





TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN WALTHER - MEISSNER -INSTITUT FÜR TIEF -TEMPERATURFORSCHUNG

BAYERISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN

Strukturelle, elektrische und magnetische Eigenschaften dünner Sr₂CrReO₆-Schichten für die Spinelektronik

Diplomarbeit von Franz Dominik Czeschka

Betreuer: Prof. Dr. Rudolf Gross München, Mai 2007

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung			1	
2	Sr ₂ (CrReO ₆		3	
	2.1	Krista	llstruktur	3	
	2.2	Austa	uschwechselwirkung	5	
		2.2.1	Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung	7	
	2.3	Überg	itterordnung – Antisite-Defekte	9	
2	Dro	bonnrä	paration und Charaktorisiorung	11	
J	3 1	Filmw	rachetum	11	
	0.1	2 1 1	Genulste Leserdenosition (PLD)	11	
		3.1.1	Reflection High Energy Electron Diffraction (BHEED)	12	
		3.1.2 3.1.3	Substrate	15	
		2.1.0	Prohonwachstum	17	
	29	Strult	Tiobenwachstum	10	
	0.2	201	Stroutheorie	19	
		ე.∠.1 ვეე	Magmadi	20 91	
	? ?	J.Z.Z Magny	Messilloui	21 25	
	J.J	viagne	SOUD Magnetometer	20 25	
		ე.ე.1 ეეე	Prohormontogo	20 26	
	9 /	0.0.⊿ Euroa	imontalla Errophiaca Washetumgantimianung	20	
	3.4	Exper	Tenen ensternen timiseren er	21	
		3.4.1	Demokrative investigation of the second seco	28	
		3.4.2	Challen allen and the Elements of the later of the Western	30	
		3.4.3	Strukturelle und magnetische Eigenschaften bei optimierten wachs-	20	
		944		32	
		3.4.4	Antisite-Delekte	38	
4	Mag	gnetotr	ansport	41	
	4.1	Magne	etoresistive Effekte – Theorie	41	
		4.1.1	Anisotroper Magnetwiderstand (AMR)	43	
		4.1.2	Planarer Hall-Effekt (PHE)	43	
		4.1.3	Der normale Hall-Effekt (OHE)	44	
		4.1.4	Der anomale Hall-Effekt (AHE)	45	
		4.1.5	Kristalline Anisotropie	46	

	4.2	Vorbe	reitung der Proben für Magnetotransportmessungen	46
	4.3	Messa	ufbau Magnetotransport	49
		4.3.1	Kryostat	49
		4.3.2	Transportmessung	50
	4.4	Exper	imentelle Ergebnisse – Magnetotransport	52
		4.4.1	Auswertung der gemessenen Daten	52
		4.4.2	Temperaturabhängigkeit des Widerstandes	55
		4.4.3	Magnetfeldabhängigkeit des Längswiderstandes	57
		4.4.4	Magnetfeldabhängigkeit des Hallwiderstandes	61
5	Ma	gnetisc	he Anisotropie von Sr ₂ CrReO ₆	63
	5.1	Metho	oden zur Untersuchung der magnetischen Anisotropie	64
	5.2	Freie 1	Energie – Theorie	64
		5.2.1	Beiträge zur freien Energie	65
		5.2.2	Die totale freie Energie	67
		5.2.3	Die Oberfläche der freien Energie	68
	5.3	Winke	elabhängige Messungen - Untersuchung der magnetischen Anisotropie	69
		5.3.1	Analyse des Längswiderstand	71
		5.3.2	Hallwiderstand	77
		5.3.3	Bestimmung der harten Achsen aus der Remanenz	79
		5.3.4	Bestimmung der leichten Achsen	83
		5.3.5	Asymmetrie der leichten Achsen	86
		5.3.6	oop-Drehung bei 14 T	87
		5.3.7	Temperaturabhängigkeit der Anisotropie	91
		5.3.8	Winkelabhängige SQUID-Messungen- Anisotropie	93
		5.3.9	Vergleich SQUID-Magnetotransport	94
	5.4	Freie 1	Energie von Sr_2CrReO_6 - Simulation	96
6	Ant	iferrom	agnetismus in Sr ₂ CrReO ₆	101
	6.1	SQUI	D	101
	6.2	Magne	etotransport	105
	6.3	Ursacl	hen des Antiferromagnetismus in Sr_2CrReO_6	107
7	Sr_2	CrReO	6 auf Bariumtitanat	109
	7.1	Phase	ndiagramm von $BaTiO_3$	109
	7.2	Strukt	turelle Eigenschaften	110
	7.3	Analy	se der magnetischen Eigenschaften mittels SQUID-Magnetometrie .	113
		7.3.1	Magnetisierung gegenüber Temperatur	113
		7.3.2	Magnetisierung gegenüber Feld bei verschiedenen Orientierungen .	115
	7.4	Magne	etotransport - Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur	117

8	Zus	usammenfassung und Ausblick			
	8.1	Probenpräparation und Charakterisierung	121		
	8.2	Magnetische Anisotropie von Sr_2CrReO_6 – Magnetotransport	122		
	8.3	Antiferromagnetismus in Sr_2CrReO_6	123		
	8.4	Verspannung von Sr_2CrReO_6	123		
	8.5	Ausblick	124		

Literaturverzeichnis

127

Abbildungsverzeichnis

2.1	Kristallstruktur eines Perowskites und eines Doppelperowskites	4
2.2	a-b-Ebene von Sr_2CrReO_6	5
2.3	Energienive aus der Cr- und Re-Ionen in Sr_2CrReO_6	6
2.4	Schematische Darstellung der Kristallfeldaufspaltung	6
2.5	Bandstrukturrechnungen für Sr_2CrReO_6	8
2.6	Antisite-Defekte, dargestellt am Beispiel von Sr_2FeMoO_6	9
3.1	Schematische Darstellung der gepulsten Laserdeposition	12
3.2	Schematische Darstellung der Wachstumsmodi	13
3.3	Schematische Darstellung der 2D-Wachstumsmodi	14
3.4	SQUID-Messung eines $SrTiO_3$ -Substrates nach der Vorbehandlung	15
3.5	SQUID-Messung eines BaTiO_3-Substrates nach der Vorbehandlung $\ .\ .\ .$	16
3.6	RHEED-Bilder und Intensitätsoszillationen während des Wachstums von	
	Sr_2CrReO_6	18
3.7	Schematischer Aufbau der verwendeten Röntgenanlage	19
3.8	Beugung von Röntgenstrahlen an parallelen Gitterebenen	21
3.9	Zweidimensionaler Schnitt durch den reziproken Raum von $SrTiO_3$ und	
	Sr_2CrReO_6	22
3.10	Mosaizität	23
3.11	Gradiometerspule zweiter Ordnung	26
3.12	Probenmontage mit Stab	27
3.13	Fremdphase und niedrige Curietemperatur bei Proben, die in Argon bzw.	
	Argon $+ 1\%$ Sauerstoff hergestellt wurden $\ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	28
3.14	Sättigungsmagnetisierung gegenüber Wachstumstemperatur	29
3.15	Strukturelle Eigenschaften gegenüber Wachstumstemperatur	29
3.16	Einfluss des Drucks auf strukturelle und magnetische Eigenschaften	31
3.17	Strukturelle Eigenschaften des bei optimalen Bedingungen hergestellten	
	Sr_2CrReO_6 -Films auf $SrTiO_3$	33
3.18	Reciprocal Space Mappings eines Sr_2CrReO_6 -Films auf $SrTiO_3$	34
3.19	Magnetisches Moment in Abhängigkeit von Magnetfeld und Temperatur	
	der Probe HM29	35
3.20	SEM-Aufnahmen der Probenoberfläche	36
3.21	HR-TEM-Aufnahme der Probe HM46	37

3.22	Simulation des Intensiätsverhältnisses des 101- und 404-Filmreflexes zur Restimmung des Credes en Antigite Defekten	00
2 92	Böntgenmessung des Überstrukturpeske 101 und des 404 Befleves für ver	0
0.20	schiedene Proben	39
4.1	Schematische Darstellung der Hall-Geometrie	12
4.2	Strahlengang des Lithographieprozesses	17
4.3	Für Magnetotransportmessungen vorbereitete Probe	18
4.4	Schematische Darstellung des verwendeten Transportkryostaten 4	19
4.5	Vierpunktmessung zur Reduzierung der Kontaktwiderstände 5	50
4.6	U- I -Kennlinie von Probe HM29	51
4.7	Symmetrisierung und Antisymmetrisierung der gemessenen Längs- und Querwiderstände	53
4.8	Temperaturabhängigkeit des Widerstandes eines Sr ₂ CrReO ₆ -Films 5	55
4.9	Magnetfeldabhängigkeit des Widerstandes bei verschiedenen	
	Temperaturen	57
4.10	Magnetwiderstand für verschiedene Orientierungen des äußeren Feldes re-	
	lativ zur Hall-Brücke	<i>5</i> 8
4.11	$ \Delta MR(H)(\%) $ gegenüber Feld und Temperatur für verschiedene Orien-	
	tierungen des externen Feldes	30
4.12	Feldabhängigkeit von ρ_{Hall} für verschiedene Temperaturen 6	51
4.13	Ladungsträgerdichte gegenüber Temperatur	52
5.1	Koordinatensystem zur Beschreibung der freien Energie 6	35
5.2	Oberfläche der freien Energie	58
5.3	Mögliche Drehebenen des externen Magnetfeldes	;9
5.4	Vergleich des Ummagnetisierungsprozesses von (Ga,Mn)As und	
	Sr_2CrReO_6	0
5.5	${\cal MR}({\cal H})$ aufgetragen gegenüber dem Feld für verschiedene	
	Winkel θ bzw. ϕ	'2
5.6	Berechnung der MTH_{xx} aus dem MR	'4
5.7	MTH_{xx} gegenüber Feld und Winkel bei der oop-Drehung	'5
5.8	MTH_{xx} gegenüber Feld und Winkel bei der ip-Drehung	<i>'</i> 6
5.9	$ \rho_{\text{Hall}}(H) $ bei oop- und ip-Drehung	'8
5.10	Schematische Darstellung zweier idealisierter Hysteresekurven für Feld Filmebene 8	30
5.11	Remanenz der ip-Drehung für verschiedene Winkel ϕ	31
5.12	Schematische Darstellung zweier idealisierter Hysteresekurven für Feld \perp Filmebene	32
5.13	Remanenz der oop-Drehung für verschiedene Winkel θ	33
5.14	Veränderung des Hallwiderstandes mit abnehmendem Feld	34

5.15	$\rho_{\text{Hall}}(H)$ bei verschiedenen Orientierungen des externen Feldes bei der	
	oop-Drehung	85
5.16	D in Abhängigkeit des oop-Winkels θ	87
5.17	SQUID-Messung bei unterschiedlichen Orientierungen des Feldes	88
5.18	Variation von θ bei konstantem äußeren Feld	89
5.19	Variation von θ bei konstanten äußeren Feld für verschiedene Proben $\ .$.	90
5.20	Temperaturabhängigkeit der Anisotropie	92
5.21	Winkelabhängige SQUID-Messungen mit Feld in Filmebene	93
5.22	Vergleich von SQUID- und Transportmessungen	95
5.23	Vorschlag für die Oberfläche der freien Energie von Sr_2CrReO_6	97
6.1	Magnetisierung gegenüber Feld der Probe HM46	102
6.2	Antiferromagnetismus in Probe HM46	103
6.3	Austauschfeld für verschiedene Proben	104
6.4	Verschiebung der Hysterese bei Asano <i>et al.</i>	104
6.5	$ \Delta \rho_{xx}(H) $ für oop- und ip-Drehung	105
6.6	Antisymmetrisierung unter Berücksichtigung eines Austauschfeldes für ver-	
	schiedene Winkel θ der oop-Drehung	106
6.7	Antisymmetrisierung unter Berücksichtigung eines Austauschfeldes für ver-	
	schiedene Winkel ϕ der ip-Drehung	107
7.1	Phasendiagramm von $BaTiO_3$	110
7.2	Domänenstruktur des BaTiO ₃ -Substrates für die einzelnen Phasen	111
7.3	Strukturelle Eigenschaften eines Sr_2CrReO_6 -Films auf BaTiO ₃	112
7.4	Magnetische Eigenschaften der Probe HM45 bei Feld Film $\ .\ .\ .\ .$	114
7.5	Magnetisierung gegenüber Feld für verschiedene Temperaturen und Orien-	
	tierungen des externen Feldes	116
7.6	Spezifischer Widerstand gegenüber Temperatur	118

Kapitel 1

Einleitung

Die konventionelle Elektronik beruht heute auf dem Transport und der Manipulation von elektrischen Ladungen. Dabei wird also überweigend der Ladungsfreiheitsgrad ausgenutzt. Dieses klassische Prinzip stößt zunehmend an praktische und fundamentale Grenzen. Deshalb ist das Interesse an neuartigen Konzepten stark gestiegen. So bietet es sich an, einen weiteren Freiheitsgrad der Ladungsträger auszunutzen: den Spin. Aus dieser Idee hat sich das Gebiet der Spinelektronik entwickelt. Ziel ist es, in elektronischen Bauelementen den Spin- und den Ladungsfreiheitsgrad gemeinsam zu nutzen.

