 \text{ V}$ die Resonanzfelder bei $\alpha = -90^\circ$, $\alpha = 0^\circ$ und $\alpha = +90^\circ$. Dies kann durch eine mögliche Verkipfung der Probe im Resonator erklärt werden (siehe Abschnitt 5.3.4). Allerdings ist der relativ große Unterschied der Resonanzfelder von ca. 10 mT in diesen Orientierungen kaum durch eine Verkipfung der Probe um einige Grad zu erklären. Wir führen ihn vielmehr auf eine Verspannung des

Films beim Aufkleben des Piezoaktors zurück. Nach dem Aufbringen des Films auf den Piezoaktor wurde der Kleber bei $T = 100^\circ\text{C}$ ausgehärtet. Da der Piezoaktor und das MgO-Substrat unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten haben, kann dies nach dem Trocknen des Klebers zu Verspannungseffekten führen. Unter Berücksichtigung einer axialen thermischen Ausdehnung des Piezoaktors [84] ist somit eine uniaxiale Vorverspannung des Magnetitfilms nach Aushärten des Klebers wahrscheinlich. Aus diesem Grund wird zur vollständigen Charakterisierung der magnetischen Anisotropie bei $U_{\text{Piezo}} = 0\text{ V}$ zusätzlich eine uniaxiale Anisotropie in der Filmebene in $[010]$ -Richtung hinzugefügt. Unter Verwendung der durch SQUID-Magnetometrie bestimmten Sättigungsmagnetisierung des Films von $M_s = 305\text{ kA/m}$, des Abbildung 5.14(a) entnommenen Resonanzfeldes $\mu_0 H_{\text{res},[001]} = 520,5\text{ mT}$ ($\chi = 90^\circ$), den Abbildung 5.14(b) entnommenen Resonanzfeldern $\mu_0 H_{\text{res},[100]} = 288,7\text{ mT}$ ($\alpha = 0^\circ$) und $\mu_0 H_{\text{res},[010]} = 297,9\text{ mT}$ ($\alpha = 90^\circ$) resultieren aus den Gleichungen (4.37), (4.38) und (4.40) der g-Faktor $g = 2,02$ und die Anisotropiekonstanten $K_{u,\text{eff},[001]}/M_s = 80,2\text{ mT}$, $K_{u,[010]}/M_s = 2,8\text{ mT}$ und $K_{c1}/M_s = -14,7\text{ mT}$. Mit diesen Parametern kann die gesamte experimentell beobachtete FMR-Winkelabhängigkeit hervorragend beschrieben werden (Abbildungen 5.14(a) und 5.14(b)).

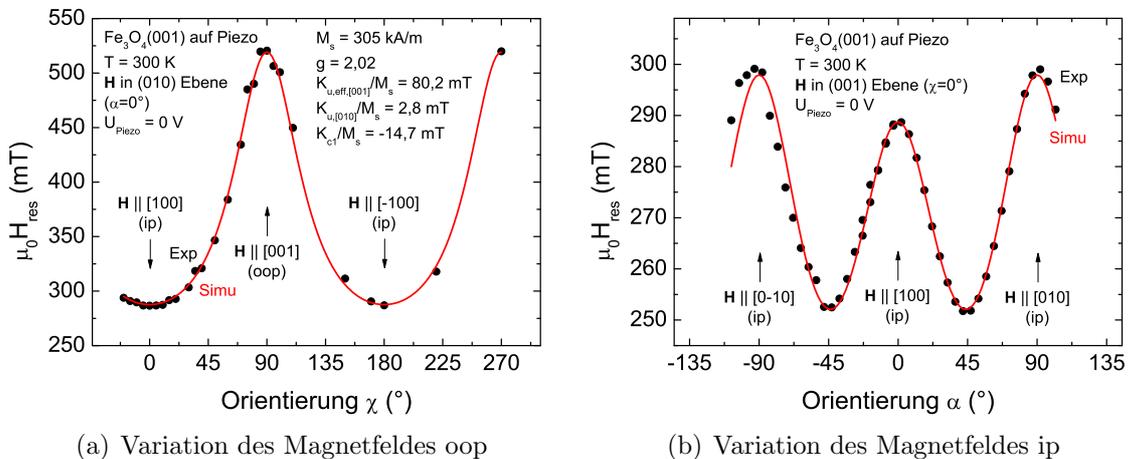
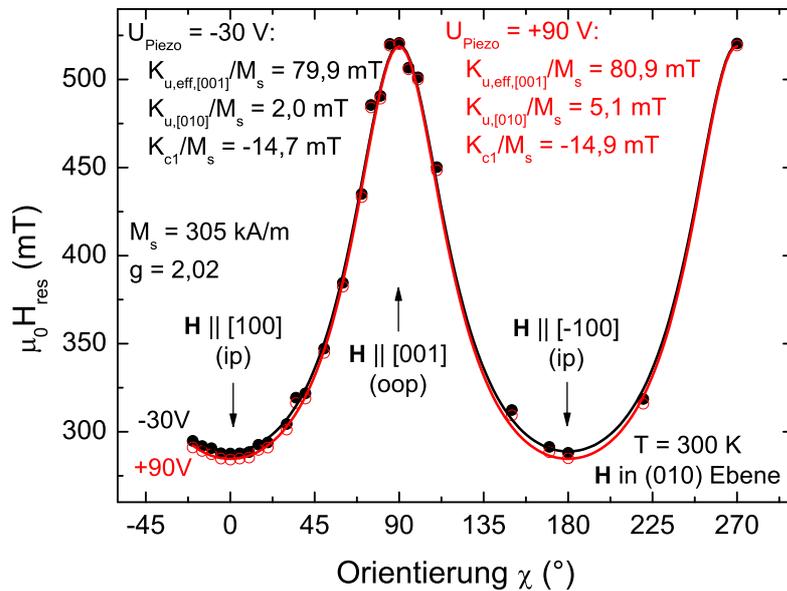


Abbildung 5.14: Resonanzfelder in Abhängigkeit der Orientierung für $U_{\text{Piezo}} = 0\text{ V}$ (Symbole) und numerische Simulation (rote Linie).

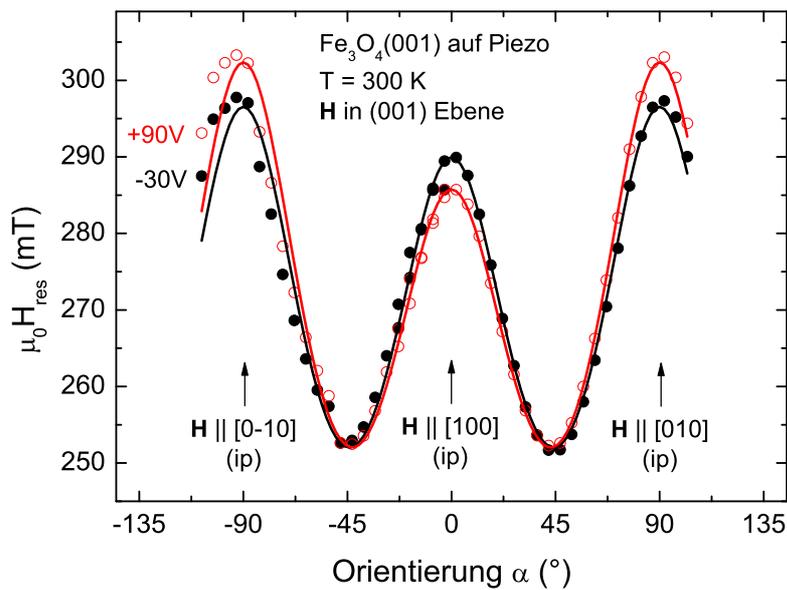
Um den Einfluss der zusätzlichen Verspannung durch eine am Piezoaktor angelegte elektrische Spannung zu modellieren, werden aus den experimentell bestimmten Resonanzfeldern der Abbildungen 5.15(a) und 5.15(b) analog zum Fall $U_{\text{Piezo}} = 0\text{ V}$

aus den Gleichungen (4.37), (4.38) und (4.40) die Anisotropiekonstanten $K_{u,\text{eff},[001]}$, $K_{u,[010]}$ und K_{c1} bestimmt. Der g-Faktor wird hierbei als verspannungsunabhängig angenommen. Für eine angelegte Spannung $U_{\text{Piezo}} = -30 \text{ V}$ resultieren mit den Resonanzfeldern $\mu_0 H_{\text{res},[001]} = 520,7 \text{ mT}$ ($\chi = 90^\circ$), $\mu_0 H_{\text{res},[100]} = 289,9 \text{ mT}$ ($\alpha = 0^\circ$) und $\mu_0 H_{\text{res},[010]} = 296,5 \text{ mT}$ ($\alpha = 90^\circ$) die Anisotropiekonstanten $K_{u,\text{eff},[001]}/M_s = 79,9 \text{ mT}$, $K_{u,[010]}/M_s = 2,0 \text{ mT}$ und $K_{c1}/M_s = -14,7 \text{ mT}$. Für $U_{\text{Piezo}} = +90 \text{ V}$ berechnen sich analog aus den Resonanzfeldern $\mu_0 H_{\text{res},[001]} = 520,0 \text{ mT}$ ($\chi = 90^\circ$), $\mu_0 H_{\text{res},[100]} = 285,7 \text{ mT}$ ($\alpha = 0^\circ$) und $\mu_0 H_{\text{res},[010]} = 303,2 \text{ mT}$ ($\alpha = 90^\circ$) die Anisotropiekonstanten zu $K_{u,\text{eff},[001]}/M_s = 80,9 \text{ mT}$, $K_{u,[010]}/M_s = 5,1 \text{ mT}$ und $K_{c1}/M_s = -14,9 \text{ mT}$. Wie die Abbildungen 5.15(a) und 5.15(b) zeigen, werden auch im Fall der durch eine am Piezoaktor angelegten Spannung im Film induzierten Verspannung die Winkelabhängigkeiten hervorragend wiedergegeben. Für eine gegebene Spannung U_{Piezo} werden also nur drei Parameter ($K_{u,\text{eff},[001]}$, $K_{u,[010]}$ und K_{c1}) aus drei ausgezeichneten **H**-Orientierungen bestimmt, mit denen dann alle anderen Orientierungen berechnet werden. Da die kubische Anisotropiekonstante K_{c1} für die drei Spannungen $U_{\text{Piezo}} = -30 \text{ V}$, 0 V und $+90 \text{ V}$ nahezu konstant ist, wird für eine bestimmte Spannung somit effektiv durch zwei Parameter die gesamte Winkelabhängigkeit festgelegt.