Durch die Verwendung von Materialien, bei denen lediglich eine Spinrichtung am Ladungstransport teilnimmt, kann die Leistungsfähigkeit von spintronischen Bauelementen wie z.B. TMR¹-Strukturen erheblich gesteigert werden. Materialien mit dieser Eigenschaft, nämlich 100% Spinpolarisation an der Fermikante werden als Halbmetalle bezeichnet. Für praktische Anwendungen sollten ferromagnetische Halbmetalle eine hohe Curietemperatur besitzen, damit die Bauelemente auch bei Raumtemperatur funktionsfähig sind. Nur wenige Oxide, Halbleiter und metallische Legierungen könnten Halbmetalle mit einer Curietemperatur über Raumtemperatur sein [1]. Deshalb ist die Erforschung dieser Materialien von großem Interesse. Viel versprechend ist dabei die Klasse der metallischen "Doppelperowskite", zu denen auch das hier untersuchte Sr_2CrReO_6 gehört. Sr_2CrReO_6 besitzt eine theoretisch vorhergesagte sehr hohe Spinpolarisation [2] und die Curietemperatur liegt weit oberhalb der Raumtemperatur bei $T_c = 635 \,\mathrm{K}$ [3]. Außerdem ist es magnetisch hart und besitzt ein sehr hohes Koerzitivfeld von $\mu_0 H_c = 1.5$ T bei 4,2 K [3]. Diese Untersuchungen wurden an polykristallinen Proben durchgeführt. Für eine industrielle Anwendung ist allerdings die Möglichkeit, qualitativ hochwertige Dünnfilme herstellen zu können, eine wichtige Voraussetzung. Aus diesem Grunde befasst sich der erste Teil dieser Arbeit mit dem Wachstumsprozess einkristalliner, dünner Sr₂CrReO₆-Schichten, die hier erstmals mittels gepulster Laserdeposition hergestellt wurden, und seiner Optimierung.

Eine weitere interessante Eigenschaft von Sr_2CrReO_6 ist das große Bahnmoment, das mit dem Re-Ion verbunden ist. Dies führt zu starken magnetoelastischen Effekten aufgrund der Kopplung des Spinfreiheitsgrades mit dem Kristallgitter [4, 5, 6]. Insbesondere die daraus resultierende magnetische Anisotropie ist von Bedeutung. Unter magnetischer

¹engl. Tunneling Magneto Resistance

Anisotropie versteht man, dass die Energie, die zur Magnetisierung eines Kristalls nötig ist, von der Richtung des Feldes bezüglich der Kristallachsen abhängt. Ferromagnetische Einkristalle weisen "harte" und "leichte" magnetische Richtungen auf. Dies ist sowohl technologisch als auch aus Sicht der Grundlagenforschung eine der wichtigsten Eigenschaften magnetischer Materialien. Je nach Art der Anwendung werden Materialien mit hoher oder niedriger Anisotropie benötigt, z.B. bei Permanentmagneten, magnetischen Speichern oder Leseköpfen von Festplatten. Deshalb befasst sich ein großer Teil dieser Arbeit mit der Analyse und Interpretation der Anisotropie von Sr_2CrReO_6 . Insbesondere wird dargestellt, wie durch einfache Messungen des Magnetotransportes in Abhängigkeit von der Richtung des angelegten Magnetfeldes und sorgfältige Analysen der "remanenten" Hallspannungen im Nullfeld wertvolle Informationen über die magnetische Anisotropie gewonnen werden können. Dabei hat sich herausgestellt, dass die magnetische Anisotropie von Sr_2CrReO_6 äußerst stark ausgeprägt ist.

Neben der Analyse ist natürlich auch die gezielte Veränderung der magnetischen Anisotropie von Interesse, insbesondere ein gezieltes "Maßschneidern" dieser Eigenschaft. Eine Möglichkeit dazu ist das Ausnutzen von Verspannung. Dabei eröffnet die Dünnschichttechnologie, bei der das ferromagnetische Material epitaktisch, also gitterangepasst, auf ein Substrat aufgewachsen wird, viele Möglichkeiten. Durch die Verwendung von Substraten mit unterschiedlichen Gitterkonstanten oder eines Substrates mit temperaturabhängigen Übergängen zwischen einzelnen kristallinen Phasen, können gezielt verschiedene Verspannungen erzeugt werden. Die in dieser Arbeit vorgestellten Techniken wie Magnetotransport- und SQUID-Messungen ermöglichen eine genaue Untersuchung der Antwort eines Ferromagneten bei Verspannung. Wünschenswert wäre es, durch das Anlegen einer elektrischen Spannung die Kristallstruktur ändern und dadurch die magnetischen Eigenschaften beeinflussen zu können.

Ziel dieser Arbeit ist es, die Grundlage für die Verwendung von Sr_2CrReO_6 in der Spinelektronik zu legen. In Kapitel 2 wird das Materialsystem Sr_2CrReO_6 vorgestellt, in Kapitel 3 die Herstellung der Sr_2CrReO_6 -Dünnfilme und die anschließende Charakterisierung erläutert. Insbesondere wird dabei auf die Optimierung des Wachstumsprozesses eingegangen. Kapitel 4 befasst sich mit den Grundlagen des Magnetotransports. Die verschiedenen magnetoresistiven Effekte werden erklärt und der Messaufbau beschrieben. In Kapitel 5 werden winkelabhängige Magnetotransportmessungen für eine Analyse der magnetischen Anisotropie von Sr_2CrReO_6 vorgestellt. Die harten Achsen werden bestimmt und ein Vorschlag für die Oberfläche der freien Energie gemacht. Ein zusätzlicher Antiferromagnetismus wird in Kapitel 6 bei allen hergestellten Proben nachgewiesen. Kapitel 7 zeigt, wie eine Änderung der Verspannung die magnetischen Eigenschaften und dabei insbesondere die Anisotropie beeinflusst. Im abschließenden Kapitel 8 befindet sich eine Zusammenfassung dieser Arbeit.

Kapitel 2

Sr₂CrReO₆

In diesem Kapitel sollen die Eigenschaften von Sr_2CrReO_6 , das zur Klasse der Perowskite gehört, erläutert werden. Bei Materialien, die in dieser Struktur kristallisieren, ist eine reichhaltige Physik zu finden. Darunter fällt z.B. die Hochtemperatursupraleitung in Kupraten und Ruthenaten [7], der kolossale Magnetwiderstand in dotierten Manganaten [8] und der Ferromagnetismus mit ungewöhnlich hoher Übergangstemperatur bei Doppelperowskiten, wie es z.B. bei Sr_2FeMoO_6 [9] und Sr_2CrReO_6 [3] der Fall ist.

Tatsächlich zeigt Sr_2CrReO_6 mit $T_c = 635 \text{ K}$ nach Sr_2CrOsO_6 [10] die zweithöchste bekannte Curietemperatur in Doppelperowskiten. Diese Eigenschaft in Verbindung mit der hohen Spinpolarisation macht Sr_2CrReO_6 zu einem sehr interessanten Material für die Spinelektronik. Für die Gundlagenforschung ist das große Bahnmoment des Re-Ions von besonderem Interesse [11].

Um so erstaunlicher ist die geringe Zahl an Veröffentlichungen über Sr_2CrReO_6 . Die ersten Untersuchungen wurden 2004 von Kato *et al.* [3] durchgeführt. Weitere Messungen an polykristallinen Proben wurden von De Teresa *et al.* [12], Majewski *et al.* [11] und Michalik *et al.* [13] vorgenommen. Die Veröffentlichungen von Tang *et al.* [14] und Vaitheeswaran *et al.* [2] befassen sich mit den theoretischen Grundlagen. Das bisher einzige Paper über die Herstellung dünner Filme aus Sr_2CrReO_6 wurde 2004 von Asano *et al.* [15] verfasst, wobei die Filme gesputtert wurden.

In diesem Kapitel wird auf die Kristallstruktur und anschließend auf die Austauschwechselwirkung von Sr_2CrReO_6 eingegangen. Der letzte Abschnitt dieses Kapitels befasst sich mit den Antisite-Defekten in Doppelperowskiten.

2.1 Kristallstruktur

 Sr_2CrReO_6 kristallisiert in einer Doppelperowskitstruktur. Die einfache Perowskitstruktur hat die Stöchiometrie ABO_3 . Das A-Ion ist dabei ein großes Kation und B ein kleines Übergangsmetallion. Als Beispiel ist in Abb. 2.1(a) die kubische Perowskitstruktur von $SrTiO_3$ dargestellt. Das Metallion (hier Ti⁴⁺) befindet sich im Zentrum der Einheitszelle und ist von einem Sauerstoffoktaeder umgeben. In den Ecken sitzen die A-Ionen (hier Sr^{2+}).



Abbildung 2.1: Kristallstruktur eines Perowskites und eines Doppelperowskites (nach [16]).

Werden die *B*-Plätze alternierend mit zwei verschiedenen Metallionen (*B* und *B'*) besetzt, bezeichnet man den Kristall als *Doppelperowskit*. Es ergibt sich folgende Stöchiometrie: $A_2BB'O_6$. Abbildung 2.1(b) zeigt die Doppelperowskitstruktur am Beispiel von Sr₂CrReO₆.

Durch ein "ungünstiges" Verhältnis der Ionenradien kann eine Abweichung von der kubischen Einheitszelle auftreten. Diese Störung kann durch den von Goldschmidt eingeführten Toleranzfaktor f ausgedrückt werden [17]:

$$f = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)},$$
 (2.1)

mit den Ionenradien r_A, r_B und r_O . Für einen Überblick siehe z.B. [18]. Bei Doppelperowskiten wird der gemittelte Ionenradius der *B*- und *B'*-Ionen verwendet. Je nach Toleranzfaktor f ergeben sich folgende Kristallstrukturen: Für Werte f > 1,05 ist die Kristallstruktur hexagonal, für 1,05 > f > 1,00 ist der Kristall kubisch (Symmetriegruppe Fm3m), für 1,00 > f > 0.97 ist die wahrscheinlichste Struktur tetragonal (Symmetriegruppe I4/m) und schließlich für 0,97 > f wird der Kristall entweder monoklin $(P2_1/n)$ oder orthorhombisch [6]. Ähnliche Ergebnisse wurden auch von Philipp *et al.* [19] gefunden.

Die mit einer Verzerrung verbundene Verkippung der Sauerstoffoktaeder bewirkt eine Abweichung des B-O-B'-O-B-Bindungswinkels von 180°. Wie Kapitel 7 zeigt, hat dies weitreichende Auswirkungen auf die elektrischen und magnetischen Eigenschaften der Kristalle. Der nach Gleichung (2.1) berechnete Toleranzfaktor für $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ beträgt f = 0,9947 [6]. Die Kristallstruktur sollte tetragonal sein. Das ist experimentell bestätigt worden: es wurde eine tetragonale Einheitszelle der Symmetriegruppe I4/m gefunden [3]. Wie in Abb. 2.2 dargestellt, ist die Grundfläche um 45° gegenüber der in Abb. 2.1(b) gezeigten Einheitszelle gedreht. Abbildung 2.2 zeigt einen Schnitt durch die a-b-Ebene von $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$.



Abbildung 2.2: Schnitt durch die a-b-Ebene von Sr₂CrReO₆. Eingezeichnet sind die Grundflächen der beiden gebräuchlichen Einheitszellen: Die pseudokubische (grün) und die tetragonale (orange). Zu erkennen ist auch, dass die Cr-Ionen und Re-Ionen alternierend in Ebenen angeordnet sind.

Eingezeichnet sind die Grundflächen der beiden gebräuchlichen Einheitszellen: Die pseudokubische (grün) und die tetragonale (orange) Einheitszelle. Bei den beiden eingezeichneten Koordinatensystemen zeigt die [001]-Richtung jeweils aus der Zeichenebene heraus. Man erkennt, dass das SrTiO₃-Koordinatensystem gegenüber dem tetragonalen von Sr₂CrReO₆ um 45° gedreht ist.

Die tetragonale a_T -Achse von Sr₂CrReO₆ hat eine Länge von 5,5272 Å, die Länge der c_T -Achse beträgt 7,8091 Å [3]. Häufig wird auch die sogenannte pseudokubische Einheitszelle mit den Achsen $a_K = b_K = c_K = 2 \cdot a_T / \sqrt{2} = 7,8166$ Å verwendet.

2.2 Austauschwechselwirkung

Das Modell für die Austauschwechselwirkung, des sogenannten Doppelaustausches¹, wurde ursprünglich von Zener [20, 21] für Manganate mit Perowskitstruktur vorgeschlagen. Sarma *et al.* [22] erweiterten dieses Modell unter Berücksichtigung der Hybridisierung der beteiligten Orbitale auf den Doppelperowskit Sr_2FeMoO_6 . Eine weitere Ausweitung auf andere Doppelperowskite erfolgte durch Fang, Kanamori und Terakura [23, 24]. Auf

¹Die Wechselwirkung wird durch die Delokalisierung itineranter Elektronen erzeugt. Diese indirekte Austauschwechselwirkung über Sauerstofforbitale führt zu einer parallelen Ausrichtung der Rumpfspins, also zu einer ferromagnetischen Wechselwirkung. Damit verbunden ist metallische Leitfähigkeit.

diesem Sarma-Fang-Kanamori-Terakura (SFKT)-Modell beruht die folgende Diskussion für Sr_2CrReO_6 .