Abbildung 5.16 zeigt diese Simulationen nochmals in einer anderen Darstellung – in der Form $\mu_0 \Delta H_{\text{Piezo}} / \Delta U_{\text{Piezo}}$ zusammen mit den entsprechenden Messdaten (vergleiche Abbildung 5.13). Die Simulation beschreibt die Daten der ip-Messung aus Abbildung 5.16(b) sowohl qualitativ als auch quantitativ sehr gut. Das Experiment für die oop-Drehung (Abbildung 5.16(a)) wird durch die Simulation (rote Linie) bereits qualitativ gut wiedergegeben. Die Abweichung von Experiment und Simulation in der oop-Drehung beruht auf einer Misorientierung der Probe im Resonator, wie in Abschnitt 5.3.4 diskutiert. Diese Fehlorientierung kann auf zwei Ursachen beruhen. Die erste mögliche Ursache sind die experimentellen Schwierigkeiten bei der Probenjustage (siehe Abschnitt 5.3.4), die zu einer Verkippung der Probe relativ zur Symmetrieachse des Resonators um bis zu $\pm 10^\circ$ führen können. Wie bereits in Abschnitt 5.3.4 erläutert, ist das externe Magnetfeld relativ zur Probe in den Orientierungen $\chi = 0^\circ$ und $\alpha = 0^\circ$ identisch orientiert, d. h. in diesen beiden Orientierungen wird theoretisch der gleich Wert für $\mu_0 \Delta H_{\text{Piezo}} / \Delta U_{\text{Piezo}}$ erwartet. Der experimentelle Wert für $\chi = 0^\circ$ ermittelt sich aus Abbildung 5.16(a) zu $\approx -0,025 \text{ mT/V}$. Diesem Wert entspricht in Abbildung 5.16(b) eine ip-Orientierung von $\alpha \approx 10^\circ$. Skaliert man die Simulation oop durch Multiplikation mit dem Faktor $0,025/0,036 = 0,7$ entsprechend um, ergibt



(a) Variation des Magnetfeldes oop



(b) Variation des Magnetfeldes ip

Abbildung 5.15: Resonanzfelder in Abhängigkeit der Orientierung für $U_{\text{Piezo}} = -30 \text{ V}$ (schwarze Symbole) und $U_{\text{Piezo}} = +90 \text{ V}$ (rote Symbole) mit numerischen Simulationen ($U_{\text{Piezo}} = -30 \text{ V}$: schwarze Linie, $U_{\text{Piezo}} = +90 \text{ V}$: rote Linie).

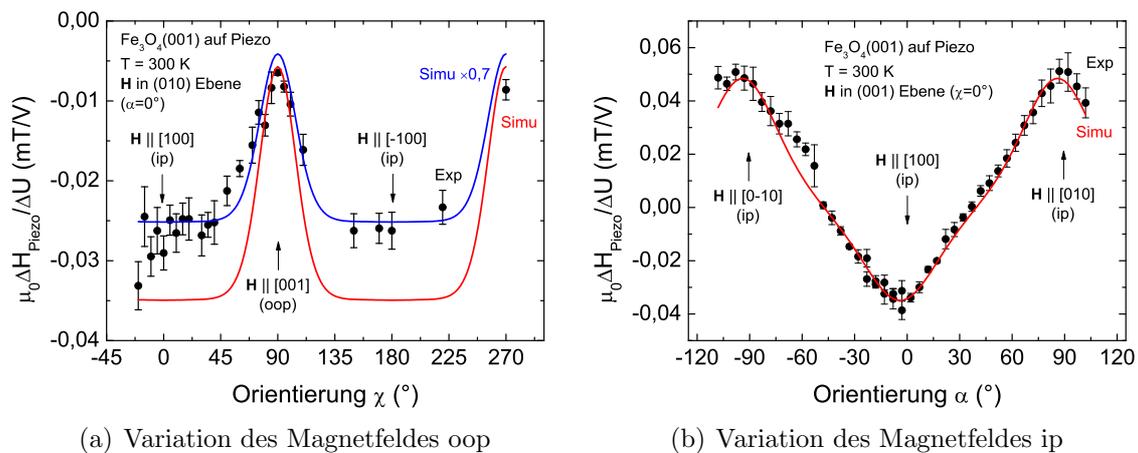


Abbildung 5.16: Relative Änderung des Resonanzfeldes in Abhängigkeit der Orientierung (Symbole) und Simulationen (rote Linien). Die blaue Linie in (a) geht durch eine Skalierung der roten Linie um den Faktor 0,7 hervor. Nähere Erläuterungen siehe Text.

sich die blaue Kurve in Abbildung 5.16(a), die nun die experimentellen Daten auch quantitativ gut wiedergibt. Die zweite Ursache für die Diskrepanz der Werte kann in einer leichten Fehlorientierung der Probe auf dem Piezoaktor beruhen. Der Film ist nicht exakt ausgerichtet auf den Piezoaktor aufgeklebt (Abbildung 5.2(d)), in der Ebene des Piezoaktors, in welcher der Film aufgeklebt ist, besteht eine Verdrehung der kubischen $\langle 100 \rangle$ -Achsen relativ zu den Achsen des Piezoelements um einige Grad.

Tabelle 5.1 und Abbildung 5.17 zeigen eine Übersicht der Anisotropiekonstanten in Abhängigkeit von der am Piezoaktor angelegten Spannung U_{Piezo} . Ebenfalls angegeben sind die Unterschiede der Anisotropiekonstanten ΔK bezogen auf $U_{\text{Piezo}} = 0 \text{ V}$. Diese Unterschiede der Anisotropiekonstanten werden durch vom Piezoaktor induzierte Verspannungen erzeugt. Die Unterschiede der Anisotropiekonstanten berechnen sich für $\Delta K_{\text{u},[010]}$ und $\Delta K_{\text{c}1}$ durch $K(U_{\text{Piezo}}) - K(0)$. Für den Unterschied der uniaxialen Anisotropiekonstanten in $[001]$ -Richtung folgt aus Gleichung (4.26) unter Annahme einer spannungsunabhängigen Formanisotropie $\Delta K_{\text{u},[001]} = -\Delta K_{\text{u,eff},[001]}$.

Im Folgenden soll die verspannungsinduzierte Änderung der uniaxialen Anisotropiekonstanten diskutiert werden. Hierfür wird zunächst gezeigt, dass drei zueinander orthogonale Anisotropien durch zwei zueinander orthogonale beschrieben werden können, die dritte ist dann in den Anisotropiekonstanten der beiden anderen implizit

U_{Piezo}	g	$K_{u,\text{eff},[001]}$	$K_{u,[010]}$	K_{c1}	$\Delta K_{u,[001]}$	$\Delta K_{u,[010]}$	ΔK_{c1}
0	2,02	81,4	0	-17,6	–	–	–
-30	2,02	81,1	-0,8	-17,6	0,3	-0,8	0
+90	2,02	81,8	1,3	-17,6	-0,7	2,3	-0,2

Tabelle 5.1: Anisotropiekonstanten in Abhängigkeit von der am Piezo angelegten Spannung U_{Piezo} . Die Unterschiede der Anisotropiekonstanten $\Delta K(U_{\text{Piezo}})$ sind bezogen auf den Wert $K(0)$ bei $U_{\text{Piezo}} = 0$ V. Die tabellierten Spannungswerte sind in V angegeben, die Anisotropiekonstanten sind normiert auf die Sättigungsmagnetisierung $M_s = 305$ kA/m in mT aufgeführt.

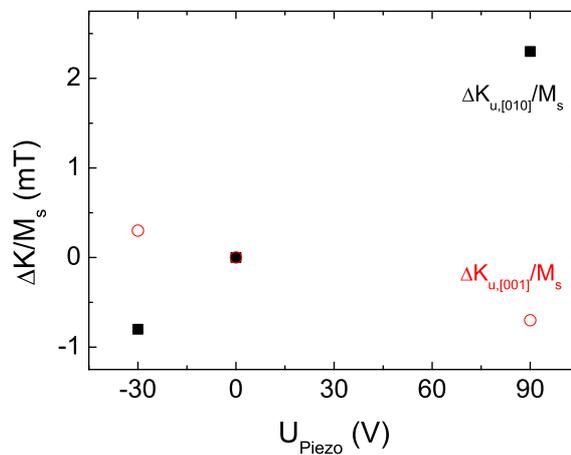


Abbildung 5.17: Anisotropiekonstanten $\Delta K_{u,[001]}/M_s$ und $\Delta K_{u,[010]}/M_s$ in Abhängigkeit von der Spannung $U_{\text{Piezo}} = 0$ V.

enthalten. Nach Gleichung (4.21) folgt mit den Winkeldefinitionen der Abbildung 4.1 für drei zueinander orthogonale uniaxiale Anisotropien $F_{u,[100]} = K_{u,[100]} \sin^2 \Theta \sin^2 \Phi$, $F_{u,[010]} = K_{u,[010]} \cos^2 \Theta$ und $F_{u,[001]} = K_{u,[001]} \sin^2 \Theta \cos^2 \Phi$. Unter Annahme von $K_{u,[100]} = -K_{u,[010]} = -K_{u,[001]}$ lässt sich durch einfache arithmetische Umformungen die Gültigkeit der Relation $F_{u,[100]} = F_{u,[010]} + F_{u,[001]} + c$ mit einer Konstanten c zeigen. Dies bedeutet also, dass sich eine uniaxiale Anisotropie mit der Anisotropiekonstanten K_u durch zwei dazu und zueinander orthogonalen uniaxialen Anisotropien mit den Anisotropiekonstanten $-K_u$ beschreiben lässt. Da Konstanten in der freien Energie für die FMR-Resonanzfelder gemäß den Gleichungen (4.27) und (4.28) keine Rolle spielen, sind diese beiden Darstellungen mit FMR nicht zu unterscheiden.

Aus den experimentellen Daten nach Tabelle 5.1 und Abbildung 5.17 gilt nun $\Delta K_{u,[010]} : \Delta K_{u,[001]} \approx 3 : -1$, also eine tensile Verspannung in [010]-Richtung und eine kompressive in [001]-Richtung. Nach der vorangehenden Überlegung lässt sich nun eine zusätzliche uniaxiale Anisotropie in [100]-Richtung aus diesen beiden uniaxialen Anisotropien konstruieren, womit sich dann $\Delta K_{u,[010]} : \Delta K_{u,[001]} : \Delta K_{u,[100]} \approx 2 : 0 : -1$ ergibt. Wie in Abschnitt 5.3.4 erläutert, steht dem Piezoaktor in positivem Spannungsbetrieb einer dominanten tensilen Verspannung in [010]-Richtung eine ungefähr halb so große kompressive in den dazu orthogonalen Richtungen ([100] und [001]) gegenüber, also in Näherung $\Delta K_{u,[010]} : \Delta K_{u,[001]} : \Delta K_{u,[100]} \approx 2 : -1 : -1$.

Unsere experimentell ermittelten Werten geben somit die bei Volumenerhaltung des Piezoaktors unter Verspannung erwartete Anisotropieänderung gut wieder. Wie ersichtlich ist, scheinen die Verspannungen in [100]- und [001]-Richtung nicht äquivalent zu sein. Durch das verspannte Wachstum von Magnetit auf MgO, also einer wachstumsbedingten uniaxialen Verspannung in [001]-Richtung, muss eine Verkomplizierung der elastischen Eigenschaften von Magnetit und somit eine starke Abweichung der Eigenschaften des Volumenmaterials erwartet werden. Möglicherweise wirkt sich der Einfluss von Kräften auf den Film in anisotropen Verspannungen in den unterschiedlichen Raumrichtungen aus. Unseres Wissen existieren bis dato keine Untersuchungen der elastischen Eigenschaften dünner, verspannter Filme.

In weiterführenden Untersuchungen muss die Volumenerhaltung des Piezoaktors im Zustand der Verspannung zunächst experimentell überprüft werden, so dass folgenden Untersuchungen die exakte Poisson-Zahl zugrunde gelegt werden kann. Auch der Spannungsübertrag des Piezoaktors in den Film muss quantifiziert werden. Messungen durch Dehnungsmessstreifen von Shayegan et al. zeigen an einem mit dem gleichen

Kleber auf den Piezo geklebten GaAs-Film der Dicke $100\ \mu\text{m}$ bei Raumtemperatur eine um einen Faktor 2 bis 3 kleinere relative Längenänderung des Films verglichen mit dem Piezoaktor [85]. Als mögliche Ursache wird der Epoxid-Kleber aufgeführt – folgende Experimente sollten daher mit einem dafür optimierten Klebstoff⁷ ausgeführt werden.