Entscheidend für den Austauschprozess sind die d-Orbitale der Metallionen. Abbildung 2.3 zeigt das Energieniveauschema der Cr- und Re-Ionen, wie in [2] berechnet.



Abbildung 2.3: Energieniveaus der Cr- und Re-Ionen in Sr₂CrReO₆ [6]. Δ_{ex} , bzw. Δ_{KF} bezeichnet die Aufspaltung aufgrund der Hundschen Kopplungsenergie bzw. des Kristallfeldes.

Dieses Schema soll im Folgenden genauer erläutert werden. Auf der linken Seite und auf der rechten Seite sind jeweils die Ionen ohne energetische Aufspaltungen gezeigt. Das Cr^{3+} -Ion enthält drei Elektronen in der d-Schale, das Re^{5+} -Ion zwei. Die beiden entscheidenden energetischen Aufspaltungen sind Δ_{ex} und Δ_{KF} . Δ_{ex} bezeichnet die Hundsche Kopplungsenergie, die Spin \uparrow - und Spin \downarrow -Zustände energetisch trennt. Physikalische Ursachen sind das Pauliprinzip und die Coulombabstoßung. Die andere Aufspaltung, als Kristallfeldaufspaltung Δ_{KF} bezeichnet, ist durch die kristalline Umgebung der Metallionen bedingt. Das Sauerstoffoktaeder erzeugt ein Kristallfeld, das zu einer energetischen Aufspaltung der fünffach entarteten *d*-Orbitale führt (Abb. 2.4). Sie werden in Perowski-



Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des Metallions (rot) und des umgebenden Sauerstoffoktaeders (blau). Wegen des Kristallfeldes spalten die fünffach entarteten d-Orbitale der Metallionen in e_g und t_{2g} Orbitale auf [16].

ten, je nach Orientierung in zwei Niveaus aufgespalten: ein dreifach entartetes, energetisch abgesenktes t_{2g} Niveau (d_{xy} , d_{yz} und d_{zx} Orbitale) und ein energetisch angehobenes, zweifach entartetes e_g Niveau ($d_{x^2-y^2}$ und $d_{3z^2-r^2}$). Die e_g Orbitale zeigen dabei in Richtung der Sauerstoffionen und es kommt zu einem stärkeren Überlapp mit den 2*p*-Orbitalen des Sauerstoffs, was zu einem energetisch angehobenen Niveau führt.

Es ist zu erkennen, dass beim Cr-Ion die Aufspaltung aufgrund des Kristallfeldes größer ist als die der Hundschen Kopplung. Dies ist darin begründet, dass das Cr^{3+} -Ion nur drei Elektronen in der 3d-Schale besitzt. Es liegen also beide Cr e_g Zustände oberhalb der Cr t_{2g} Zustände. Aufgrund der unterschiedlichen Symmetrie von Cr e_g und Re t_{2g} ist über diese Orbitalkombination kein Ladungstransport möglich.

Die Wechselwirkung läuft über das Cr $t_{2g} \downarrow$ -Orbital, das durch eine pdd- π Hybridisierung das Re t_{2g} Orbital polarisiert. Diese Hybridisierung erniedrigt die Energie des Re $t_{2g} \downarrow$ und bildet ein spinpolarisiertes Leitungsband, das mit den zwei Elektronen des Re 5d Orbitals besetzt ist. Somit wird eine Spinpolarisation von 100% erwartet. Die Hybridisierung führt zu einer gemischten Valenz Cr²⁺/Cr³⁺ und erklärt das gemessene magnetische Moment des Cr von $\mu_{Cr} = 2,52 \,\mu_B$ [6] und das von Asano *et al.* [15] beobachtete metallische Verhalten.

Durch die soeben beschriebene Austauschwechselwirkung wird im Re-Ion ein magnetisches Moment induziert, das antiparallel zu dem des Cr-Ions ist (Abb. 2.3). Wegen der unterschiedlichen Elektronenbesetzung ergibt sich ein Nettomoment. Sr_2CrReO_6 ist also eigentlich ein Ferrimagnet, wird aber im Folgenden, wie auch bei anderen Doppelperowskiten üblich, als Ferromagnet bezeichnet.

Im ionischen Bild ergibt sich folgendes magnetisches Moment: Das Cr^{3+} in einer $3d^3$ Konfiguration sollte $3\mu_B/f.u.$ besitzen, das dazu antiferromagnetisch gekoppelte Re^{5+} in einer $5d^2$ Konfiguration $2\mu_B/f.u.$, was ein gesamtes Sättigungsspinmoment von $1\mu_B/f.u.$ erwarten lässt. Dies ergeben auch die Berechnungen von Vaitheeswaran *et al.* [2] unter Vernachlässigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung.

2.2.1 Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung

Die von Vaitheeswaran *et al.* [2] durchgeführten Berechnungen mittels der Dichtefunktional-Methode FP- $LMTO^2$ [25] unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung liefern zwei erstaunliche Ergebnisse. Erstens ist Sr₂CrReO₆ kein perfektes Halbmetall und zweitens verursacht die Spin-Bahn-Kopplung eine Erhöhung des Gesamtmomentes um 28% auf 1,28 $\mu_B/f.u.$ bei vollständiger Ordnung der Cr- und Re-Ionen.

Abbildung 2.5 zeigt die Ergebnisse der Bandstrukturrechnung, (a) für den Fall ohne und (b) mit Spin-Bahn-Kopplung. Die obere Hälfte beider Diagramme zeigt die Zustandsdichte für das Spin↑-Band, die untere Hälfte die für das Spin↓-Band. Blau ist die des Cr-Ions, rot gestrichelt die des Re-Ions eingezeichnet. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Spin-Bahn-Kopplung dazu führt, dass auch eine gewisse Anzahl an Spin↑-Zuständen

²engl. Full Potential Linear Muffin Tin Orbital Method



Abbildung 2.5: Bandstrukturrechnungen für Sr₂CrReO₆ [2]: (a) unter Vernachlässigung der Spin-Bahn-Kopplung, (b) mit Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung.

an der Fermienergie besetzt sind. Die unter Einbeziehung der Spin-Bahn-Kopplung berechnete Spinpolarisation beträgt $P \approx 86\%$. Trotz einer perfekten Ordnung der Crund Re-Ionen (Abschnitt 2.3) ist das Material kein Halbmetall und wurde deshalb von Vaitheeswaran *et al.* als *pseudo-Halbmetall* bezeichnet [2].

Die von Michalik *et al.* [13] bestimmte Sättigungsmagnetisierung in polykristallinem Sr_2CrReO_6 von $0.95\mu_B/f.u.$ trotz 15% Antisite-Defekten (siehe 2.3) bei einer Temperatur von 5 K und Magnetfeldern bis zu 47 T zeigen die Notwendigkeit, die Spin-Bahn-Kopplung mit einzubeziehen. Auch die von Majewski *et al.* [11] mittels magnetischem Röntgenzir-kulardichroismus bestimmten Werte für das Spin- und das Bahnmoment des Re-Ions stützen die oben durchgeführten Berechnungen. Für das Spinmoment des Re-Ions wurde ein Wert von $-0.68 \mu_B/f.u.$ und für das Bahnmoment von $+0.25 \mu_B/f.u.$ gefunden. Das Spinmoment ist betragsmäßig viel kleiner als der im ionischen Bild erwartete Wert von $-2 \mu_B/f.u.$. Das zeigt die starke Hybridisierung. Auch das gemessene Bahnmoment ist dem berechneten Wert von $+0.28 \mu_B/f.u.$ sehr ähnlich. Der im Vergleich zu anderen Doppelperowskiten wie Sr_2FeMoO_6 sehr hohe Wert von T_c könnte durch diese starke Hybridisierung erklärt werden [12].

2.3 Übergitterordnung – Antisite-Defekte

In der idealen Doppelperowskitstruktur sind die *B*- und *B'*-Ionen alternierend angeordnet (Abb. 2.2). Als Gitterunordnung wird bezeichnet, wenn ein *B*-Ion auf einem *B'*-Platz sitzt und ein *B'*-Ion auf einem *B*-Platz. Die Anzahl dieser Antisite-Defekte (ASD) beeinflusst die magnetischen und elektrischen Eigenschaften stark (siehe [26]). Eine ideal geordnete Probe besitzt keine Antisite-Defekte (ASD = 0%). Bei einer vollständig ungeordneten Probe befinden sich 50% der *B*-Ionen auf *B'*-Plätzen und umgekehrt. Das entspricht einem Wert der Antisite-Defekte von ASD = 50%.

Die ideal geordnete Probe besteht in [101]-Richtung aus alternierenden Ebenen, die abwechselnd Cr-Ionen und dann Re-Ionen beinhalten (Abb. 2.2). Diese Periodizität erzeugt eine Überstruktur, die sich bei Röntgenmessungen in einem Überstrukturreflex zeigt. Aus der relativen Intensität dieses Reflexes kann der Grad an Antisite-Defekten bestimmt werden (siehe Abschnitt 3.4.4).

Der Einfluss der Antisite-Defekte auf die Sättigungsmagnetisierung ist am Beispiel von Sr_2FeMoO_6 , dem am intensivsten untersuchten Doppelperowskit dargestellt (Abb. 2.6).



Abbildung 2.6: Antisite-Defekte, dargestellt am Beispiel von Sr_2FeMoO_6 .

In einem einfachen Superaustauschmodell³ ordnet sich Fe, das auf einem Mo-Platz eingebaut wurde, nach den Goodenough-Kanamori-Anderson Regeln [27] antiferromagnetisch zu den benachbarten Fe-Ionen an. Wie sich das Mo auf einem Fe-Platz ordnet ist noch nicht geklärt [28]. Es wird eine schwache ferromagnetische Kopplung [29], oder ein paramagnetisches Verhalten [26] vorhergesagt.

Die antiferromagnetische Ordnung benachbarter Fe-Ionen verringert die Sättigungsmagnetisierung. Phänomenologisch ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen der Sättigungsmagnetisierung M_s und der Anzahl der Antisite-Defekte [16]:

$$M_s = (m_{B^{3+}} - m_{B'^{5+}})(1 - 2 \cdot ASD) \tag{2.2}$$

³Virtuelle Elektronen-Hüpfprozesse über Sauerstofforbitale zwischen benachbarten Atomen führen zu einer Energieabsenkung. Diese Prozesse sind aber nur bei einer bestimmten Orientierung der Rumpfspins möglich. Je nach beteiligten Orbitalen führt das zu einer ferromagnetischen oder antiferromagnetischen Kopplung. Die Art der Kopplung wird durch die Goodenough-Kanamori-Anderson-Regeln bestimmt [27].

Dabei ist $m_{B^{3+}}$ bzw. $m_{B'^{5+}}$ das magnetische Moment des *B*- bzw. des *B'*-Ions. Die experimentellen Ergebnisse für Sr₂FeMo₆ stimmen gut mit dem Modell überein [6, 30]. Auch Monte-Carlo-Simulationen, die die Wechselwirkungen zwischen nächsten und übernächsten Nachbarn berücksichtigen, bestätigen das Modell. Dabei wurde beobachtet, dass auch die Curie-Temperatur von der Anzahl der ASD abhängt [31].

Nachdem die zentrale Voraussetzung obigen Modelles die antiferromagnetische Kopplung zwischen Fe-Ionen auf Mo-Plätzen ist und der Superaustausch auch für oktaedrisch koordiniertes Cr^{3+} eine antiferromagnetische Wechselwirkung voraussagt [32], kann man dieses Modell auch auf Sr_2CrReO_6 anwenden [13].

Für Sr_2CrReO_6 ergibt sich unter Berücksichtigung des Spin- und des Bahnmoments folgende Abhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung:

$$M_s = 1.3 \,\mu_B / \text{f.u.} (1 - 2 \cdot ASD)$$
 (2.3)

Kapitel 3

Probenpräparation und Charakterisierung

Dieses Kapitel beschreibt die Präparation und Charakterisierung dünner Filme aus Sr_2CrReO_6 . Im ersten Teil wird auf die Herstellung der Proben mittels gepulster Laser-Deposition eingegangen. Anschließend werden die Charakterisierungsmethoden Röntgendiffraktometrie und SQUID-Magnetometrie diskutiert. Der darauf folgende Abschnitt befasst sich mit der Optimierung des Wachstums von Sr_2CrReO_6 -Filmen auf $SrTiO_3$ -Substraten. Es werden die bei den optimalen Wachstumsparametern erzielten strukturellen und magnetischen Eigenschaften der Filme diskutiert. Die hier erläuterte Wachstumsoptimierung und die dabei hergestellten Proben bilden die Grundlage für die in den folgenden Kapiteln diskutierten Magnetotransportmessungen.

3.1 Filmwachstum

Alle in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden mittels gepulster Laser-Deposition (PLD¹) hergestellt. Bei dieser Wachstumsmethode erzeugen hochenergetische ultraviolette Laserpulse ein Plasma aus Targetmaterial, das sich auf einem geeigneten Substrat epitaktisch abscheidet [33]. Unter Epitaxie versteht man hierbei geordnetes, kristallines Wachstum des entstehenden Films auf dem Substrat. Dabei muss aber nicht zwangsläufig die in-plane Gitterkonstante des Substrates vollständig übernommen werden.