5.4.2 Abschätzung des Anisotropiefeldes durch Verspannung

Im Folgenden soll nun eine einfache Abschätzung der durch die Verspannung des Piezoaktors verursachten Verschiebung des Resonanzfeldes erfolgen. Diese Abschätzung beruht auf der Annahme, dass sich der Piezoaktor nur uniaxial verspannt. Die dadurch in einem elastischen Körpers verursachten Verspannungen in den anderen beiden Dimensionen werden nicht explizit berücksichtigt. Ferner wird eine kohärente Verspannung des Piezoaktors angenommen.

Die Längenänderung ΔL eines aus dem Piezoaktor und dem aufgeklebten Film bestehenden Systems bestimmt sich durch [86]

$$\Delta L \approx \Delta L_0 \left(\frac{k_P}{k_P + k_S} \right). \quad (5.2)$$

ΔL_0 gibt die Längenänderung des ungestörten Piezoaktors an, k_P und k_S die Federkonstanten des Piezoaktors bzw. des Systems Film/Substrat. Gleichung (5.2) beschreibt, dass einer Kraft, die zur Ausdehnung des Piezoaktors führt, eine rücktreibende Kraft gegenübersteht, die sich aus den Elastizitäten des Piezoaktors und des Films zusammensetzt.

Im Falle kleiner Auslenkungen aus der Gleichgewichtslage, also innerhalb der elastischen Grenzen, gilt das Hooksche Gesetz [87]:

$$\sigma = C \epsilon, \quad (5.3)$$

wobei σ die Spannung (Kraft pro Fläche: $\sigma = \frac{F}{A}$), ϵ die Dehnung (relative Längenänderung: $\epsilon = \frac{\Delta l}{l}$) und C das Elastizitätsmodul angibt. Aus Gleichung (5.3) folgt

$$\frac{F}{A} = C \cdot \frac{\Delta l}{l}, \quad (5.4)$$

⁷z. B. M-Bond 600 von Vishay Micro-Measurements

dadurch ergibt sich mit $F = C \cdot \Delta l$ die Federkonstante des Systems Film/Substrat zu

$$k_S = \frac{C \cdot A}{l}. \quad (5.5)$$

Bedingt durch das Dickenverhältnis sind die elastischen Eigenschaften des Systems aus dem 44 nm dicken Magnetitfilm und dem 50 μm dicken MgO-Substrat ausschließlich durch das Substrat bestimmt. Daher gilt $C = C_{\text{MgO}} \approx C_{11} = 29,71 \times 10^{10} \text{ N/m}^2$ [35]. Mit den geometrischen Abmessungen $l \times b \times d = 2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 50 \mu\text{m}$ folgt damit $k_S = 15 \times 10^6 \text{ N/m}$. Die relative Längenänderung des Systems Piezoaktor/Film bestimmt sich mit $k_P = 45 \times 10^6 \text{ N/m}$ [88] unter Annahme eines vollständigen Übertrags der Verspannung auf den Film zu

$$\frac{\Delta L}{\Delta L_0} = 0,75. \quad (5.6)$$

Selbst bei einem kompletten Verspannungsübertrag beträgt die Längenänderung des gesamten Systems also nur noch 75% der Längenänderung des ungestörten Piezoaktors.

Im vollen Spannungsbereich (-30 V bis $+150 \text{ V}$) beträgt die Längenänderung des 5 mm langen Piezoaktors maximal 7 μm [88], so dass mit Gleichung (5.6) als maximale Dehnung des Films $\epsilon = 0,75 \cdot \frac{\Delta l}{l} = 0,1\%$ folgt. Mit der magnetoelastischen Konstanten $\lambda_{[100]} = -19,5 \times 10^{-6}$, der elastischen Konstanten $C \approx C_{11} = 2,73 \times 10^{11} \text{ N/m}^2$ [7] und der Sättigungsmagnetisierung $M_s = 305 \text{ kA/m}$ von Magnetit ergibt sich somit mit den Gleichungen (4.48) und (5.3)

$$\frac{\Delta K_{\text{u, strain, [010]}}/M_s}{\Delta U_{\text{Piezo, max}}} = \frac{27 \text{ mT}}{180 \text{ V}} = 0,15 \frac{\text{mT}}{\text{V}}. \quad (5.7)$$

Dieser Wert ist ca. um den Faktor 3 höher als der experimentell ermittelte Wert von $0,05 \frac{\text{mT}}{\text{V}}$ (siehe Abbildung 5.13, $\alpha = \pm 90^\circ$). Berücksichtigt man jedoch die Vereinfachungen, auf denen diese Abschätzung beruht und den von Shayegan et al. unter Verwendung des gleichen Klebers ermittelten Übertrag der Verspannung von nur ca. 50% [85], gibt dieser Wert bereits eine sehr gute Näherung.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Magnetit eignet sich aufgrund seiner vielfältigen, herausragenden Eigenschaften wie der prognostizierten Halbmetallizität, der hohen Curie-Temperatur und Multiferroizität, und nicht zuletzt aufgrund der vergleichsweise technologisch einfachen und gut beherrschbaren Herstellung dünner Schichten als vorzüglich für Anwendungen in der Magneto- bzw. Spinelektronik. Für eine kommerzielle Verwendung eines permanentmagnetischen Materials z. B. in Speichermedien ist eine adäquate, technologisch gut reproduzierbare Kontrolle der magnetischen Eigenschaften unerlässlich. Eine derartige kontrollierbare Beeinflussung kann jedoch nur auf der Grundlage eines fundierten Verständnisses der Charakteristika eines Materials und deren Manipulation durch potentielle Mechanismen erfolgen.

Die magnetische Anisotropie ist eine fundamentale Eigenschaft permanentmagnetischer Materialien, sie legt die möglichen Orientierungen der Magnetisierung bei kleinen externen Magnetfeldern fest. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die magnetische Anisotropie von dünnen Schichten des Materials Magnetit (Fe_3O_4) untersucht, die mittels gepulster Laserdeposition hergestellt wurden. Die Untersuchung der magnetischen Anisotropie der Proben wurde mit der Methode der ferromagnetischen Resonanz (FMR) mit einem konventionellen FMR-Spektrometer bei Mikrowellenfrequenzen im X-Band (9,3 GHz) durchgeführt. Entsprechende Experimente erfolgten hierzu sowohl an lateral ausgedehnten Filmen, als auch an mikrostrukturierten Drähten. Dazu wurde die Verspannung systematisch durch gitterangepasstes Wachstum auf verschiedenen Substraten verändert.

Eine systematische Analyse der magnetischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Verspannung auf der Basis von gitterangepasstem Wachstum auf Substraten verschiedener Gitterfehlانpassung oder durch Variation der Filmstärke gestaltet sich je-

doch problematisch, da viele freie Parameter wie Gitterrelaxation, Stöchiometrie, Kristallqualität und Mikrostruktur [89] exakte Untersuchungen stark erschweren.

Diese Probleme können jedoch elegant umgangen werden, indem eine Probe auf einen kontinuierlich verspannbaren Piezoaktor aufgeklebt wird und sämtliche Messungen an einer Probe durchgeführt werden. Basierend auf den Ergebnissen der vorangegangenen Untersuchungen zur Charakterisierung der magnetischen Anisotropie dünner Magnetitfilme wurde damit die exemplarische Möglichkeit untersucht, die magnetische Anisotropie in situ durch eine Veränderung der kristallinen Verspannung zu kontrollieren. Eine Beeinflussung der Eigenschaften von Magnetit durch Verspannung ist nicht nur für ein tieferes Verständnis des Magnetismus, sondern auch in Hinblick auf potentielle Anwendungen von Interesse.

6.1 Probenpräparation und Charakterisierung

Die Magnetitfilme wurden mittels gepulster Laserdeposition auf MgO- und ZnO-Substraten hergestellt. Der Schwerpunkt lag in der Fabrikation von (001)-orientierten Fe_3O_4 -Filmen unter Verwendung von MgO(001)-Substraten. Das Wachstum (111)-orientierter Fe_3O_4 -Filme wurde auf (0001)-orientiertem ZnO erreicht. Da die magnetische Anisotropie sehr große Abhängigkeit von den Depositionsparametern und damit den strukturellen Eigenschaften der Filme zeigt, ist eine möglichst genaue Charakterisierung für Untersuchungen der magnetischen Anisotropie von großer Bedeutung. Dazu erfolgten hochauflösende XRD-Messungen. Wie in Kapitel 4 erläutert, üben Verspannungen große Einflüsse auf die Anisotropie aus, daher wurden die Filme detailliert durch Röntgenmessungen untersucht. Scans an symmetrischen Reflexen und Mappings an asymmetrischen Reflexen ermöglichen die Bestimmung der out-of-plane und in-plane Gitterkonstanten, ferner erlauben sie Rückschlüsse auf die Verspannung der Filme. Alle Fe_3O_4 -Filme auf MgO zeigten epitaktisches und vollständig gitterangepasstes Wachstum, also eine kohärente, isotrop tensile Verspannung in der Filmebene. Die strukturelle Analyse von Fe_3O_4 auf ZnO ist noch nicht abschließend geklärt. Nach derzeitigem Stand muss ein voll relaxiertes Wachstum angenommen werden. Die magnetische Charakterisierung wurde mittels SQUID-Magnetometrie durchgeführt. Die Magnetisierung in Abhängigkeit des Magnetfeldes zeigte Hysteresen in allen Filmen, wie für das ferrimagnetische Magnetit erwartet werden darf. Die Magnetisierungskurven in Abhängigkeit der Temperatur wiesen jedoch im Gegensatz zu den in der

Literatur geschilderten Untersuchungen anomales Verhalten auf, da keine Anzeichen des Verwey-Übergangs, also des strukturellen Phasenübergangs von Magnetit, in den untersuchten ~ 30 nm dicken Filmen gefunden wurden.

6.2 Magnetische Anisotropie von Magnetit

Die Untersuchungen der magnetischen Anisotropie von dünnen Magnetitfilmen auf MgO zeigten aufgrund der kubischen Struktur von Magnetit eine 90° -periodische magnetokristalline Anisotropie. Weiterhin wiesen die dünnen Filme eine uniaxiale Anisotropie auf, die sich in einer dominanten, magnetisch harten Achse senkrecht zur Filmebene äußert. Diese uniaxiale Anisotropie setzt sich, wie gezeigt werden konnte, im Wesentlichen aus einer durch die geometrische Form bedingten Formanisotropie und einer aus der Verspannung des Films resultierenden magnetoelastischen Anisotropie zusammen. Die sehr gute Übereinstimmung von Simulationen der winkelabhängigen ferromagnetischen Resonanz mit den experimentellen Daten zeigt, dass eine kubische und eine effektive uniaxiale Anisotropie vollständig ausreichen, um dünne Schichten aus Magnetit zu beschreiben. Temperaturabhängige FMR-Messungen wiesen stark anomales Verhalten auf, da die Winkelabhängigkeit im Widerspruch zur Literatur qualitativ keine Unterschiede von Messungen bei 300 K und 5 K zeigte. Allerdings kann dies, konsistent mit temperaturabhängigen SQUID-Messungen, durch einen nicht stattfindenden Verwey-Übergang gedeutet werden, da sich die kohärent verspannten Magnetitfilme durch ihre Anbindung an das Substrat strukturell nicht ändern können. Im Detail jedoch zeigen die Untersuchungen der magnetischen Anisotropie – wie auch in der Literatur vermerkt – Variationen der einzelnen Proben in Abhängigkeit der Depositionsparameter. Tabelle 4.1 fasst diese Ergebnisse zusammen und vergleicht mit der Literatur. Sie gibt einen Überblick über den derzeitigen Stand der Untersuchung der magnetischen Anisotropie von Magnetit.

Magnetit auf ZnO weist ebenfalls eine dominante magnetisch harte Achse senkrecht zur Filmebene (bedingt durch Formanisotropie) auf, jedoch wurde hier in der Filmebene im Gegensatz zur erwarteten Symmetrie eines kubischen Systems in (111)-Orientierung eine uniaxiale Symmetrie beobachtet, die wahrscheinlich durch eine leichte Verkipfung der Probe bedingt ist.

Zur systematischen Untersuchung des Einflusses der geometrischen Abmessungen

der Probe auf die Formanisotropie wurden winkelabhängige FMR-Messungen an Drähten aus Magnetit durchgeführt, die mit den lateralen Abmessungen $1000 \times 10 \mu\text{m}^2$ und $1000 \times 5 \mu\text{m}^2$ aus einem dünnen Film strukturiert wurden. Diese zeigten konsistent – bedingt durch die Formanisotropie in Wachstumsrichtung – eine uniaxiale, magnetisch harte Richtung senkrecht zur Filmoberfläche. In der Filmebene konnte in winkelabhängigen Messungen eine Modulation der magnetokristallinen Anisotropie beobachtet werden, jedoch mit einer in der Filmebene magnetisch härteren Richtung parallel zur langen Achse der Drähte. Dieses im Gegensatz zur Erwartung und den durchgeführten Simulationen stehende experimentelle Ergebnis sollte in zukünftigen Untersuchungen überprüft und weiter studiert werden.

In der konventionellen Elektronenspinresonanz (ESR) skaliert die Signalintensität mit der Anzahl der magnetischen Momente und damit dem Volumen des magnetischen Materials. Diese Abhängigkeit ist auch im Fall der ferromagnetischen Resonanz gültig. Unsere Untersuchungen zeigen, dass für die Untersuchung der magnetischen Anisotropie (winkelabhängige FMR-Messungen) ein Fe_3O_4 -Volumen von $V \approx 4000 \mu\text{m}^3$ völlig hinreichend ist.

Untersuchungen der Leistungsabhängigkeit bestätigen die Proportionalität der Signalintensität der magnetischen Resonanz zur Quadratwurzel der Mikrowellenleistung. Ferner äußert sich die eingestrahlte Mikrowellenleistung in einer Verschiebung des Resonanzspektrums im Magnetfeld, abhängig von der Orientierung des externen Magnetfeldes relativ zur Probe. Dies ist konsistent erklärbar durch einen nichtresonanten Heizprozess, der sich in einer mit Erhöhung der Temperatur zunehmenden Verschiebung der Resonanzposition zum paramagnetischen Limes hin äußert.

6.3 Kontrolle der magnetischen Anisotropie

Nach einer umfassenden Charakterisierung der magnetischen Anisotropie in Magnetit wurden erste Experimente durchgeführt, welche die Beobachtung einer Manipulation der Magnetisierung ermöglichten. Das Substrat eines Fe_3O_4 -Films auf $\text{MgO}(001)$ wurde auf eine Dicke von $50 \mu\text{m}$ poliert, anschließend wurde die Probe auf einen Piezoaktor aufgeklebt. Durch die am Piezoaktor angelegte Spannung kann kontinuierlich und kontrollierbar mechanische Verspannung im Film induziert werden.

FMR-Messungen bei Raumtemperatur zeigen eine Verschiebung der Resonanzpo-

sition in Abhängigkeit von der induzierten Verspannung. Es konnte zweifelsfrei nachgewiesen werden, dass der beobachtete Effekt tatsächlich auf einer Manipulation der magnetoelastischen Eigenschaften von Magnetit beruht. Durch die Diskussion der Reproduzierbarkeit des Effekts und verschiedener Auswertungsverfahren der FMR-Spektren, die im Rahmen des experimentellen Fehlers zu äquivalenten Resultaten führen, kann eine quantitativ sehr genaue Auswertung gewährleistet werden.

Um die Einflüsse des Piezoaktors auf die magnetische Anisotropie eingehend zu untersuchen, wurden Messungen in Abhängigkeit der Orientierung des externen Magnetfeldes relativ zur Probe durchgeführt. Die verspannungsinduzierte Verschiebung der FMR-Resonanzlinie zeigt eindeutig winkelabhängiges Verhalten. Das Resonanzfeld $\mu_0 H_{\text{res}}$ skaliert linear mit der angelegten Spannung U_{Piezo} . Dabei hängt sowohl die Stärke dieser Abhängigkeit als auch deren Vorzeichen von der Orientierung des Magnetfeldes zur Probe ab. In erster Näherung lassen sich die Beobachtungen bereits sehr gut durch eine dominante uniaxiale Verspannung des Piezoaktors erklären, die sich im Fall des Magnetfeldes parallel zu dieser uniaxialen Richtung in-plane in einem mit steigender Spannung zunehmenden Resonanzfeld, und im Fall des Magnetfeldes senkrecht zur uniaxialen Verspannung in-plane in einem mit steigender Spannung abnehmenden Resonanzfeld äußert. Wie durch Simulationen des verspannungsinduzierten Effekts gezeigt worden ist, kann in diesem einfachen Modell auch quantitativ bereits eine gute Beschreibung erfolgen.

6.4 Ausblick

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen der magnetischen Anisotropie in dünnen Schichten aus Magnetit bieten großes Potential für weitere Untersuchungen.

In Hinblick auf eine hohe Probenqualität sollte die nach dem Austausch der UV-Laserröhre begonnene neue Wachstumsoptimierung von Magnetit fortgeführt werden. Während die kristalline Qualität der Filme sehr hohe Güte aufweist, zeigen die magnetischen Eigenschaften, vor allem hinsichtlich der im Vergleich zur Literatur niedrigeren Sättigungsmagnetisierung, noch Defizite. Neben der Variation der konventionellen Wachstumsparameter sollte insbesondere, da in dünnen Magnetitschichten magnetisch inaktive Zwischenschichten zum Substrat hin beobachtet wurden [45, 46], auf eine möglichst glatte Oberfläche des Substrats geachtet werden. Dies kann, zusätzlich zur

üblichen Reinigungsprozedur, durch ein Hochheizen des Substrats in O₂-Atmosphäre vor dem Wachstumsprozess begünstigt werden. Weiterhin kann eine Wachstumsserie unter O₂-Atmosphäre mit variierender Sauerstoffkonzentration aufschlussreich sein, um einen möglichen Einfluss auf die stöchiometrische Zusammensetzung der Magnetitfilme zu erforschen. Drittens sollten die Auswirkungen eines Temperns auf die Sättigungsmagnetisierung überprüft werden, so wird diesbezüglich von einer Erhöhung der Sättigungsmagnetisierung berichtet [44].

In Bezug auf die Charakterisierung der magnetischen Anisotropie dünner Filme ist insbesondere eine detailliertere Untersuchung der Temperaturabhängigkeit von großem Interesse. Die eingehend charakterisierte Probe MA12a, ein Fe₃O₄-Film auf MgO(001), zeigte qualitativ in den winkelabhängigen FMR-Messungen keine Unterschiede zwischen Raumtemperatur und Messungen bei 5 K, abgekühlt im Nullfeld. Da sich die Symmetrie von Magnetit am Verwey-Übergang von kubisch zu monoklin erniedrigt, müsste sich dies in den FMR-Messungen widerspiegeln, was wir nicht beobachten. Die im Rahmen dieser Arbeit vorgeschlagene Erklärung, dass aufgrund der kohärenten Verspannung der Verwey-Übergang nicht stattfindet, könnte durch eine Schichtdickenserie überprüft werden. Während für dicke Filme mit volumenartigem Verhalten ein Verwey-Übergang erwartet werden kann, wirkt sich mit abnehmender Schichtdicke die in den Film durch das gitterangepasste Wachstum induzierte Verspannung zunehmend aus [56, 48], wodurch gemäß unserer Erklärung bei dünnen Filmen durch die starke Anbindung an das Substrat ein Verwey-Übergang verhindert werden sollte. Weiterhin können an diesen Proben die in der Literatur beobachtete starke Abhängigkeit von der Art der Abkühlung (im Nullfeld oder im Magnetfeld) [76] systematisch untersucht werden, hier insbesondere auch die FMR-Winkelabhängigkeit als Funktion der Richtung des während der Abkühlung angelegten Magnetfeldes, da diese die magnetisch leichte Achse der monoklinen Phase festlegt.

Eine weitere spannende Thematik bieten Untersuchungen der Formanisotropie in Abhängigkeit von der geometrischen Abmessung. Die in dieser Arbeit vermessenen Drähte aus Magnetit zeigen klare Unterschiede zu dünnen Filmen, jedoch bleibt die Ursache der ermittelten magnetisch harten und leichten Richtungen ungeklärt, die sich in der Probenebene als exakt entgegen der Erwartung ausgerichtet erwiesen. Derartige Beobachtungen wurden bei einer Kopplung zwischen den Drähten beobachtet

[78, 81], können jedoch laut Literatur bei den in unseren Proben realisierten Abständen von $50\ \mu\text{m}$ zwischen den Drähten ausgeschlossen werden [83]. Diesbezüglich sind Aufschlüsse durch die Strukturierung weiterer Proben zu erwarten. So sollte die Breite der Drähte weiter eingeschränkt werden ($< 5\ \mu\text{m}$), um die diesbezüglichen Effekte zu verstärken, und durch verschiedene Abstände zwischen den Drähten das Kopplungsverhalten näher untersucht werden.

Das größte wissenschaftliche und technische Potential bieten allerdings Untersuchungen zur Manipulation der magnetischen Anisotropie durch Verspannung in situ. Hierzu können zwei Wege verfolgt werden: mechanisch extrinsisch induzierte Verspannung durch Aufkleben des Films auf einen Piezoaktor, oder intrinsisch induzierte Verspannung mittels Wachstum von Magnetit auf ferroelektrischen Substraten wie z. B. Bariumtitanat (BaTiO_3 oder BTO).