3.1.1 Gepulste Laserdeposition (PLD)

Die Herstellung der Filme findet in der PLD-Kammer statt. Sie ist Teil einer Ultrahochvakuumanlage. Zum Filmwachstum wird ein Substrat mit Leitsilber 200 (Firma Hans Wolbring) auf einem Probenhalter aus Kanthal befestigt. Dieser wird in die UHV-Anlage eingeschleust und dann in die PLD-Kammer transferiert. Bei dem Ablationsprozess (Abb. 3.1) trifft ein gepulster UV-Excimer-Laser der Wellenlänge $\lambda = 248$ nm auf ein rotierendes Target. Das Target ist im Allgemeinen polykristallin und besteht aus dem ab-

¹engl. Pulsed Laser Deposition

zuscheidenden Material, üblicherweise in stöchiometrischer Zusammensetzung. Durch die hohe deponierte Energiedichte von bis zu 2.5 J/cm^2 wird Targetmaterial ablatiert und es entsteht eine Plasma-Plume. Das ablatierte Material lagert sich an der zum Target orientierten Seite des Substrates an. Die bei diesem Prozess den Teilchen zur Verfügung stehende Energie ist entscheidend für das Filmwachstum und hängt stark von der Substrattemperatur ab. Ein Infrarotlaser der Wellenlänge $\lambda = 940 \text{ nm}$ heizt das Substrate auf bis zu 1400°C. Mit einem Pyrometer wird aus der emittierten Wärmestrahlung auf die Temperatur des Substrates zurückgeschlossen. Geregelt wird die Substrattemperatur über die Ausgangsleistung des IR-Lasers.



Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der gepulsten Laserdeposition [34].

Die Qualität der Filme wird von vielen Parametern beeinflusst. Besonders Substrattemperatur, Gasatmosphäre und Gasdruck in der PLD-Kammer sind entscheidend. Es kann zwischen oxidierenden (O_2 , $Ar + 1\% O_2$), inerten (Ar) und reduzierenden ($Ar + 1\% H_2$) Atmosphären gewählt werden. Der Gasdruck muss für den jeweiligen Wachstumsprozess optimiert werden. Auch die Energiedichte des Laserspots auf dem Target, die Fokussierung und die Frequenz der Laserpulse sowie die Oberflächenrauhigkeit des Substrates und der Target-Substrat-Abstand haben Einfluss auf das Filmwachstum. Die Vielzahl der Parameter, die den Wachstumsprozess beeinflussen, zeigt den Aufwand, den die Optimierung auf ein neues Materialsystem mit sich bringt. Eine dabei wichtige Analysemethode ist das im Anschluss diskutierte RHEED.

3.1.2 Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED)

An die oben beschriebene PLD-Kammer ist ein RHEED²-System angeschlossen. Es dient zur in-situ Überwachung des Wachstumsprozesses. Das Filament der Elektronenkanone erzeugt freie Elektronen, die auf Energien von 10 bis 35 keV beschleunigt werden. Sie treffen unter einem sehr kleinen Einfallswinkel (typischerweise 1° bis 3°) auf der Probenoberfläche auf, werden dort gebeugt und erzeugen auf einem Phosphor-Fluoreszenzschirm ein Beugungsmuster (Abb. 3.1). Es wird mit einer CCD-Kamera erfasst und an einen Computer übertragen. Dort kann der Intensitätsverlauf der einzelnen Beugungsreflexe gegenüber der Zeit aufgezeichnet werden.

Da in dieser Arbeit komplexe Oxide hergestellt wurden, findet der Wachstumsprozess nicht unter UHV-Bedingungen, sondern in einer Argon- bzw. Sauerstoffatmosphäre bei Drücken bis hinab zu $\times 10^{-8}$ mbar statt. Um die Streuung der Elektronen durch die Gasatmosphäre zu minimieren, wurde hier ein RHEED-System mit einer doppelt differentiellen Pumpstufe verwendet. So sind die Beugungsreflexe auf dem RHEED-Schirm auch bei hohen Drücken noch gut zu erkennen. Für weitere Details zu Aufbau und Funktionsweise siehe [35].

Durch den streifenden Einfall der Elektronen auf die Probenoberfläche ist die RHEED-Analyse extrem oberflächensensitiv und eignet sich damit hervorragend zur Charakterisierung des Wachstumsprozesses. Man unterscheidet vier Wachstumsmodi. Sie sind in Abbildung 3.2 gezeigt. Das *Frank-van-der-Merwe*-Wachstum und das Stufenwachstum bilden die zweidimensionalen (2D) Wachstumsmodi. Das *Volmer-Weber*-Wachstum und das *Stranski-Krastanov*-Wachstum gehören zu den dreidimensionalen (3D) Modi.



Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Wachstumsmodi für verschiedene Bedeckungsgrade Θ für die ersten Monolagen ML. [16]

²engl. Reflection High Energy Electron Diffraction

Das RHEED-Bild ermöglicht die Unterscheidung zwischen einem 2D- und einem 3D-Wachstumsmodus, da bei einem zweidimensionalen Wachstum nur Reflexe des sogenannten Lauekreises zu sehen sind, während bei einem 3D-Wachstum ein charakteristisches Durchstrahlungsbild erscheint. Bei der Beugung an einer atomar glatten Oberfläche befinden sich keine Punkte mehr im reziproken Raum, sondern Stäbe. Reflexe erscheinen, wenn die Stäbe die Ewaldkugel schneiden. Diese Bedingung ist genau für Reflexe des Lauekreises erfüllt (eine ausführliche Diskussion ist in [35] zu finden). Die Intensität der RHEED-Reflexe ist ein Maß für die Rauhigkeit der Oberfläche.

Besonders für Multischichtsysteme ist ein zweidimensionales Wachstum mit geringer Oberflächenrauhigkeit erwünscht. Der Unterschied zwischen den beiden 2D-Modi zeigt Abb. 3.3.



Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der beiden 2D-Wachstumsmodi [16].

Während des Stufenwachstums hat das ankommende Material genügend kinetische Energie, um auf der Probenoberfläche die energetisch günstigsten Stellen für eine Bindung zu suchen. Das sind die Stufen, da dort mehr Bindungen eingegangen werden können. Die Stufen "wandern" also über die Oberfläche, die Rauhigkeit bleibt dabei gleich und die RHEED-Intensität verändert sich kaum. Im Gegensatz dazu erkennt man bei dem Frankvan-der-Merwe-Wachstum deutliche Oszillationen der Intensität. In Abbildung 3.3 sind drei charakteristische Punkte dargestellt. Man startet mit einer atomar glatten Oberfläche. Die reflektierte Intensität ist maximal. Lagert sich Material an, erhöht sich die Rauhigkeit der Oberfläche und die Intensität nimmt ab (1). Die Abnahme hält so lange an, bis die Hälfte der Oberfläche bedeckt ist und damit die Rauhigkeit ihr Maximum erreicht. Die RHEED-Intensität ist dann minimal. Das jetzt zusätzlich ankommende Material füllt wie in (2) gezeigt die Lücken der ersten Monolage auf. Die Rauhigkeit verringert sich und die Intensität steigt. Wenn die Monolage vollständig ist, erreicht die Intensität ein Maximum. Dieser Zyklus wiederholt sich nun Monolage für Monolage. Anhand der Anzahl der RHEED-Oszillationen kann man die Anzahl der Monolagen und daraus wiederum die Schichtdicke bestimmen. Dabei muss allerdings beachtet werden, dass es sich bei der Dicke einer Monolage nicht um die Höhe einer Einheitszelle handelt, sondern um die eines ladungsneutralen Blocks [36]. Bei dem Doppelperowskit Sr_2CrReO_6 bilden die Perowskitzellen SrCrO₃ und SrReO₃ jeweils einen ladungsneutralen Block. Daher entsprechen zwei Intensitätsoszillationen dem Wachstum einer Monolage aus Doppelperowskit Einheitszellen. Der sogenannte Sub-Unit-Cell-Faktor $F_{\rm S}$ ist 2. Wenn man davon ausgeht, dass ein reines *Frank-van-der-Merwe* Wachstum vorliegt, lässt sich die Filmdicke $d_{\rm F}$ aus der Anzahl der abgegebenen Laserpulse berechnen:

$$d_{\rm F} = \frac{c}{F_{\rm S}} \frac{1}{P_{\rm O}} N_{\rm L} \tag{3.1}$$

 $F_{\rm S}$ ist der Sub-Unit-Cell-Faktor, $P_{\rm O}$ ist die Anzahl der Laserpulse pro Oszillation, c die Gitterkonstante in Wachstumsrichtung und $N_{\rm L}$ die Anzahl der abgegebenen Laserpulse.

3.1.3 Substrate

Während dieser Arbeit wurden $SrTiO_3$ und $BaTiO_3$ Einkristallsubstrate mit den Abmessungen $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ der Firma CrysTec verwendet.

Ausgangspunkt ist ein einseitig poliertes Substrat. Es hat eine gestufte Oberfläche (Miscut), da ein Polieren exakt parallel zu den Gitterebenen nahezu unmöglich ist. Man hat also SrO bzw. BaO und TiO₂ terminierte Oberflächen (Kristallstruktur siehe Abb. 2.1). Es hat sich herausgestellt, dass nur für eine rein TiO₂ terminierte Oberfläche gutes Filmwachstum möglich ist [37]. Deshalb wurden alle Substrate vor der gepulsten Laserdeposition vorbehandelt.



Abbildung 3.4: SQUID-Messung eines SrTiO₃-Substrates nach der Vorbehandlung. (a) M (H)-Messung bei unterschiedlichen Temperaturen. Dabei entsprechen $0,1 \mu_B/f.u.$ einem Wert von $2,9 \times 10^{-6}$ emu. (b) M(T)-Messungen bei verschiedenen Feldern.

Das läuft in mehreren Schritten ab: Das Substrat wird zuerst mit Isopropanol gereinigt, und dann für 10 Minuten in destilliertes Wasser gegeben, so dass sich das an der Oberfläche befindende Strontiumoxid in Strontiumhydroxid umwandelt. Ein anschließendes 30 sekündiges Eintauchen des Substrates in gepufferte Flußsäure (NH₄F) entfernt das Strontiumhydroxid. Um eine thermische Stabilität zu erreichen, werden die Substrate nach dem Spülen mit destilliertem Wasser und dem Trocknen mit Stickstoff in einem Röhrenofen bei einer Sauerstoffatmosphäre eine Stunde lang bei 950°C getempert.

Als Ergebnis erhält man eine thermisch stabile, TiO_2 terminierte Substratoberfläche, welche Stufen der Höhe einer Einheitszelle hat [37, 38].

Um den Einfluss des Substrates bei späteren SQUID-Messungen (siehe Abschnitt 3.3) zu bestimmen, wurden für ein SrTiO₃- und ein BaTiO₃-Substrat direkt nach der Vorbehandlung die Magnetisierung gemessen. Die hier angegebenen Werte wurden auf einen 30 nm dicken Film normiert und die Skala in Abbildung 3.4(a) wie bei den späteren Messungen mit Film gewählt. In dem Inset in Abbildung 3.4(a) ist bei allen gemessenen Temperaturen eine leichte Hysterese zu erkennen. Das heißt, das Substrat enthält eine ferromagnetische Verunreinigung. Das maximale Signal bei 7 T beträgt $0,1 \mu_B/f.u$ (bezogen auf eine imaginäre Filmdicke von 30 nm) und ist damit um einen Faktor 10 kleiner als das erwartete Signal des magnetischen Films.

In Abbildung 3.4(b) ist der Verlauf der Magnetisierung über der Temperatur für verschiedene äußere Felder aufgetragen. Auffällig ist dabei der Peak bei 44 K. Er nimmt mit zunehmendem äußeren Feld stark zu und kann ein Zeichen für eine antiferromagnetische Verunreinigung des Substrates sein.

Abbildung 3.5 zeigt die Messung eines BaTiO₃-Substrates nach der Vorbehandlung. Es ist eine S-artige Kurve in der M(H)-Messung erkennbar. Das Inset zeigt, dass keine Hysterese auftritt. Das gesamte Signal ist auch hier klein in Bezug auf das Signal des Films. In der M(T)-Kurve bei 0 T ist keine Struktur zu erkennen.



Abbildung 3.5: SQUID-Messung eines BaTiO₃-Substrates nach der Vorbehandlung. (a) M(H)-Messung eines vorbehandelten BaTiO₃-Substrates ohne Film bei 300 K. (b) M(T)-Messung eines vorbehandelten BaTiO₃-Substrates ohne Film.

3.1.4 Probenwachstum

Der eigentliche Wachstumsprozess in der PLD-Kammer setzt sich aus vielen Einzelschritten zusammen. Um eine optimale Filmqualität zu erhalten, wurde die Oberseite des Targets mit Schleifpapier aus Silizium-Karbit der Körnung 600 abgeschliffen. Dadurch werden eventuell vorhandene Bruchstücke oder Verunreinigungen wie entstandene Oxide oder aufgeschmolzene, nicht mehr stöchiometrische Bereiche entfernt. Man erhält eine für das Auge glatte Targetoberfläche.