In weiterführenden Versuchen mit Piezoaktoren sollten Experimente mit anderen Klebstoffen folgen, da Shayegan et al. unter Verwendung des wie in dieser Arbeit benutzten UHU plus endfest 300 durch Dehnmessstreifen einen um ca. 50% reduzierten Verspannungsübertrag in den Film beobachteten [85]. Allerdings sind optimierte Klebstoffe¹ erhältlich, die einen verbesserten Verspannungsübertrag sicherstellen sollten. Zusätzlich wäre es ratsam, in folgenden Untersuchungen Dehnmessstreifen zu verwenden, die eine Quantifizierung der in den Film induzierten Verspannung erlauben. Noch genauere Aussagen wären sicherlich durch eine Messung der Piezoaktor-induzierten Änderung der Gitterkonstanten mit XRD möglich. Analog zu den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten könnten dann Experimente mit einem Piezoaktor mit dominanter uniaxialer Ausdehnung (longitudinale Mode („ d_{33} -Effekt“) bzw. transversale Mode („ d_{31} -Effekt“)) folgen. Hier können weitere wichtige Erkenntnisse über das Verhalten der magnetischen Anisotropie unter Verspannung gewonnen werden, indem der Film um 45° in der Ebene gedreht aufgeklebt wird, also einer dominanten uniaxialen Verspannung in einer kristallographischen $\langle 110 \rangle$ -Richtung (im Gegensatz zu den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten unter einer dominante uniaxialen Verspannung in $\langle 100 \rangle$ -Richtung). Alternative Experimente können mit einem sogenannten Piezo-Scher-Aktor durchgeführt werden, der keine dominante uniaxiale Verspannung, sondern eine Deformation in Form einer Scherung ausführt („ d_{15} -Effekt“).

¹z. B. M-Bond 600 von Vishay Micro-Measurements

Einen alternativen Zugang bietet das Wachstum auf ferroelektrischen Substraten wie Bariumtitanat. Durch gitterangepasstes, verspanntes Wachstum eines Bilayers aus einem ferromagnetischen und ferroelektrischen Material kann so ein multiferroisches System gebildet werden. Die beiden Schichten können sich durch drei Effekte, die in zukünftigen Experimenten nachgewiesen werden können, gegenseitig beeinflussen [90]:

Inverser piezoelektrischer Effekt Eine an die ferroelektrische Schicht angelegte elektrische Spannung führt aufgrund des inversen piezoelektrischen Effekts zu einer Verspannung des gesamten Systems. Voraussetzung ist hierbei eine hinreichend große mechanische Kopplung zwischen den Schichten.

Magnetoelektrischer Effekt Ein an den Bilayer angelegtes Magnetfeld führt aufgrund des magnetorestriktiven Effekts (dies ist der inverse magnetoelastische Effekt) zu einer mechanischen Verspannung und verursacht so, wiederum abhängig von der mechanischen Kopplung zwischen den beiden Schichten, in der ferroelektrischen Schicht eine Piezospannung.

Elektrischer Feldeffekt Die aus einem elektrischen Feld der ferroelektrischen Schicht resultierende Polarisation verursacht eine Oberflächenladung an der Zwischenschicht zur magnetischen Schicht. Das resultierende elektrische Feld wird durch eine gleich große Anzahl Ladungsträger entgegengesetzten Vorzeichens in der ferromagnetischen Schicht abgeschirmt. Voraussetzung für diesen Effekt ist eine dielektrische Zwischenschicht und eine hinreichend gute Leitfähigkeit des Ferromagneten.

Im Fall von Magnetit bietet sich als Ferroelektrikum BTO an. Systematische Untersuchungen von Magnetit auf BTO sind unseres Wissens nicht bekannt. Etabliert ist jedoch das Wachstum von Magnetit auf SrTiO₃ (STO) (z. B. [4]), dies bietet aufgrund der Ähnlichkeit der Gitterkonstanten von STO und BTO ($a_{\text{STO}} = 3,905 \text{ \AA}$, $a_{\text{BTO}} = 4,010 \text{ \AA}$ [91], $a_{\text{MgO}} < a_{\text{BTO}} < a_{\text{STO}}$) erfolgsversprechendes Potential für ein Wachstum von Magnetit auf BTO.

Lee et al. führten Untersuchungen am auf BaTiO₃(001) gewachsenen ferromagnetischen Material La_{0,67}Sr_{0,33}MnO₃ durch und beobachteten Einflüsse auf den elektrischen Transport und die magnetischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der induzierten Verspannung im Film [89]. Diese Messungen wurden in Abhängigkeit der Temperatur unter Ausnutzung der Phasentransformationen von BTO ausgeführt ($T > 393 \text{ K}$: kubisch, $393 \text{ K} > T > 278 \text{ K}$: tetragonal, $278 \text{ K} > T > 183 \text{ K}$: monoklin,

$T < 183$ K: triklin [89]). Sowohl der Widerstand als auch die Magnetisierung in Abhängigkeit der Temperatur zeigten an diesen Phasenübergängen eindeutige, reproduzierbare Unstetigkeiten. Dale et al. gelang der Nachweis eines verspannungsinduzierten Effekts auf einen auf BTO gewachsenen $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ -Film unter Ausnutzung des inversen piezoelektrischen Effekts [92]. Diese Beobachtungen bestätigten klar die Auswirkungen des ferroelektrischen Materials BTO auf einen epitaktischen, gitterangepasst aufgewachsenen Film durch elektrische Spannung.

Eine bislang ebenfalls wenig erforschte Thematik sind die ferroelektrischen Eigenschaften von Magnetitdünnschichten. Auch hier bieten entsprechende Untersuchungen großes Potential. So kann in einem einfachen Experiment z. B. Magnetit auf ein elektrisch leitendes, oder getrennt durch eine leitfähige Pufferschicht, auf ein isolierendes Substrat aufgewachsen werden, mit einer abschließenden Goldschicht als Topoelektrode. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes können so durch FMR-Messungen bei $T = 5$ K Untersuchungen der ferroelektrischen Eigenschaft durchgeführt werden.

Zusammenfassend kann also festgestellt werden, dass die magnetische Anisotropie in Magnetit noch viel Potential für weitere, spannende Untersuchungen in der Grundlagenforschung bietet.

Anhang A

Elektrisch detektierte ferromagnetische Resonanz (EDFMR)

Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch untersucht, wie sich FMR auf die elektrischen Transporteigenschaften ausübt. Die hierbei beobachtete resonante Änderung des Magnetwiderstands von Magnetitfilmen (elektrisch detektierte ferromagnetische Resonanz, EDFMR) wird im Folgenden diskutiert. Eine ausführliche Beschreibung analoger Experimente an CrO_2 -Filmen ist in der Diplomarbeit von S. Schink zu finden [93]. Da die experimentellen Ergebnisse und die Interpretation der EDFMR in Fe_3O_4 mit CrO_2 sehr ähnlich sind, beschränken wir uns hier auf eine knappe Darstellung.

Die Methode der konventionellen ferromagnetischen Resonanz (FMR) ist eine der empfindlichsten Methoden zur Messung der magnetischen Anisotropie (vergleiche Abschnitt 4.1.1). Da die FMR-Signalintensität mit dem Probenvolumen skaliert, ist diese Methode aber auf einzelne Mikro- oder Nanostrukturen im Allgemeinen nicht mehr anwendbar. Allerdings beeinflusst die FMR die physikalischen Eigenschaften eines magnetischen Systems, wie z. B. den Magnetwiderstand [94]. Das ermöglicht einen indirekten Nachweis der FMR, der nicht an die Empfindlichkeitsgrenze der konventionellen über Mikrowellenabsorption detektierten magnetischen Resonanz gebunden ist.

Wir haben den Einfluss von Mikrowellenstrahlung auf den Magnetwiderstand von Fe_3O_4 -Filmen auf (001)-orientierten MgO-Substraten untersucht. Die Kontaktierung der Fe_3O_4 -Filme erfolgte in Van-der-Pauw-Geometrie. Die EDFMR-Untersuchungen wurden in der in Abschnitt 4.4 beschriebenen ESR-Apparatur ausgeführt. Dabei wurde durch die Probe ein Wechselstrom mit einer Frequenz von $\nu = 113\text{ Hz}$ geleitet,

die Detektion des entsprechenden Spannungsabfalls erfolgte in Vier-Punkt-Geometrie mittels differentiellen Vorverstärkern.

Abbildung A.1 zeigt den Widerstand ρ von Fe_3O_4 ohne und mit Mikrowelleneinstrahlung bei einem in der Filmebene liegenden Magnetfeld $\mu_0 H$. Ohne Mikrowelleneinstrahlung¹ wird der typische negative Magnetwiderstand beobachtet [95], unter Mikrowelleneinstrahlung ($P_{\text{MW}} = 257 \text{ mW}$) erniedrigt sich ρ um ca. 3% und zeigt zusätzlich einen Dip bei $\mu_0 H = 170 \text{ mT}$. Letzterer ist die Signatur der ferromagnetischen Resonanz im elektrischen Widerstand, die generelle Erniedrigung des Widerstands kommt durch nichtresonante Heizprozesse (beispielsweise durch Wirbelströme) zustande.

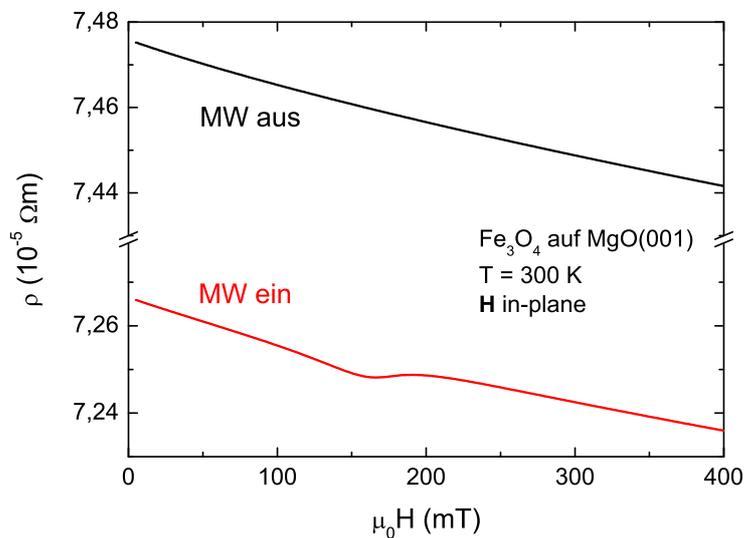


Abbildung A.1: Magnetwiderstand ρ von Fe_3O_4 (Probe M18a) ohne (schwarze Linie) und mit (rote Linie) Mikrowelleneinstrahlung. Die Spektren wurden bei $T = 300 \text{ K}$ mit dem externen Magnetfeld $\mu_0 H$ in der Filmebene aufgenommen.

Der Magnetwiderstand der Probe und das simultan gemessene FMR-Signal sind in Abbildung A.2 dargestellt. Da die Detektion der FMR mit Magnetfeldmodulation und Lock-In-Technik erfolgt, entspricht das FMR-Signal der Ableitung der Mikrowellenabsorption (siehe Abbildung 4.8). Daher ist in Abbildung A.2 das Magnetwider-

¹Dämpfung der Ausgangsleistung der Mikrowelle auf $P_{\text{MW}} = 10 \mu\text{W}$.

standssignal als Differenzenquotient $\text{EDFMR} = \Delta\rho/\Delta H$ mit $\Delta\rho = \rho(H + \Delta H/2) - \rho(H - \Delta H/2)$ dargestellt, wobei $\mu_0\Delta H = 3,2\text{ mT}$ entsprechend der Amplitude der FMR-Magnetfeldmodulation gewählt ist. Wie aus der Abbildung hervorgeht, ist das EDFMR-Signal äquivalent zum konventionellen FMR-Signal.

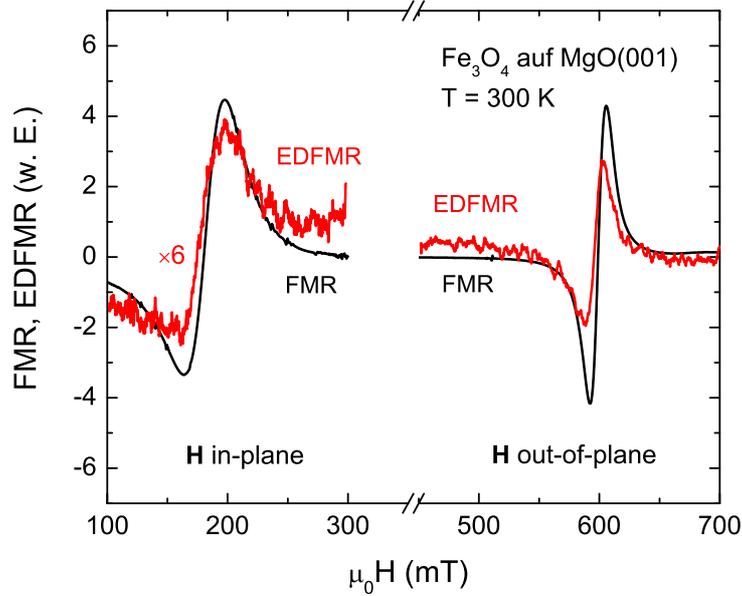


Abbildung A.2: Der in der Form $\text{EDFMR} = \Delta\rho/\Delta H$ aufgetragene Magnetwiderstand der Probe MA2a (rote Linien) entspricht dem FMR-Signal (schwarze Linien).

Die mikrowelleninduzierten Änderungen im Magnetwiderstand können als Joulescher Heizeffekt verstanden werden. Durch die Mikrowelleneinstrahlung erhöht sich die Proben­temperatur um ΔT , was eine Änderung im Widerstand

$$\Delta\rho = \left(\frac{\partial\rho}{\partial T}\right) \Delta T = \left(\frac{\partial\rho}{\partial T}\right) \frac{P_{\text{MW}} \tau}{C}. \quad (\text{A.1})$$

hervorrufen [94]. P_{MW} bezeichnet die absorbierte Mikrowellenstrahlung, τ die thermische Relaxationszeitkonstante und C die Wärmekapazität der Probe. Wie aus Abbildung A.3(a) hervorgeht, gilt für Magnetit $\frac{\partial\rho}{\partial T} < 0$ bei Raumtemperatur. Die Absorption der eingestrahlten Mikrowelle, die zu einem Temperaturanstieg ΔT führt, resultiert somit in $\Delta\rho < 0$. Damit kann die Verringerung des Magnetwiderstands

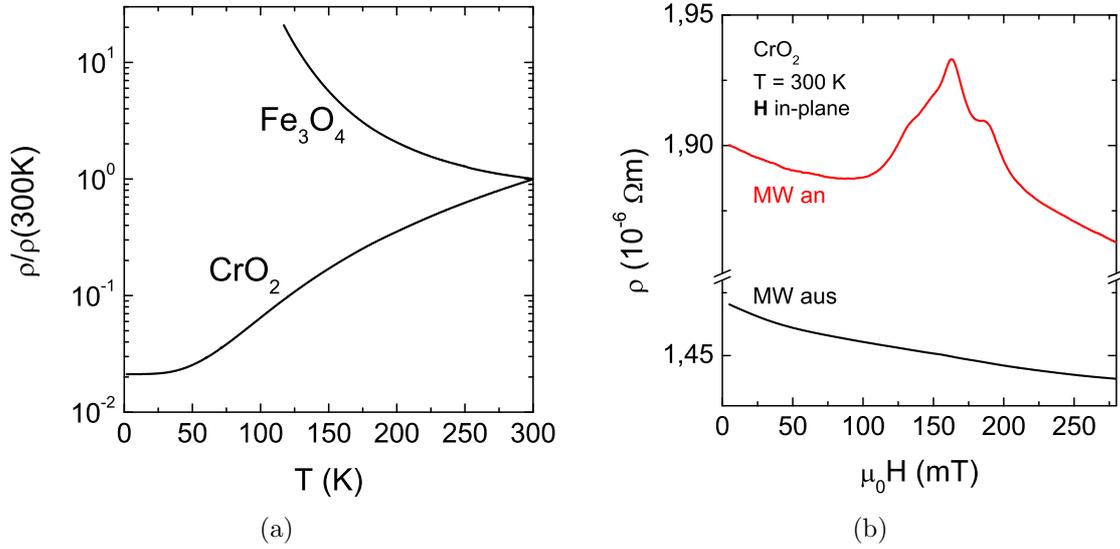


Abbildung A.3: (a) Widerstände von Fe_3O_4 und CrO_2 als Funktion der Temperatur. (b) Magnetwiderstand ρ von CrO_2 ohne (schwarze Linie) und mit (rote Linie) Mikrowelleneinstrahlung. Die Spektren wurden bei $T = 300\text{ K}$ mit dem externen Magnetfeld $\mu_0 H$ in der Filmebene aufgenommen.

(Abbildung A.1) verstanden werden. Die Temperaturerhöhung durch nichtresonante Mikrowellenabsorptionsprozesse führt zur Verschiebung des gesamten Magnetwiderstands zu kleineren Werten. Die resonante Mikrowellenabsorption der FMR bei $\mu_0 H = 170\text{ mT}$ bewirkt den zusätzlichen Dip. Diese Beschreibung der EDFMR ist mit den Messungen an CrO_2 konsistent [93]. Für CrO_2 gilt $\frac{\partial \rho}{\partial T} > 0$ bei Raumtemperatur (Abbildung A.3(a)). Daraus folgt aus Gleichung (A.1) unter Mikrowelleneinstrahlung $\Delta \rho > 0$, wie im Experiment beobachtet wurde (Abbildung A.3(b)).

Für die konventionelle ferromagnetische Resonanz haben wir in Abschnitt 4.6.2 die Gültigkeit der Relation $I_{\text{FMR}} \propto P_{\text{MW}}$ gezeigt. Für ein bolometrisches EDFMR-Signal gilt mit Gleichung (A.1) $I_{\text{EDFMR}} \propto \Delta \rho \propto \left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right) P_{\text{MW}}$, in guter Übereinstimmung mit dem Experiment (Abbildung A.4).

Nachdem nun der Nachweis erbracht ist, dass FMR und EDFMR spektroskopisch äquivalent sind (Abbildung A.2), muss in zukünftigen Experimenten gezeigt werden, dass mit EDFMR tatsächlich einzelne magnetische Mikrostrukturen untersucht wer-

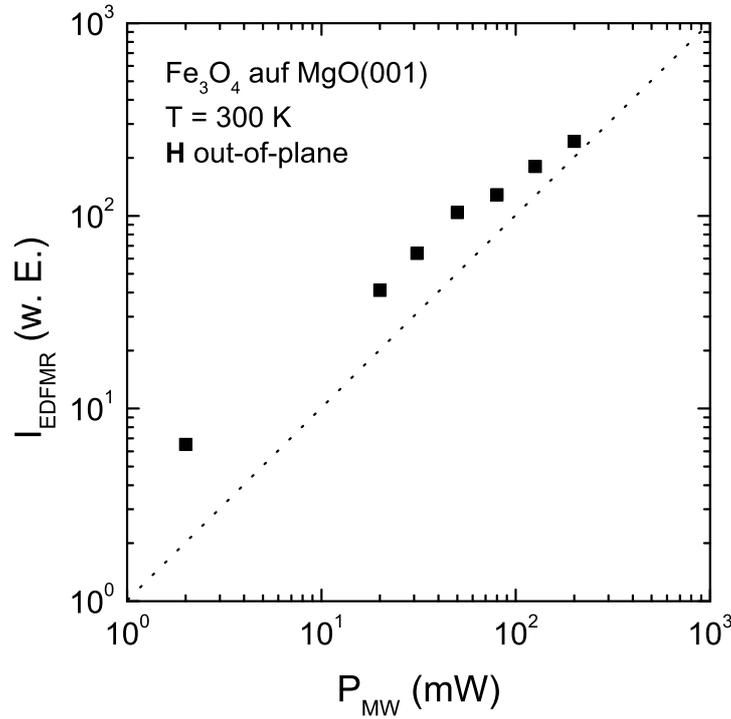


Abbildung A.4: Intensität $I_{\text{EDFMR}} \propto A_{\text{pp}}(\mu_0\Delta H_{\text{pp}})^2$ der EDFMR in Abhängigkeit der Mikrowellenleistung P_{MW} (Probe M18a).

den können. Zu diesem Zweck wurden im Rahmen dieser Arbeit bereits vier Hall-Stege mit unterschiedlichen Abmessungen strukturiert und kontaktiert. Die Abmessungen sind dabei so gewählt, dass das Magnetit-Gesamtvolumen von Probe zu Probe um jeweils einen Faktor 2 reduziert ist. Das sollte es ermöglichen, die Abhängigkeit des EDFMR- bzw. FMR-Signals vom Probenvolumen quantitativ zu vergleichen. Leider konnten diese jedoch aus Zeitgründen nicht mehr vermessen werden.

Literaturverzeichnis

- [1] JOHNSON, M. T., P. J. H. BLOEMEN, F. J. A. DEN BROEDER und J. J. DE VRIES: *Magnetic anisotropy in metallic multilayers*. Reports on Progress in Physics, 59:1409–1458, 1996.
- [2] GUPTA, A. und J. Z. SUN: *Spin-polarized transport and magnetoresistance in magnetic oxides*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 200:24–43, 1999.
- [3] VERWEY, E. J. W. und E. L. HEILMANN: *Physical Properties and Cation Arrangement of Oxides with Spinel Structures I. Cation Arrangement in Spinels*. Journal of Chemical Physics, 15:174–180, 1947.
- [4] KALE, S., S. M. BHAGAT, S. E. LOFLAND, T. SCABAROZI, S. B. OGALE, A. OROZCO, S. R. SHINDE, T. VENKATESAN, B. HANNOYER, B. MERCEY und W. PRELLIER: *Film thickness and temperature dependence of the magnetic properties of pulsed-laser-deposited Fe_3O_4 films on different substrates*. Physical Review B, 64:205413, 2001.
- [5] REISINGER, D.: *Magnetit in ultradünnen, epitaktischen Schichtsystemen für die Spinelektronik*. Doktorarbeit, Technische Universität München, 2004.
- [6] HAMILTON, W. C.: *Neutron Diffraction Investigation of the 119°K Transition in Magnetite*. Physical Review, 110:1050–1057, 1958.
- [7] LEFEVER, R. A.: *Part B. Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter*. Springer, 1970.
- [8] CALHOUN, B. A.: *Magnetic and Electric Properties of Magnetite at Low Temperatures*. Physical Review, 94:1577–1585, 1954.
- [9] JENG, H.-T., G. Y. GUO und D. J. HUANG: *Charge-Orbital Ordering and Verwey Transition in Magnetite*. Physical Review Letters, 93:156403, 2004.