Im Anschluss an die Reinigung werden Target und das, wie in Abschnitt 3.1.3 beschrieben vorbehandelte Substrat, in die evakuierte PLD-Kammer eingeschleust. Anschließend wird ein kontinuierlicher Gasfluss eingestellt, so dass der gewünschte Druck in der Prozesskammer erreicht wird. Je nach gewünschtem Druckbereich wird mit oder ohne Bypass gearbeitet. Im unteren Druckbereich bis etwa 5×10^{-3} mbar (ohne Bypass) ist eine Turbomolekularpumpe direkt an die Prozesskammer angeschlossen, bei höheren Drücken (mit Bypass) verschließt ein Schieberventil den direkten Weg zur Kammer und die Prozesskammer wird nur über den deutlich verringerten Durchmesser des Bypasses gepumpt. Ist der Druck stabil, wird das RHEED-System justiert. Dabei wird das Substrat so verkippt und verdreht, dass auf dem Fluoreszenzschirm der Hauptreflex und die beiden Nebenreflexe des ersten Lauekreises zu erkennen sind. Um die Temperatur zu messen und die Heizleistung zu regeln, wird der Temperaturmessfleck des Pyrometers auf den Kanthalprobenträger gerichtet. Der Messfleck wird neben das Substrat gesetzt, da das Pyrometer auf den Emissionskoeffizienten von Kanthal kalibriert wurde und damit unabhängig vom verwendeten Substrat ist. Geheizt wird mit einer Rate von 50 K/min.

Parallel wird der UV-Laser eingeschossen, so dass die Energie pro Puls $(450 \pm 5) \text{ mJ}$ beträgt. Mittels eines Systems aus Linsen kann die gewünschte Energiedichte der Laserpulse auf dem Target geregelt werden. Für diese Arbeit wurden Energiedichten zwischen 1 und 2 J/cm^2 verwendet.

Die Targethöhe wurde so eingestellt, dass auf der Oberfläche ein scharfer Brennfleck entsteht. Anschließend werden etwa 500 Pulse auf das rotierende Target abgegeben, um eventuell noch vorhandene Verunreinigungen auf der Oberfläche zu beseitigen (Vorablation). Dabei muss das Substrat durch einen Shutter geschützt werden.

Die Probentemperatur wird dann neben allen Ecken des Substrates gemessen und der Heizlaser eventuell nachjustiert, so dass der Temperaturgradient über die Substratoberfläche so klein als möglich ist (typischerweise 2-10 K).

Jetzt kann die eigentliche Filmdeposition beginnen. Während der Ablation wird der Intensitätsverlauf der einzelnen RHEED-Reflexe aufgezeichnet. Es wurde mit einer Pulsfrequenz von 2 Hz gewachsen und alle 50-100 Pulse eine Pause von ca. 60 s eingelegt, um der Oberfläche Zeit zu einer Relaxation zu geben und ein Foto des RHEED-Musters aufzunehmen. Abbildung 3.6(a) zeigt ein Bild nach 50 Pulsen. Ausschließlich die Reflexe des Lauekreises sind zu sehen. Das Wachstum ist also zweidimensional. Die Reflexe sind zu Streifen verschmiert, was auf eine erhöhte Rauhigkeit hindeutet. In Abbildung 3.6(b) ist ein Durchstrahlungsbild zu sehen. Es wurde an der gleichen Probe nach 300 Pulsen aufgenommen. Bei allen für diese Arbeit hergestellten Filmen traten ab etwa 200 Pulsen zusätzliche Reflexe auf, die einem Durchstrahlungsbild entsprechen und ein Zeichen für kombiniertes zwei- und dreidimensionales Wachstums –also *Stranski-Krastanov*-Wachstum– sind. Im weiteren Verlauf der Deposition wurden die Lauereflexe immer schwächer und die Intensitätsoszillationen konnten nicht mehr aufgelöst werden. Gründe dafür sind eine deutlich zunehmende Oberflächenrauhigkeit und ein anderer Wachstumsmodus. In Abbildung 3.6(c) ist der Intensitätsverlauf eines Lauereflexes zu sehen.



(a) RHEED-Bild von Sr_2CrReO_6 nach 50 Pulsen (b) RHEED-Bild nach 300 Pulsen (Probe HM29). (Probe HM29).



(c) RHEED-Oszillationen während des Wachstums von Sr_2CrReO_6 .

Abbildung 3.6: RHEED-Bilder und Intensitätsoszillationen während des Wachstums von Sr_2CrReO_6 .

Jeder einzelne Laserpuls ist als kleines lokales Minimum zu erkennen. Aus der Anzahl der Pulse der ersten sechs Maxima kann mittels Gleichung (3.1) die Filmdicke berechnet werden. Für Sr₂CrReO₆ ergibt sich mit c = 0,7809 nm (Volumen-Material), $F_{\rm S} = 2$ und $P_{\rm O} = 7$ bei 1000 Pulsen eine erwartete Filmdicke von $d_{\rm F} = 56$ nm. Die mittels Reflektometrie (siehe Abschnitt 3.2.2) bestimmten Filmdicken für 1000 Pulse variieren zwischen 30 und 50 nm. Dieser Unterschied zeigt, dass die Berechnung der Filmdicke mittels RHEED-Oszillationen durch Gleichung (3.1) nur im Fall eines 2D Frank-vander-Merwe-Wachstums gerechtfertigt ist. Hier gibt es ein Stranski-Krastanov-Wachstum, weshalb obige Gleichung nur eine Abschätzung der Filmdicke liefert.

Nach Beendigung des Wachstumsprozesses wurde die Probe in der Gasatmosphäre mit einer Rate von 50 K/min auf Zimmertemperatur abgekühlt und dann aus der UHV-Anlage ausgeschleust. Der erste darauf folgende Charakterisierungsschritt ist die Röntgendiffraktometrie. Er wird in dem folgenden Kapitel erläutert.

3.2 Strukturelle Eigenschaften – Röntgendiffraktometrie

Die hochauflösende Röntgendiffraktometrie (HR-XRD)³ ist eine Methode zur Überprüfung der Phasenreinheit und zur Bestimmung der kristallinen Qualität, der Gitterkonstanten und der Filmdicke. Die Messungen wurden am 4-Kreis-Diffraktometer D8-Discover der Firma Bruker AXS durchgeführt. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 3.7 zu sehen.



Abbildung 3.7: Schematischer Aufbau der verwendeten Röntgenanlage [34].

³engl. High Resolution X-Ray Diffraction

Die von der Röntgenröhre emittierte Strahlung besteht aus der Bremsstrahlung und der charakteristischen Strahlung (hier der von Kupfer). Mittels eines Göbel-Spiegels (gekrümmtes Multilagensystem aus Schichten mit einer hohen und einer niedrigen Kernladungszahl, Details siehe [39] und [40]) wird die Strahlung in horizontaler Richtung parallelisiert und monochromatisiert. Nur die Cu-K_{α 1}- und Cu-K_{α 2}-Linien gelangen bis zu dem 4-fach Germanium Monochromator. Durch die vierfache Beugung am asymmetrischen Ge 022-Reflex erhält man eine sehr enge Cu-K_{α 1}-Linie ($\Delta\lambda/\lambda = 1,5 \times 10^{-4}$) mit einer Wellenlänge von $\lambda = 0,154056$ nm. Anschließend trifft der Strahl auf die auf dem Probenteller montierte Probe. Die dort gebeugte Strahlung kann mittels eines Sollerspaltes parallelisiert werden und wird dann vom Detektor registriert. Die Winkelauflösung des Detektors beträgt $\Delta\theta \leq 0,001^{\circ}$. Allerdings ist die Auflösung in erster Linie abhängig von den Blenden vor dem Detektor.

Bei einem 4-Kreis-Spektrometer können die Winkel ω , θ , ϕ und χ eingestellt werden (Abb. 3.7). Die Probe wird so positioniert, dass sie sich im Zentrum des Goniometers befindet.

3.2.1 Streutheorie

Parallele, monochromatische elektromagnetische Strahlung trifft auf einen Kristall und wird dort von der Elektronenhülle der Kristallatome elastisch gestreut. Ist die Wellenlänge der einfallenden Strahlung vergleichbar oder kleiner der Gitterkonstanten, so kann man gebeugte Strahlen in den unterschiedlichsten Richtungen des Raums finden. Die Bedingung dafür ist, dass der Gangunterschied Δs der gebeugten Strahlen ein ganzzahliges Vielfaches n der Wellenlänge λ beträgt, die Strahlen also konstruktiv interferieren.

Der Spezialfall, bei dem Einfallswinkel und Ausfallswinkel gleich sind (θ) , ist in Abbildung 3.8 dargestellt. Er wird durch die *Bragg*-Bedingung für konstruktive Interferenz beschrieben:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda\,,\tag{3.2}$$

mit d_{hkl} als Abstand der streuenden Netzebenen, wobei (hkl) die Millerindizes dieser Streuebene sind. θ bezeichnet den Winkel zwischen einfallendem Strahl k_i bzw. ausfallendem Strahl k_f mit $k_i = k_f = 2\pi/\lambda$ und den Netzebenen. n gibt die Ordnung der Beugung an. Für ein tetragonales Kristallsystem lassen sich aus dem gemessenen Netzebenenabstand d_{hkl} nach folgender Gleichung die Gitterkonstante c (in Wachstumsrichtung) und die Gitterkonstante a (in der Filmebene) berechnen:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$
(3.3)



Abbildung 3.8: Beugung von Röntgenstrahlen an parallelen Netzebenen [41].

Die Formulierung der *Bragg*-Bedingung in vektorieller Form wird als *Laue*-Bedingung bezeichnet:

$$\mathbf{G}_{hkl} = \mathbf{k}_{\mathrm{f}} - \mathbf{k}_{\mathrm{i}} \tag{3.4}$$

Es besteht konstruktive Interferenz, falls der Streuvektor $\mathbf{q} = \mathbf{k}_{f} - \mathbf{k}_{i}$ gleich einem reziproken Gittervektor \mathbf{G}_{hkl} ist.

3.2.2 Messmodi

Ein 4-Kreis-Diffraktometer bietet eine Vielzahl an Möglichkeiten, Beugungsreflexe zu untersuchen. Sie sollen im Folgenden diskutiert werden. Abbildung 3.9 zeigt einen Schnitt durch den reziproken Raum von SrTiO₃ und Sr₂CrReO₆. Unterhalb der [010]-Achse ist der Realraum dargestellt. Der erreichbare Bereich des reziproken Raumes befindet sich zwischen den grau markierten Halbkreisen und dem großen Halbkreis, wobei sich letztere Beschränkung aus der Konstruktion der Ewaldkugel ergibt. Der maximale Streuwinkel begrenzt die erreichbaren Reflexe auf einen maximalen Streuvektor $q < 2 \cdot \frac{2\pi}{\lambda}$. Die grau markierten, nicht zugänglichen Bereiche ergeben sich, da sowohl einfallender als auch ausfallender Röntgenstrahl oberhalb der Probenoberfläche liegen müssen (also $\omega > 0$ und $2\theta > \omega$).

Die erreichbaren Reflexe sind als Vollkreise dargestellt. Aufgrund der nahezu doppelt so großen Gitterkonstanten von Sr₂CrReO₆ im Vergleich zu SrTiO₃ liegen die Filmreflexe (rote Punkte) in der [001]-Richtung knapp unterhalb der Substratreflexe (schwarze Punkte) und tragen die doppelten Millerindizes. Dabei bezeichnet ein Millerindex *hkl* ohne Klammer einen an der Ebene (*hkl*) gebeugten Strahl.Die in Abb. 3.9 dargestellten blauen Pfeile zeigen die Situation eines symmetrischen Reflexes ($\omega = \theta$). Die Reflexe, für die gilt $\omega \neq \theta$, werden als asymmetrische Reflexe bezeichnet.



Abbildung 3.9: Zweidimensionaler Schnitt durch den reziproken Raum von SrTiO₃ und Sr₂CrReO₆ mit den durch Vollkreise dargestellten erreichbaren Reflexen (nach[41]). Der Streuvektor \mathbf{q} , der Vektor des einfallenden Strahls \mathbf{k}_i und der des ausfallenden Strahls \mathbf{k}_f sind blau dargestellt. Grün markiert ist ein Reciprocal Space Mapping um den Sr₂CrReO₆ 116-Reflex.