-
- [10] PALMER, W.: *Magnetocrystalline Anisotropy of Magnetite at Low Temperature*. Physical Review, 131:1057–1062, 1963.
- [11] BONSTROM, D. B., A. H. MORRISH und L. A. K. WATT: *Magnetic Properties of the Low-Temperature Form of Magnetite*. Journal of Applied Physics, 32:S272–S273, 1961.
- [12] ABE, K., Y. MIYAMOTO und S. CHIKAZUMI: *Magnetocrystalline Anisotropy of Low Temperature Phase of Magnetite*. Journal of the Physical Society of Japan, 41:1894–1902, 1976.
- [13] YOSHIDA, J. und S. IIDA: *X-RAY Study of the Phase Transition in Magnetite*. Journal of the Physical Society of Japan, 47:1627–1633, 1979.
- [14] OPEL, M.: *Skript zur Vorlesung Magnetismus*. Technische Universität München, 2005.
- [15] WALZ, F.: *The Verwey transition - a topical review*. Journal of Physics: Condensed Matter, 14:R285–R340, 2002.
- [16] CULLEN, J. R. und E. CALLEN: *Collective Electron Theory of the Metal-Semiconductor Transition in Magnetite*. Journal of Applied Physics, 41:879–880, 1970.
- [17] JENG, H.-T. und G. Y. GUO: *First-principles investigations of the electronic structure and magnetocrystalline anisotropy in strained magnetite Fe_3O_4* . Physical Review B, 65:094429, 2002.
- [18] DEDKOV, YU. S., U. RÜDIGER und G. GÜNTHERODT: *Evidence for the half-metallic ferromagnetic state of Fe_3O_4 by spin-resolved photoelectron spectroscopy*. Physical Review B, 65:064417, 2002.
- [19] O’HANDLEY, R. C.: *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications*. Wiley-Interscience, 2000.
- [20] WIECHEC, A., J. KORECKI, B. HANDKE, Z. KAKOL, D. OWOC, D. A. ANTOLAK und A. KOZLOWSKI: *Uniaxial anisotropy in magnetite thin film – Magnetization studies*. Physica B, 382:147–150, 2006.

- [21] KAKOL, Z. und J. M. HONIG: *Influence of deviations from ideal stoichiometry on the anisotropy parameters of magnetite $Fe_{3(1-\delta)}O_4$* . Physical Review B, 40:9090–9097, 1989.
- [22] GARCIA, D., J. L. MUNOZ, G. KURLYANDSKAYA, M. VAZQUEZ, M. ALI und M. R. J. GIBBS: *Magnetic domains and transverse induced anisotropy in magnetically soft CoFeB amorphous thin films*. IEEE Transactions on Magnetics, 34:1153–1155, 1998.
- [23] GARCIA, D., J. L. MUNOZ, F. J. CASTANO, C. PRADOS, A. ASENJO, J. M. GARCIA und M. VAZQUEZ: *Anisotropy induced by the bowed-substrate sputtering technique in positive/negative magnetostriction FeB/CoSiB bilayers*. Journal of Applied Physics, 85:4809–4811, 1999.
- [24] SHKOLNIKOV, Y. P., K. VAKILI, E. P. DE POORTERE und M. SHAYEGAN: *Giant low-temperature piezoresistance effect in ALAs two-dimensional electrons*. Applied Physics Letters, 85:3766–3768, 2004.
- [25] KATO, K. und S. IIDA: *Observation of Ferroelectric Hysteresis Loop of Fe_3O_4 at 4.2 K*. Journal of the Physical Society of Japan, 51:1335–1336, 1982.
- [26] KATO, K., S. IIDA, K. YANAI und K. MIZUSHIMA: *Ferrimagnetic ferroelectricity of Fe_3O_4* . Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 31-34:783–784, 1983.
- [27] MIYAMOTO, Y. und K. ISHIYAMA: *Measurement of spontaneous electric polarization in magnetite (Fe_3O_4) at 4.2 K*. Solid State Communications, 87:581–583, 1993.
- [28] MIYAMOTO, Y., S. ISHIHARA, T. HIRANO, M. TAKADA und N. SUZUKI: *Ferroelectricity of magnetite (Fe_3O_4) observed by means of magnetoelectric effect*. Solid State Communications, 89:51–54, 1994.
- [29] GOTTMANN, J.: *Dynamik der Schichtabscheidung von Keramiken mit KrF Excimer-Laserstrahlung*. Doktorarbeit, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 2001.
- [30] HERMAN, M. A., H. SITTE und W. RICHTER: *Epitaxy: Physical Principles and Technical Implementation*. Springer, 2004.

- [31] BOGER, A.: *Magnetische Tunnelkontakte mit Sr_2CrWO_6* . Diplomarbeit, Technische Universität München, 2004.
- [32] FRANK, F. C. und J. H. VAN DER MERWE: *One-Dimensional Dislocations. I. Static Theory*. Proceedings of the Royal Society of London, 198:205–216, 1949.
- [33] KLEIN, J.: *Epitaktische Heterostrukturen aus dotierten Manganaten*. Doktorarbeit, Universität zu Köln, 2001.
- [34] REISINGER, D., P. MAJEWSKI, M. OPEL, L. ALFF und R. GROSS: *Hall effect, magnetization, and conductivity of Fe_3O_4 epitaxial thin films*. Applied Physics Letters, 85:4980–4982, 2004.
- [35] COLLABORATION AUTHORS AND EDITORS OF THE VOLUMES III/17B-22A-41B: *II-VI and I-VII Compounds; Semimagnetic Compounds*. Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter. Springer, 1999.
- [36] SENA, S. P., R. A. LINDLEY, H. J. BLYTHE, C. SAUER, M. AL-KAFARJIC und G. A. GEHRING: *Investigation of magnetite thin films produced by pulsed laser deposition*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 176:111–126, 1997.
- [37] WU, W., K. H. WONG und C. L. CHOY: *The role of energetic plasma in pulsed laser deposition of epitaxial manganite films*. Applied Physics Letters, 32:L57–L60, 1999.
- [38] CULLITY, B. D. und S. R. STOCK: *Elements of X-Ray Diffraction*. Prentice Hall, Dritte Auflage, 2001.
- [39] BIHLER, C.: *Wasserstoff im ferromagnetischen Halbleiter $GaMnAs$* . Diplomarbeit, Technische Universität München, 2004.
- [40] FISCHER, A., H. KÜHNE und H. RICHTER: *New Approach in Equilibrium Theory for Strained Layer Relaxation*. Physical Review Letters, 73:2712–2715, 1994.
- [41] YAMAGUCHI, I., T. TERAYAMA, T. MANABE, T. TSUCHIYA, M. SOHMA, T. KUMAGAI und S. MIZUTA: *Preparation of (111)-Oriented Epitaxial $Fe_{3-x}O_4$ Films on $\alpha-Al_2O_3$ (0001) Substrates by Coating-Pyrolysis Process Using Post-epitaxial Topotaxy via (0001)-Oriented $\alpha-Fe_2O_3$* . Journal of Solid State Chemistry, 163:239–247, 2002.

- [42] BAUER, S.: *Raumtemperatur-Ferromagnetismus in Cobalt-dotiertem Zinkoxid*. Diplomarbeit, Technische Universität München, 2006.
- [43] MARGULIES, D. T., F. T. PARKER, F. E. SPADA, R. S. GOLDMAN, J. LI, R. SINCLAIR und A. E. BERKOWITZ: *Anomalous moment and anisotropy behavior in Fe_3O_4 films*. Physical Review B, 53:9175–9187, 1996.
- [44] KLEINT, C. A., H. C. SEMMELHACK, M. LORENZ und M. K. KRAUSE: *Structural and magnetic properties of epitaxial magnetite thin films prepared by pulsed laser deposition*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 140-144:725–726, 1995.
- [45] HEIJDEN, P. A. A. VAN DER, P. J. H. BLOEMEN, J. M. GAINES, J. T. W. M. VAN EEMEREN, R. M. WOLF, P. J. VAN DER ZAAG und W. J. M. DE JONGE: *Magnetic interface anisotropy of MBE-grown ultra-thin (001) Fe_3O_4 layers*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 159:L293–L298, 1996.
- [46] PARKIN, S. S. P., R. SIGSBEE, R. FELICI und G. P. FELCHER: *Observation of magnetic dead layers at the surface of iron oxide films*. Applied Physics Letters, 48:604–606, 1986.
- [47] VOOGT, F. C., T. T. M. PALSTRA, L. NIESEN, O. C. ROGOJANU, M. A. JAMES und T. HIBMA: *Superparamagnetic behavior of structural domains in epitaxial ultrathin magnetite films*. Physical Review B, 57:R8107–R8110, 1998.
- [48] LAI, C.-H., P.-H. HUANG, Y.-J. WANG und R. T. HUANG: *Room-temperature growth of epitaxial Fe_3O_4 films by ion beam deposition*. Journal of Applied Physics, 95:7222–7224, 2004.
- [49] EERENSTEIN, W., T. T. M. PALSTRA, T. HIBMA und S. CELOTTO: *Diffusive motion of antiphase domain boundaries in Fe_3O_4 films*. Physical Review B, 68:014428, 2003.
- [50] ZHOU, W. L., K.-Y. WANG, C. J. O’CONNOR und J. TANG: *Granular growth of Fe_3O_4 thin films and its antiphase boundaries prepared by pulsed laser deposition*. Journal of Applied Physics, 89:7398–7400, 2001.

- [51] MOUSSY, J.-B., S. GOTA, A. BATAILLE, M.-J. GUITTET, M. GAUTIER-SOYER, F. DELILLE, B. DIENY, F. OTT, T. D. DOAN, P. WARIN, P. BAYLE-GUILLEMAUD, C. GATEL und E. SNOECK: *Thickness dependence of anomalous magnetic behavior in epitaxial $Fe_3O_4(111)$ thin films: Effect of density of anti-phase boundaries*. Physical Review B, 70:174448, 2004.
- [52] EERENSTEIN, W., T. T. M. PALSTRA, T. HIBMA und S. CELOTTO: *Origin of the increased resistivity in epitaxial Fe_3O_4 films*. Physical Review B, 66:201101, 2002.
- [53] CHAPLINE, M. G. und SHAN X. WANG: *Observation of the Verwey transition in thin magnetite films*. Journal of Applied Physics, 97:123901, 2005.
- [54] PARAMÊS, M.L., J. MARIANO, M.S. ROGALSKI, N. POPOVICIA und O. CONDE: *UV pulsed laser deposition of magnetite thin films*. Materials Science and Engineering B, 118:246–249, 2005.
- [55] PARAMÊS, M.L., J. MARIANO, Z. VISKADOURAKIS, N. POPOVICI, M.S. ROGALSKID, J. GIAPINTZAKIS und O. CONDE: *PLD of Fe_3O_4 thin films: Influence of background gas on surface morphology and magnetic properties*. Applied Surface Science, 252:4610–4614, 2006.
- [56] BOLLERO, A., M. ZIESE, R. HÖHNE, H.C. SEMMELHACKAND U. KÖHLER, A. SETZER und P. ESQUINAZI: *Influence of thickness on microstructural and magnetic properties in Fe_3O_4 thin films produced by PLD*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 285:279–289, 2005.
- [57] ARAGON, R., D. J. BUTTREY, J. P. SHEPHERD und J. M. HONIG: *Influence of nonstoichiometry on the Verwey transition*. Physical Review B, 31:430–436, 1985.
- [58] ARAGON, R.: *Magnetization and exchange in nonstoichiometric magnetite*. Physical Review B, 46:5328–5333, 1992.
- [59] BRABERS, V. A. M., F. WALZ und H. KRONMULLER: *Impurity effects upon the Verwey transition in magnetite*. Physical Review B, 58:14163–14166, 1998.