Im Folgenden werden einige Messmodi diskutiert, mit denen der reziproke Raum untersucht werden kann:

- ω-Scan Rockingkurve Bei diesem Scan wird der Einfallswinkel ω variiert, während der Detektorwinkel 2θ konstant bleibt. Zu Beginn einer Messung wird mit diesem Messmodus eine eventuelle Verkippung des Substrates im Verhältnis zu dem Probenteller ausgeglichen. Außerdem kann die kristalline Qualität eines Films bestimmt werden, wie in Abb. 3.10 zu sehen ist. Der 2θ–Winkel wird so gewählt, dass er dem Intensitätsmaximum eines Filmpeaks entspricht. Bei einem idealen einzelnen Kristallit (links) erhält man nur unter einem einzigen Winkel ω nach der Bragg-Bedingung (Gl. 3.2) konstruktive Interferenz und ein Intensitätsmaximum. Sind im Film dagegen mehrere leicht gegeneinander verkippte Kristallite enthalten (rechts), erhält man für mehrere Orientierungen Maxima und als Summe ergibt sich eine Einhüllende, die eine deutlich größere Halbwertsbreite besitzt. Die Breite (FWHM) einer Rockingkurve ist ein Maß für die Mosaizität eines Films.
- ω-2θ-Scan Hier soll nur eine symmetrische Beugungsgeometrie betrachtet werden, bei der Einfallswinkel gleich Ausfallswinkel ist. In diesem Fall wird der Scan als θ-2θ-Scan bezeichnet. Aus den Positionen der Peaks kann bei diesem Messmodus die Gitterkonstante in Wachstumsrichtung berechnet werden. Außerdem können kris-



Abbildung 3.10: Mosaizität: Links ist der Idealfall dargestellt: Die gesamte Probe besteht aus nur einem Kristallit. Die instrumentelle Auflösung bedingt eine leichte Verbreiterung der erwarteten δ -Funktion. Die Halbwertsbreite ist gering. Rechts ist der Effekt zu sehen, wenn die Probe aus mehreren gegeneinander verkippten Kristalliten besteht. Mehrere Einfallswinkel ω führen zu konstruktiver Interferenz, die Halbwertsbreite ist groß.

talline Fremdphasen erkannt werden. Vor dem eigentlichen θ -2 θ -Scan ist eine Justage auf einen Substratreflex nötig, wobei das Ziel eine optimale Orientierung der Streuebenen bezüglich der Diffraktometerachsen ist. Dabei wird mit einer Rockingkurve begonnen, um eine Verkippung des Substrates gegenüber dem Probenteller auszugleichen. Anschließend werden iterativ die Winkel ϕ und χ variiert, bis das Intensiätsmaximum und damit die optimale Orientierung gefunden ist. Zum Abschluss der Eichung wird noch einmal eine Rockingkurve aufgezeichnet.

Bei der eigentlichen Messung wird der Detektorwinkel (2θ) mit doppelter Winkelgeschwindigkeit gegenüber dem Einfallswinkel (ω) bewegt. Im reziproken Raum entspricht das einer Variation des Streuvektors in radialer Richtung (Abb. 3.9). Die eigentliche Messung wurde im Allgemeinen von 10 bis 110° mit einer Schrittweite von 0,005° und einer Integrationszeit von 0,7 s durchgeführt. Mittels einer Simulation (hier Powdercell 2.3 von BAM Berlin) können die 2θ -Winkel bestimmt werden, unter denen Reflexe erwartetet werden. Dabei werden vor allem Symmetrie und Gitterkonstanten berücksichtigt. Kristalline Fremdphasen zeigen sich bei dieser Messung durch zusätzliche Reflexe. Alle Proben, die Fremdphasen zeigten, wurden von weiteren Analysen ausgeschlossen.

Aus jeder 2θ -Position eines Filmpeaks kann nun mittels der *Bragg*-Bedingung (3.2) eine Gitterkonstante in Wachstumsrichtung berechnet werden. Eine leichte Variation der Werte kann durch systematische Fehler erklärt werden. Dabei ist zu beachten, dass $\sin(\theta)$ und nicht θ in die *Bragg*-Gleichung eingeht. Somit beeinflusst ein Fehler $\delta\theta$ bei $\theta = 0^{\circ}$ das Ergebnis deutlich stärker als ein Fehler bei $\theta = 90^{\circ}$:

$$\frac{\Delta d}{d} \to 0 \qquad \text{für} \qquad \theta \to 90^\circ \ . \tag{3.5}$$

Daraus folgt, dass die ermittelten Werte der Gitterebenenabstände d zu Winkeln von $\theta = 90^{\circ}$ bzw. $2\theta = 180^{\circ}$ extrapoliert werden müssen. Dazu wird eine phänomenologische Extrapolationsfunktion verwendet, die sogenannte *Nelson-Riley*-Funktion [42]:

$$f(\theta) = \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta}$$
(3.6)

Mittels der Nelson-Riley-Methode können fünf systematische Fehler korrigiert werden (für Details siehe [43]). Die bei der hier verwendeten Röntgenanlage relevanten Fehler sind eine vertikale Divergenz⁴ des einfallenden Röntgenstrahls und ein Versatz der Probe in Richtung der Oberflächennormalen. Zur Korrektur werden die bei unterschiedlichen 2 θ -Winkeln bestimmten Gitterkonstanten gegenüber der Nelson-Riley-Funktion aufgetragen und anschließend eine lineare Regression durchgeführt. Der Schnittpunkt der Regressionsgeraden mit der Achse $f(\theta = 0)$ ergibt den korrigierten Wert der Gitterkonstanten.

Reciprocal Space Mapping Bei einem Reziproken Space Mapping⁵ (RSM) wird ein vorher festgelegter Bereich im reziproken Raum abgerastert (Abb. 3.9). Aus dem RSM eines symmetrischen Reflexes können die Gitterkonstante in Wachstumsrichtung und eine eventuelle Verkippung des Films bestimmt werden. Außerdem kann aus der Breite des Peaks (wie bei der Rockingkurve) auf die Mosaizität geschlossen werden. Aus dem RSM eines asymmetrischen Reflexes können zusätzlich die Gitterkonstanten in der Filmebene und damit die Verspannung des Films bestimmt werden. Die vor der Messung nötige Justage erfolgt auf einen Substratreflex. Dabei werden wie beim ω -2 θ -Scan die Winkel ϕ und χ iterativ verändert, bis das Maximum gefunden ist. Zum Abschluss der Eichung wird eine Rockingkurve gemessen.

Zur Auswertung eines RSM wird der Streuvektor **q** auf den zweifachen Radius der Ewaldkugel normiert und in Einheiten von $\frac{4\pi}{\lambda}$, in "reciprocal lattice units" (rlu), angegeben. Die Werte sind somit unabhängig von der Wellenlänge der verwendeten Röntgenröhre [41]. Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wird der normierte Streuvektor in eine Komponente senkrecht (q_{\perp}) und eine parallel (q_{\parallel}) zur Probenoberfläche zerlegt. Bei einer tetragonalen Symmetrie können die Gitterkonstanten *a* und *c* mit folgenden Gleichungen berechnet werden [44]:

$$a = \frac{1}{q_{\parallel}[\operatorname{rlu}]} \cdot \frac{\lambda}{2} \cdot h, \qquad c = \frac{1}{q_{\perp}[\operatorname{rlu}]} \cdot \frac{\lambda}{2} \cdot l \tag{3.7}$$

⁴Der verwendete Göbelspiegel parallelisiert den Strahl in horizontaler Richtung und minimiert dadurch die horizontale Divergenz.

⁵engl. Abbild des reziproken Raumes

- 2θ - χ -Mapping Wie in Abbildung 3.9 zu sehen ist, sind bei einem RSM einige Peaks nicht zu erreichen (graue Bereiche), da einfallender bzw. ausfallender Strahl hinter der Filmoberfäche liegen würden. Bei einem 2θ - χ -Mapping wird auch der Winkel χ verändert, weshalb auch diese Reflexe zu erreichen sind. Ein Nachteil ist, dass bedingt durch den Scanmodus (θ - 2θ -Scans bei veränderlichem χ -Winkel) ein verzerrtes Bild des reziproken Raumes entsteht und Gitterkonstanten und eventuelle Verzerrungen des Films nicht unmittelbar abgelesen oder einfach berechnet werden können. Für diese Arbeit wurde das χ -Mapping verwendet, um den Grad an Antisite-Defekten (siehe Abschnitt 3.4.4) zu bestimmen.
- **Reflektometrie** Die Röntgenreflektometrie (auch Kleinwinkelstreuung) dient zur Bestimmung der Filmdicke und der Rauhigkeit von Film- und Substratoberfläche. Dabei wird die Interferenz zwischen den Strahlen, die an der Grenzfläche Luft - Filmoberfläche und Filmunterseite - Substratoberseite gestreut werden, ausgenutzt. Gemessen wird bei streifendem Einfall ($\omega \sim 0.25^{\circ} - 2.5^{\circ}$). Maxima ergeben sich, wenn der Gangunterschied ein Vielfaches der Wellenlänge λ beträgt. Dabei ist Kristallinität keine Voraussetzung, es muss lediglich ein Unterschied im Brechungsindex von Luft, Film und Substrat bestehen. Aus dem Abstand der Intensitätsmaxima kann die Filmdicke und aus dem Intensitätsabfall die Rauhigkeit bestimmt werden. Mit diesem Verfahren können Schichtdicken bis ca. 100 nm gemessen werden. Die Auswertung geschieht mit der Simulationssoftware Leptos 1.07 von Bruker AXS.

3.3 Magnetische Eigenschaften – SQUID-Magnetometrie

Neben den strukturellen Eigenschaften der hergestellten Proben sind besonders die magnetischen Eigenschaften von Bedeutung. Eine sehr empfindliche Messmethode zu deren Bestimmung ist die SQUID⁶-Magnetometrie.

3.3.1 SQUID-Magnetometer

Die Messungen wurden mit einem SQUID-Magnetometer (Modell MPMS XL-7) der Firma Quantum Design durchgeführt. Dabei sind Temperaturbereich von $1.8 \text{ K} \leq T \leq$ 400 K und Felder von $-7 \text{ T} \leq \mu_0 H \leq +7 \text{ T}$ zugänglich. Die Temperatur wird über einen Heliumgasstrom reguliert. Eine supraleitende Spule, die sich in flüssigem Helium befindet, erzeugt das Magnetfeld. Die Auflösungsgrenze liegt im Bereich von $10^{-7} \text{ emu} = 10^{-10} \text{ J/T}.$

Bei der Messung wird die Probe durch die Windungen einer supraleitenden Gradiometerspule zweiter Ordnung (Abb. 3.11) bewegt. Die Gradiometerspule besteht aus einer oberen, einer unteren und zwei mittleren, in die entgegengesetzte Richtung gewickel-

⁶engl. Superconducting Quantum Interference Device



Abbildung 3.11: Gradiometerspule zweiter Ordnung [34].

ten Schleifen. Durch diese Anordnung werden konstante und lineare Hintergrundfelder kompensiert [45]. Der durch die Bewegung der Probe induzierte Strom wird mit einem SQUID-Detektor erfasst. Für die spätere Interpretation ist wichtig, dass das detektierte Signal proportional der *Magnetisierungskomponente in Feldrichtung* ist. Es kann also nur diese Komponente detektiert werden.

3.3.2 Probenmontage

Die Probe wurde mit Fixogum (Hersteller Marabu) in einen ca. 19 cm langen Strohhalm mit etwa 5 mm Durchmesser geklebt. Sowohl Kleber als auch Strohhalm sind rein diamagnetisch. Da die Probe in die Mitte des Strohhalms geklebt werden muss, ist eine genaue Orientierung der Probe schwierig. Als Weiterentwicklung wurde für diese Arbeit die Probe auf eine Größe von ca. 2 mm \times 2 mm gesägt und dann auf einen Halbrundstab (2 mm breit und dieselbe Länge wie der Strohhalm) aus Polystyrol (Modellbau, Firma Conrad Electronic SE) geklebt(Abb. 3.12). Der Montageort ist dabei deutlich leichter erreichbar und es ist eine genauere Winkelorientierung möglich. Insbesondere die Orientierung Film \perp Magnetfeld kann präzise erfolgen. Stab mit Probe wurden dann in den Strohhalm geklebt. Während der Messung durchdringen Strohhalm und Stab immer alle vier Windungen der Spule und erzeugen deswegen keine Flussänderung und damit auch kein Signal. Das durch das Substrat erzeugte diamagnetische Signal ist linear im Feld und zeigt sich in der Magnetisierungsmessung in Abhängigkeit vom Feld durch eine Steigung. Diese Steigung wird bei hohen Feldern, in denen der Ferromagnetismus gesättigt ist, ermittelt und dann subtrahiert.



Abbildung 3.12: Probenmontage mit Polystyrolstab (Durchmesser 2 mm): links Film $\parallel \mu_0 H$ (in plane, ip), rechts Film $\perp \mu_0 H$ (out-of-plane, oop).

3.4 Experimentelle Ergebnisse – Wachstumsoptimierung

Ziel der Wachstumsoptimierung ist, Parameter zu finden, bei denen phasenreine Filme entstehen, die bestmögliche strukturelle und magnetische Eigenschaften besitzen. In der Literatur wird zur Deposition von anderen Doppelperowskiten eine Energiedichte in einem Bereich von 1,5-2,5 J/cm² angegeben [46, 47]. Deshalb wurde hier zur Optimierung des Wachstums von Sr_2CrReO_6 ein mittlerer Wert von $2 J/cm^2$ verwendet.

Für diese Arbeit wurden ca. 50 Proben hergestellt. Das Filmwachstum fand entweder in einer reinen Argonatmosphäre, in Argon + 1% Sauerstoff oder in reinem Sauerstoff statt. Es stellte sich heraus, dass bei einer reinen Argonatmosphäre entweder die kristalline Sr_2CrReO_6 -Phase nicht vorhanden war, oder aber Fremdphasen vorlagen. Abbildung 3.13(a) zeigt das Röntgenspektrum von einer in reiner Argonatmosphäre hergestellten Probe (HM13). Wegen den deutlich erkennbaren Peaks einer Fremdphase wurde eine reine Argonatmosphäre ausgeschlossen. Bei den Filmen, die in Argon + 1% Sauerstoff hergestellt wurden, war bei den M(T)-Messungen bereits bei Temperaturen unterhalb von 390 K ein deutliches Abknicken zu erkennen. Da die Curietemperatur dieser und anderer in Argon + 1% Sauerstoff hergestellter Proben unterhalb von 450 K lag (Abb. 3.13(b)), wurde auch diese Atmosphäre ausgeschlossen.