- [60] ZAAG, P. J. VAN DER, W. F. J. FONTIJN, P. GASPARD, R. M. WOLF, V. A. M. BRABERS, R. J. M. VAN DE VEERDONK und P. A. A. VAN DER HEIJDEN: *A study of the magneto-optical Kerr spectra of bulk and ultrathin Fe_3O_4* . Journal of Applied Physics, 79:5936–5938, 1996.
- [61] CHIKAZUMI, S.: *Physics of Magnetism*. John Wiley & Sons, 1964.
- [62] GÖNNENWEIN, S. T. B.: *Two-Dimensional Electron Gases and Ferromagnetic Semiconductors: Materials for Spintronics*. Doktorarbeit, Technische Universität München, 2003.
- [63] BLUNDELL, S.: *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford University Press, 2001.
- [64] MORRISH, A. H.: *The Physical Principles of Magnetism*. IEEE Press, 2001.
- [65] SUN, L., Y. HAO, C.-L. CHIEN und P. C. SEARSON: *Tuning the properties of magnetic nanowires*. IBM Journal of Research and Development, 49:79–102, 2005.
- [66] LIU, X., Y. SASAKI und J. K. FURDYNA: *Ferromagnetic resonance in $Ga_{1-x}Mn_xAs$: Effects of magnetic anisotropy*. Physical Review B, 67:205204, 2003.
- [67] GRAF, T.: *Spin-spin interactions of localized electronic states in semiconductors*. Doktorarbeit, Technische Universität München, 2003.
- [68] POOLE, C. P.: *Electron Spin Resonance*. Dover Publications, Zweite Auflage, 1996.
- [69] HEIJDEN, P. A. A. VAN DER, M. G. VAN OPSTAL, C. H. W. SWÜSTE, P. H. J. BLOEMEN, J. M. GAINES und W. J. M. DE JONGE: *A ferromagnetic resonance study on ultra-thin Fe_3O_4 layers grown on (001) MgO* . Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 182:71–80, 1998.
- [70] BUDAK, S., F. YILDIZ, M. ÖZDEMİR und B. AKTAS: *Electron spin resonance studies on single crystalline Fe_3O_4 films*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 258-259:423–426, 2003.

- [71] MECKENSTOCK, R.: *Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von Fe/Ag-Schichtsystemen mit der konventionellen und der orts aufgelösten ferromagnetischen Resonanz*. Doktorarbeit, Ruhr-Universität Bochum, 1997.
- [72] BICKFORD, L. R.: *Ferromagnetic Resonance Absorption in Magnetite Single Crystals*. Physical Review, 78:449–457, 1950.
- [73] BICKFORD, L. R.: *Ferromagnetic Resonance Absorption Magnetite*. Physical Review, 76:137–138, 1949.
- [74] MARGULIES, D. T., F. T. PARKER und A. E. BERKOWITZ: *Magnetic anomalies in single crystal Fe_3O_4 thin films*. Journal of Applied Physics, 75:6097–6099, 1994.
- [75] KREBS, J. J., D. M. LIND, E. LOCHNER, K. A. SHAW, W. PORTWINE und S. D. BERRY: *Magnetic and crystallographic properties of molecular beam epitaxially grown Fe_3O_4/NiO superlattices and Fe_3O_4 films*. Journal of Applied Physics, 75:6688–6690, 1994.
- [76] AKTAS, B.: *FMR properties of epitaxial Fe_3O_4 films on $MgO(100)$* . Thin Solid Films, 307:250–259, 1997.
- [77] DUBOIS, S., J. COLIN, J. L. DUVAIL und L. PIRAUX: *Evidence for strong magnetoelastic effects in Ni nanowires embedded in polycarbonate membranes*. Physical Review B, 61:14315–14318, 2000.
- [78] ENCINAS-OROPESA, A., M. DEMAND, L. PIRAUX, U. EBELS und I. HUYNEN: *Effect of dipolar interactions on the ferromagnetic resonance properties in arrays of magnetic nanowires*. Journal of Applied Physics, 89:6704–6706, 2001.
- [79] BRANDS, M. und G. DUMPICH: *Experimental determination of anisotropy and demagnetizing factors of single Co nanowires by magnetoresistance measurements*. Journal of Applied Physics, 98:014309, 2005.
- [80] HENRY, Y., K. OUNADJELA, L. PIRAUX, S. DUBOIS, J.-M. GEORGE und J.-L. DUVAIL: *Magnetic anisotropy and domain patterns in electrodeposited cobalt nanowires*. European Physical Journal B, 20:35–54, 2001.

- [81] DEMAND, M., A. ENCINAS-OROPESA, S. KENANE, U. EBELS, I. HUYNEN und L. PIRAUX: *Ferromagnetic resonance studies of nickel and permalloy nanowire arrays*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 249:228–233, 2002.
- [82] EBELS, U., J.-L. DUVAIL, P. E. WIGEN, L. PIRAUX, L. D. BUDA und K. OUNADJELA: *Ferromagnetic resonance studies of Ni nanowire arrays*. Physical Review B, 64:144421, 2001.
- [83] PIRAUX, L., S. DUBOIS, E. FERAIN, R. LEGRAS, K. OUNADJELA, J. M. GEORGE, J. L. MAURICE und A. FERT: *Anisotropic transport and magnetic properties of arrays of sub-micron wires*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 165:352–355, 1997.
- [84] *Piezo-Mechanics: An Introduction*. www.piezomechanik.com, 2003.
- [85] SHAYEGAN, M., K. KARRAI, Y. P. SHKOLNIKOV, K. VAKILI, E. P. DE POORTERE und S. MANUS: *Low-temperature, in situ tunable, uniaxial stress measurements in semiconductors using a piezoelectric actuator*. Applied Physics Letters, 83:5235–5237, 2003.
- [86] *Piezoaktoren: Theorie und Applikationshinweise*. www.piceramic.de, 2004.
- [87] NYE, J. F.: *Physical Properties of Crystals*. Oxford University Press, 1998.
- [88] *Piezo-mechanical and electrostrictive Stack and ring actuators: Product range and Technical data*. www.piezomechanik.com, 2004.
- [89] LEE, M. K., T. K. NATH, C. B. EOM, M. C. SMOAK und F. TSUI: *Strain modification of epitaxial perovskite oxide thin films using structural transitions of ferroelectric BaTiO₃ substrate*. Applied Physics Letters, 77:3547–3549, 2000.
- [90] DÖRR, K. und C. THIELE: *Multiferroic bilayers of manganites and titanates*. Physica Status Solidi, 243:21–28, 2006.
- [91] JANNOT, B., C. ESCRIBE-FILIPPINI und J. BOUILLOT: *Lattice dynamics of pure barium titanate and barium strontium titanate solid solutions*. Journal of Physics C, 17:1329–1337, 1984.

- [92] DALE, D., A. FLEET, J. D. BROCK und Y. SUZUKI: *Dynamically tuning properties of epitaxial colossal magnetoresistance thin films*. Applied Physics Letters, 82:3725–3727, 2003.
- [93] SCHINK, S. W.: *Magneto-Transport Based Determination of the Magnetic Anisotropy in Materials for Spintronics*. Diplomarbeit, Technische Universität München, 2006.
- [94] GOENNENWEIN, S. T. B., S. W. SCHINK, A. BRANDLMAIER, A. BOGER, M. OPEL, R. GROSS, H. HUEBL, C. BIHLER, M. S. BRANDT, R. S. KEIZER, T. M. KLAPWIJK und A. GUPTA: *Electrically detected ferromagnetic resonance*. Unveröffentlicht.
- [95] COEY, J. M. D., A. E. BERKOWITZ, LL. BALCELLS, F. F. PUTRIS und F. T. PARKER: *Magnetoresistance of magnetite*. Applied Physics Letters, 72:734–736, 1998.

Danksagung

Abschließend sei allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, sehr herzlich gedankt.

Insbesondere gilt mein Dank:

Prof. Dr. Rudolf Gross für die Möglichkeit, diese Arbeit am Walther-Meissner-Institut anfertigen zu können. Weiterhin sei ihm gedankt für die vielen lehrreichen Diskussionen und Erklärungen. Nicht zu vergessen natürlich auch für seinen unterhaltsamen, unerschöpflichen Fundus an Anekdoten aller Art.

Dr. Sebastian T. B. Gönnerwein. Mentor und Spiritus Rector, der mich zum fertigen Physiker veredelt hat. Ihm sei in besonderem Maße gedankt für seine allumfassende Kompetenz, exzellente Betreuung und die viele Zeit, die er in mich für Erklärungen und Diskussionen investiert hat. Nicht zu vergessen für den permanenten Überblick, der mir gelegentlich abhanden kam, seinen massiven Wortschatz, seinen schönen Witz und die meist geglückten Wortspiele.

Stephan Geprägs, Bruder im Geiste, für seinen wesentlichen Beitrag am Gelingen dieser Arbeit. Er teilte bereitwillig sein tiefes Wissen über die hohe Kunst des Filmwachstums und des Röntgens mit mir und gab in unzähligen Diskussionen und Beantwortung von Fragen zu jeder Tages- und Nachtzeit essentielle Hilfestellungen und Impulse. Er litt geduldig unter meinen bevorzugt spätabendlichen Klagen über die Härten des Diplomandendaseins und im Allgemeinen.

Andrea Boger für die sehr nette und hilfsbereite Einführung in alle experimentellen Techniken, die damit verbundenen Diskussionen und Hilfen zwischendurch.

Dr. Martin Brandt, der mich angenommen hat wie einen der Seinen, für die immerwährende gastfreundliche Beherbergung des „Adoptierten“, die enorme Menge an

Messzeit an der ESR-Anlage, sein lehrreiches Fachwissen in den vielen Hilfen und Diskussionen und sein schönes Sprachgefühl.

Dr. Matthias Opel für die Einführung in das SQUID-Magnetometer, die Diskussionen der Messdaten und die schnellen Hilfen, falls das SQUID wieder in sein egoistisches Eigenleben abdriftete.

In besonderem Maße danken möchte ich auch den beiden WSI-Doktoranden Christoph Bihler und Hans Hübl, die in der Beantwortung zahlreicher Fragen und den vielen Diskussionen wesentlich zu meinem Verständnis der FMR beitrugen. Auch ihnen gebührt viel Dank, mir die ESR-Anlage großzügig zur Verfügung gestellt haben. Ganz zu schweigen natürlich von den ungezählten technischen Problemen, die von den beiden meist (Christoph) / immer (Hans) sehr freundlich (Christoph) / freundlich (Hans) unmittelbar gelöst wurden.

Sebastian Schink, meinem EDFMR-Kollegen in Freud und Leid, für die anregenden und nützlichen Diskussionen.

Den bestmöglichen Zimmerkollegen, Martin Göppl und Franz Czeschka.

Allen Diplomanden und Doktoranden für alle möglichen Hilfen.

Allen technischen Angestellten des Walther-Meissner-Instituts für ihre schnelle und unkomplizierte Hilfe bei Problemen jeglicher Couleur.

Meinen Freunden, ohne die das Leben nur halb so schön wäre. Nach freundlicher Aufforderung möchte ich hier die Elite meines Studienjahrgangs namentlich nennen (in alphabetischer Reihenfolge): Sonia Dandl, Thomas Kaindl, Timo Lackner, Andreas Neubauer, Konrad Senn, Renke Stolle, Christoph Wilhelm.

Den besten Eltern der Welt für ihre permanente Unterstützung in jeder erdenklichen Hinsicht.