Die besten Filmeigenschaften konnten durch Herstellung in einer reinen Sauerstoffatmosphäre erzielt werden. Auch Venimadhav *et al.* [48] berichten, dass man bei dem Doppelperowskit Sr_2CrWO_6 bei einem höheren Sauerstoffanteil bessere magnetische Eigenschaften erhält.



Abbildung 3.13: (a) ω-2θ-Scan von einer in reinem Argon hergestellten Probe (HM13). Die mit roten Pfeilen markierten Peaks gehören zu einer Fremdphase. (b) M(T) von einer in Argon + 1% Sauerstoff hergestellten Probe (HM21). Die Curietemperatur liegt unterhalb von 450 K.

3.4.1 Temperaturoptimierung

Die im Folgenden diskutierten Proben wurden in einer reinen Sauerstoffatmosphäre bei einem Druck von $6,6 \times 10^{-4}$ mbar hergestellt. Abbildung 3.14(a) zeigt die Sättigungsmagnetisierung aufgetragen gegenüber der Wachstumstemperatur. Die roten Punkte entsprechen den Sättigungsmagnetisierungen bei 25 K, die schwarzen denen bei 300 K. Man erkennt einen klaren Trend: Eine niedrige Wachstumstemperatur T_W von 450°C liefert eine geringe Sättigungsmagnetisierung von etwa $0,3 \,\mu_B/f.u.$. Mit zunehmender Wachstumstemperatur nimmt auch die Sättigungsmagnetisierung zu, bis sie bei 700°C ihr Maximum von etwa $0,8 \,\mu_B/f.u.$ erreicht. Bei noch höheren Temperaturen nimmt die Sättigungsmagnetisierung rapide ab und liegt bei 900°C bereits unter $0,4 \,\mu_B/f.u.$. Abbildung 3.14(b) zeigt die Hysteresekurven für Wachstumstemperaturen von 450°C, 700°C und 900°C. Man erkennt, dass eine Sättigung erst bei sehr hohen Feldern erreicht wird. Auf die Form der Hysteresekurven im Bereich kleiner Felder wird in Kapitel 5 eingegangen.

Neben den magnetischen Eigenschaften sind auch die strukturellen Eigenschaften wichtig. Abbildung 3.15(a) zeigt die Halbwertsbreite (FWHM) der Rockingkurve um den Sr₂CrReO₆ 004-Reflex. Es ist zu erkennen, dass sie in einem 200 K breiten Temperaturintervall (550°C $< T_w < 750°$ C) unterhalb von 0,06° liegt und damit von einer hohen kristallinen Qualität zeugt. Die sehr hohe Halbwertsbreite der bei 650°C hergestellten Probe (grauer Punkt) ist in der schlechten Qualität des für diesen Film verwendeten Substrates begründet.


Abbildung 3.14: (a) Sättigungsmagnetisierung gegenüber Wachstumstemperatur T_W . (b) Hysteresekurven von Proben, die bei verschiedenen Temperaturen T_W gewachsen wurden.



Abbildung 3.15: Strukturelle Eigenschaften gegenüber Wachstumstemperatur T_W . (a) Halbwertsbreite (FWHM) gegenüber T_W . (b) Gitterkonstante in Wachstumsrichtung gegenüber T_W .

Mittels der Bragg-Bedingung (Gl. 3.2) und der Nelson-Riley-Methode (Gl. 3.6) lassen sich aus den Positionen der Filmreflexe die Gitterkonstanten in Wachstumsrichtung bestimmen. Sie sind in Abbildung 3.15(b) dargestellt. Die blaue Linie gibt den Wert für das Volumenmaterial Sr_2CrReO_6 an. Man erkennt, dass sämtliche Filme eine größere *c*-Achse besitzen. Je höher die Temperatur bei der Herstellung, desto geringer ist die Verzerrung in Wachstumsrichtung. Der Fehlerbalken ist hauptsächlich durch die Auslesegenauigkeit der 2 θ -Position der Filmreflexe bedingt.

Es lässt sich also festhalten, dass Sr_2CrReO_6 bei einem Druck von 6.6×10^{-4} mbar in O₂-Amosphäre in einem großen Temperaturbereich hergestellt werden kann. Die Wachstumstemperatur, bei der die besten strukturellen und magnetischen Eigenschaften erreicht werden, liegt bei 700°C.

3.4.2 Druckoptimierung

Die im Folgenden diskutierte Druckoptimierung wurde in Sauerstoffatmosphäre bei einer Temperatur von 550°C durchgeführt. Dass die Temperatur etwas niedriger ist als die optimale Wachstumstemperatur liegt an der zum Zeitpunkt der Druckoptimierung noch nicht genau bekannten optimalen Temperatur. Dies hat aber keinen nennenswerten Einfluss auf den optimalen Druck. Bei höheren Sauerstoffdrücken als 6.6×10^{-4} mbar (grau hinterlegter Bereich in Abb. 3.16) wurden bei der Röntgenuntersuchung Fremdphasen festgestellt. Sie könnten auf eine CrRe-Legierung zurückzuführen sein. Der große Wert der Sättigungsmagnetisierung für hohe Drücke ergibt sich also möglicherweise aus einer Überlagerung des Signals von Sr₂CrReO₆ und dem der Fremdphase. Somit muss der Druckbereich oberhalb von 6.6×10^{-4} mbar ausgeschlossen werden. Die Halbwertsbreite (FWHM) liegt bei allen hier verwendeten Drücken unterhalb von 0,06°, was die hohe kristalline Qualität der Filme bestätigt (Abb. 3.16(b)). Abbildung 3.16(c) zeigt, dass sich die c-Achse nur relativ schwach mit dem Druck ändert. Um eine untere Grenze für den Druckbereich zu finden, wurde auch eine Probe bei einem niedrigeren Druck hergestellt. Man sieht, dass die Sättigungsmagnetisierung bei einem Druck von 0.6×10^{-3} mbar leicht abnimmt. Deutlich signifikanter ist allerdings die bei der Herstellung beobachtete Abnahme der Anzahl der RHEED-Oszillationen.

Somit ist also der Druck, bei dem die besten Probeneigenschaften erzielt wurden, 6.6×10^{-4} mbar.



(a) Sättigungsmagnetisierung gegenüber Druck.



Reflexes gegenüber Druck.

(c) *c*-Achse gegenüber Druck.

Abbildung 3.16: Einfluss des Drucks auf strukturelle und magnetische Eigenschaften.

3.4.3 Strukturelle und magnetische Eigenschaften bei optimierten Wachstumsparametern

Aus den vorherigen Abschnitten ergeben sich optimale Probeneigenschaften für folgende Wachstumsparameter: Wachstumstemperatur 700°C, O₂-Atmosphäre und einem Druck von 6.6×10^{-4} mbar. Die mit diesen Parametern hergestellten Proben sind HM29, HM45, HM46 und HM47. Sie unterscheiden sich lediglich leicht in der verwendeten Energiedichte $(1.5 - 2 \text{ J/cm}^2)$, besitzen aber sehr ähnliche Eigenschaften. Im Folgenden werden die strukturellen und magnetischen Eigenschaften dieser Proben diskutiert.

Strukturelle Eigenschaften

Am Beispiel von Probe HM29 soll der erste Teil der strukturellen Eigenschaften analysiert werden. Abbildung 3.17(a) zeigt einen ω -2 θ -Scan. Es sind ausschließlich die erwarteten Reflexe des Substrates SrTiO₃ und die zugehörigen Filmreflexe zu erkennen, der Film ist also im Rahmen der Empfindlichkeit der Röntgenmessung phasenrein. Das Inset zeigt eine Vergrößerung des SrTiO₃ 002- und des zugehörigen Sr₂CrReO₆ 004-Peaks. Der Filmreflex ist zu kleineren 2θ -Winkeln verschoben, was nach der Bragg-Gleichung (3.2) eine gegenüber dem Substrat größere c-Gitterkonstante bedeutet. Links neben dem Filmreflex sind noch zwei weitere kleine Reflexe zu erkennen, sogenannte Laueoszillationen. Sie entstehen wegen der endlichen Ausdehnung des Films. Dies entspricht der Beugung an einem N-fach Spalt, wobei sich die Intensität aus der Faltung der Spaltfuntion (bestimmt durch die Schichtdicke) und der Gitterfunktion (bestimmt durch den Kristall) ergibt [35]. Laueoszillationen kennzeichnen eine hohe kristalline Qualität und die kohärente Verspannung des Films. Aus den 2θ -Positionen der Filmreflexe lässt sich mit der Nelson-Riley-Methode, wie in Abschnitt 3.2.2 beschrieben, die Gitterkonstante in Wachstumsrichtung zu 7,903 Å bestimmen. Das entspricht einer relativen Abweichung vom Wert des Volumenmaterials [3] von $\left(\frac{\Delta c}{c}\right) = \frac{c_{\text{Film}} - c_{\text{Vol}}}{c_{\text{Vol}}} = 1,15\%.$

Die Rockingkurve des Sr_2CrReO_6 004-Reflexes in Abbildung 3.17(b) zeigt die hohe kristalline Qualität des Films mit einer Halbwertsbreite (FWHM) von nur 0,05°. Die 90°-Periode des ϕ -Scans in Abb. 3.17(c) spiegelt die kubische in-plane Symmetrie der untersuchten Kristallstrukturen wider. Sie ist sowohl im Substrat SrTiO₃ (kubisch) als auch im Film Sr_2CrReO_6 (tetragonal) zu erkennen.

Die Reciprocal Space Mappings sollen am Beispiel von Probe HM46 diskutiert werden. In Abbildung 3.18(a) wird das Reciprocal Space Mapping des symmetrischen SrTiO₃ 002- und des Sr₂CrReO₆ 004-Reflexes gezeigt. Die erwartete Position des relaxierten Sr₂CrReO₆-Films (Gitterkonstanten des Volumenmaterials nach Kato *et al.* [3]) ist durch die gestrichelte orange Linie markiert. Es ist zu erkennen, dass die beiden Reflexe direkt untereinander liegen. Der Film ist also nicht verkippt aufgewachsen. Aus der Peakposition des Filmreflexes lässt sich nach Gleichung (3.7) die Gitterkonstante in Wachstumsrichtung zu 7,916 Å berechnen, was dem aus dem ω -2 θ -Scan berechneten Wert von 7,922 Å sehr ähnlich ist. Die geringe Abweichung kann in der deutlich höheren Winkelauflösung



(a) ω -2 θ -Scan von Sr₂CrReO₆ auf SrTiO₃.



Abbildung 3.17: Strukturelle Eigenschaften des bei optimalen Bedingungen hergestellten Sr_2CrReO_6 -Films auf SrTiO₃ (Probe HM29).



Abbildung 3.18: Reciprocal Space Mappings eines Sr₂CrReO₆ Films auf SrTiO₃ (Probe HM46). (a) Mapping um den symmetrischen Sr₂CrReO₆ 004-Reflex.
(b) Mapping um den asymmetrischen Sr₂CrReO₆ 116-Reflex.

des ω -2 θ -Scans und der Korrektur der systematischen Fehler mittels der Nelson-Riley-Methode begründet sein.

Abbildung 3.18(b) zeigt das Reciprocal Space Mapping des asymmetrischen 103-Substratreflexes und des zugehörigen 116-Filmreflexes. Die für eine Relaxation erwartete und die tatsächliche Position des Filmreflexes sind farblich markiert. Es ist deutlich zu sehen, dass der Film nicht relaxiert, sondern pseudomorph aufgewachsen ist. Er hat die inplane Gitterkonstante des Substrates übernommen ($a_{\text{Sr}_2\text{CrReO}_6,\text{T}} = \sqrt{2} \cdot a_{\text{SrTiO}_6} = 5,5225 \text{ Å}$). Aus diesem Wert kann eine kompressive in-plane Verspannung von $\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\text{strain}} = \frac{a_{\text{Film}} - a_{\text{Vol}}}{a_{\text{Vol}}} = 0,0738\%$ in Bezug auf das Volumen-Material [3] bestimmt werden.

Magnetische Eigenschaften

Nach den strukturellen werden nun die magnetischen Eigenschaften der Proben, die mit optimierten Parametern hergestellt wurden, diskutiert. Abbildung 3.19(a) zeigt die Hysteresekurve von Probe HM29 bei 25 K und bei 300 K, wobei das Feld in der Filmebene entlang [100] orientiert war. Der Sättigungswert der Magnetisierung beträgt ca. $M_{\rm sat} = 0.8 \,\mu_{\rm B}/{\rm f.u.}$ (25 K) bzw. $M_{\rm sat} = 0.65 \,\mu_{\rm B}/{\rm f.u.}$ (300 K), was dem theoretisch erwarteten von $1 \,\mu_{\rm B}/{\rm f.u.}$ (bzw. $1.3 \,\mu_{\rm B}/{\rm f.u.}$ mit Spin-Bahn-Kopplung) nahe kommt. Das Koerzitivfeld erreicht bei 25 K einen Wert von $\mu_0 H_c = 1.1 \,{\rm T}$, bei 300 K nur $\mu_0 H_c = 0.26 \,{\rm T}$. Die Abnahme der Sättigungsmagnetisierung mit zunehmender Temperatur erklärt sich aus der zunehmenden thermischen Energie, die die Unordnung der magnetischen Momente erhöht. Außerdem können Spinwellen angeregt werden. Für weitere Details zur Hysteresekurve sei auf Kapitel 5 verwiesen.

Neben der Feldabhängigkeit ist auch die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung von Interesse. Abbildung 3.19(b) zeigt den Verlauf der Magnetisierung mit zunehmender Temperatur. Die Messung wurde bei einem konstanten äußeren Feld von 1 T durchgeführt.



Abbildung 3.19: Magnetisches Moment in Abhängigkeit von Magnetfeld (a) und Temperatur (b) der Probe HM29.

Eigentlich soll der Verlauf der remanenten Magnetisierung bestimmt werden, wobei ein plötzlicher Abfall den ferromagnetischen Übergang kennzeichnen würde. Aufgrund der starken Änderung des Koerzitivfeldes der Hysterese mit zunehmender Temperatur wurde ein Messfeld von 1 T gewählt. Das minimiert die Effekte der schmaler werdenden Hysteresekurve.

Das auffälligste Merkmal in Abb. 3.19(b) ist der Peak bei 44 K, der einen antiferromagnetischen Übergang kennzeichnet. Wie in Abschnitt 3.1.3 zu sehen ist, tritt dieser Peak auch bei der Messung eines Substrates ohne Film auf. Er ist also eine Eigenschaft des Substrates und nicht des Films. Unterhalb von etwa 20 K steigt die Magnetisierung stark an. Das liegt an dem ab dieser Temperatur stark zunehmenden Einfluss der paramagnetischen Verunreinigungen des Substrates. Die Magnetisierung nimmt von 25 K bis 390 K um etwa einen Faktor 2 ab. Nachdem in Abb. 3.19(b) keine plötzliche Abnahme der Magnetisierung zu erkennen ist, liegt die Curietemperatur der ferromagnetischen Ordnung oberhalb von 390 K. Messungen bei höheren Temperaturen müssen mit einem Hochtemperatureinsatz durchgeführt werden. Aufgrund des kleinen Signals der Proben und des erhöhten Rauschens, das mit der Verwendung des Einsatzes verbunden ist, waren diese Messungen nicht möglich.

Probenoberfläche

Zu einer weiteren Charakterisierung der Proben wurden Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop (SEM⁷) durchgeführt. Abbildung 3.20 zeigt Bilder der Proben HM29 (a) und HM36 (b). Es wurde dieselbe Vergrößerung verwendet. Die bei beiden Proben auf



Abbildung 3.20: SEM Aufnahmen der Probenoberfläche. (a) Probe HM29. (b) Probe HM36.

der Oberfläche zu erkennbaren Strukturen sind konsistent mit dem aufgrund des RHEED-Musters bestimmten Stranski-Krastanov-Wachstumsmodus (siehe Abschnitt 3.1.4).

Probe HM36 wurde bei einer niedrigeren Temperatur und einem höheren Druck als die optimierten Werte hergestellt. Man erkennt elongierte Strukturen auf der Oberfläche. Das bedeutet in der Ebene existiert eine präferentielle Wachstumsrichtung entlang [100] und [010]. Die größeren Strukturen haben eine Länge von etwa $0,7-1 \,\mu$ m und eine Breite von 70 – 100 nm.

Bei der mit den optimierten Wachstumsparametern hergestellten Probe HM29 sind einzelne Rechtecke auf der Oberfläche zu erkennen. Die Abmessungen sind aber deutlich kleiner. Sie betragen etwa 30 - 150 nm.

Die Höhe der Strukturen konnte wegen des beschädigten Rasterkraftmikroskops nicht bestimmt werden.

Es lässt sich festhalten, dass die Optimierung des Wachstums zu einer deutlichen Reduktion der Strukturen auf der Oberfläche der Probe geführt hat.

⁷eng. Scanning Electron Microscope

Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahme

Abbildung 3.21(a) zeigt eine HR-TEM⁸-Aufnahme von Probe HM46, auf der die Grenzfläche zwischen SrTiO₃-Substrat und Sr₂CrReO₆-Film zu sehen ist. Der Film ist git-



Abbildung 3.21: (a) HR-TEM Aufnahme der Probe HM46. Grenzfläche von Substrat und Film sind zu sehen. (b) Diffraktionsmuster von Sr₂CrReO₆ entlang der [110]-Achse. Die (-111) Überstrukturreflexe sind zu erkennen. Die Aufnahmen wurden an der Universität Bonn von Wentao Yu gemacht.

terangepasst auf das Substrat aufgewachsen und es sind keine Defekte erkennbar. Das verdeutlicht die hohe Qualität der Sr_2CrReO_6 -Filme.

Die Präparation der Probe in Richtung der [110]-Achse ermöglicht den Nachweis einer eventuellen Überstruktur aufgrund der abwechselnden Cr- und Re-Ebenen des Films. Abbildung 3.21(b) zeigt das Diffraktionsmuster von Sr_2CrReO_6 entlang dieser Achse. Die Überstrukturreflexe der (-111)-Serie sind deutlich zu erkennen. Es ist also eine Ordnung der Cr- und Re-Ionen vorhanden. Außerdem wurde mittels EDX⁹ das Verhältnis der Atome zu 54,63% (Sr), 23,73% (Re) und 21,63% (Cr) mit einem Fehlerbalken von 3% bestimmt. Das entspricht der Stöchiometrie von Sr_2CrReO_6 .

⁸engl. High Resolution-Transmission Electron Microscopy

⁹engl. Energy-Dispersive X-Ray

3.4.4 Antisite-Defekte

Wie in Abschnitt 2.3 diskutiert, besitzt der ideal geordnete Doppelperowskit Sr_2CrReO_6 eine Überstruktur, die aus abwechselnden Cr- und Re-Ebenen besteht (Abb. 2.2). Diese Periodizität sollte bei einer Röntgenmessung in der [101]-Richtung des Films erkennbar sein. Wie ebenfalls vorher erwähnt wird diese Periodizität in realen Doppelperowskiten meist nicht strikt erreicht, einzelne Cr- und Re-Ionen sind vertauscht (Antisite-Defekte). Der 101-Filmreflex ist ein Überstrukturpeak, der erst ab einem gewissen Grad an Ordnung messbar ist [16]. Im Gegensatz dazu ist der 404-Filmreflex unabhängig vom Grad der Antisite-Defekte und erscheint auch bei einer völligen Unordnung. Mit dem Simulationsprogramm PowderCell wurde das Röntgenspektrum von Sr_2CrReO_6 für verschiedene Grade an Unordnung im Cr-Re-Übergitter berechnet. Aus dem gemessenen Intensitätsverhältnis des Überstrukturpeaks I(101) und des 404-Reflexes I(404) lässt sich der Grad der Antisite Defekte berechnen (Abb. 3.22). Bei manchen Doppelperowskiten ist der



Abbildung 3.22: Simulation des Intensiätsverhältnisses des 101- und 404-Filmreflexes zur Bestimmung des Grades an Antisite-Defekten.

Grad an Antisite-Defekte so hoch, dass der 101-Reflex nicht zu erkennen ist (siehe z.B. Sr_2CrWO_6 [16]). Abbildung 3.23(a) zeigt den 101- und den 404-Filmreflex von Sr_2CrReO_6 für Probe HM29. Der Überstrukturpeak ist deutlich zu erkennen. Das Verhältnis der integrierten Intensitäten beider Reflexe liefert einen Wert von 0,23, aus dem sich aus Abb. 3.22 der Grad an Antisite-Defekten zu 25% ablesen lässt. Die nach Gleichung (2.3) zu erwartende Sättigungsmagnetisierung beträgt $M_{sat} = 0.65 \,\mu_B/f.u.$ Das kommt dem gemessenen Werte von $M_{sat} = 0.8 \,\mu_B/f.u.$ nahe.

Bei Sr₂CrReO₆ hängt der Grad der Antisite-Defekte von den Wachstumsparametern ab. Dazu wurden die Proben, die bei einer Temperatur von 450°C und 900°C hergestellt wurden, untersucht (Abb. 3.23). Um den Überstrukturpeak vom Untergrund unterscheiden zu können, wurde bei den Messungen eine lange Integrationszeit gewählt. Probe HM35 wurde 250 K unterhalb der optimalen Wachstumstemperatur hergestellt, Probe HM25 200 K oberhalb. Man erkennt deutlich das im Vergleich zu Probe HM29 geringere Verhältnis der Intensitäten I(101)/I(404). Der Grad der Antisite-Defekte hat sich bei beiden Proben auf etwa 38% erhöht.



Abbildung 3.23: Röntgenmessung des Überstrukturpeaks 101 und des 404-Reflexes für verschiedene Proben.

Kapitel 4

Magnetotransport

Magnetotransportmessungen ermöglichen die Bestimmung vieler elektrischer und magnetischer Eigenschaften eines Ferromagneten. Während die Probe von einem externen Magnetfeld durchsetzt wird, fließt über einen geometrisch genau festgelegten Bereich der Probe (Hallbrücke) ein Strom. Gemessen werden Längs- und Querspannung in Abhängigkeit von Feld und Temperatur. Es können z.B. die Art des Materials (Halbleiter oder Metall) oder das Widerstandsverhalten mit veränderlichem Feld bestimmt werden. Außerdem ist es möglich, durch verschiedene Orientierungen des externen Feldes bezüglich der Hallbrücke, magnetische Anisotropieeigenschaften zu untersuchen.

Der erste Teil dieses Kapitels befasst sich mit den verschiedenen magnetoresistiven Effekten. Anschließend wird auf die Vorbereitung der Proben und den Messaufbau eingegangen. Die Analyse der Messdaten und temperaturabhängige Messungen bei fester Orientierung des externen Feldes bilden die beiden letzten Abschnitte dieses Kapitels.

4.1 Magnetoresistive Effekte – Theorie

Die hier relevanten magnetoresistiven Effekte sind der anisotrope Magnetwiderstand (AMR), der normale Hall-Effekt (OHE¹), der anomale Hall-Effekt (AHE) und der planare Hall-Effekt (PHE).

Ausgangspunkt ist das Ohmsche Gesetz $\mathbf{E} = \rho \cdot \mathbf{J}$ für das elektrische Feld \mathbf{E} im Inneren eines Leiters. ρ beschreibt den Widerstandstensor und \mathbf{J} die Stromdichte. Betrachtet man ein eindomäniges, polykristallines System, in dem die Magnetisierung in z-Richtung gesättigt ist, findet man aus Symmetriebetrachtungen, dass solch ein Medium durch folgenden Widerstandstensor beschrieben werden kann [49, 50]:

$$\rho = \begin{pmatrix} \rho_{\perp s} & -\rho_{Hs} & 0\\ \rho_{Hs} & \rho_{\perp s} & 0\\ 0 & 0 & \rho_{\parallel s} \end{pmatrix}$$
(4.1)

Dabei können die Koeffizienten von dem äußeren Feld H abhängen. Die zu diesem Wi-

¹engl. Ordinary Hall Effect

derstandstensor gehörende Gleichung für das elektrische Feld lautet [49]:

$$\mathbf{E} = \rho_{\perp s} \mathbf{J} + (\rho_{\parallel s} - \rho_{\perp s}) \mathbf{m}_{\mathbf{s}} (\mathbf{m}_{\mathbf{s}} \cdot \mathbf{J}) + \rho_{Hs} (\mathbf{m}_{\mathbf{s}} \times \mathbf{J})$$
(4.2)

Dabei ist $\mathbf{m}_{\mathbf{s}}$ der Einheitsvektor in Richtung der Magnetisierung, \mathbf{J} die Stromdichte, $\rho_{\perp s}$ und $\rho_{\parallel s}$ die Widerstände für $\mathbf{J} \perp \mathbf{m}_{\mathbf{s}}$ und $\mathbf{J} \parallel \mathbf{m}_{\mathbf{s}}$. ρ_{Hs} ist der Hall-Koeffizient. Gleichung (4.2) beschreibt das elektrische Feld in Abhängigkeit der Magnetisierung $\mathbf{m}_{\mathbf{s}}$. Das externe Feld wird im Allgemeinen vernachlässigt, da in Ferromagneten üblicherweise die Effekte der Magnetisierung dominieren. Um das analoge Verhalten von Feld und Magnetisierung zu verdeutlichen, wurde in den drei folgenden Gleichungen das externe Feld explizit ausgeschrieben [50]:

$$\mathbf{E} = \underbrace{\rho_{\perp s} \mathbf{J} + \rho_s \mathbf{H}(\mathbf{H} \cdot \mathbf{J})}_{\text{longitudinaler}} + \underbrace{(\rho_{\parallel s} - \rho_{\perp s}) \mathbf{m}_s(\mathbf{m}_s \cdot \mathbf{J})}_{\text{AMR einschließlich}} + \underbrace{(\mathbf{R}_0 \mathbf{H} + \mathbf{R}_s 4\pi \mathbf{M}) \times \mathbf{J}}_{\text{normaler und anomaler}}$$
(4.3)
Magnetwiderstand

H und **M** sind Vektoren des äußeren Feldes und der Magnetisierung, die im Allgemeinen nicht in dieselbe Richtung zeigen. ρ_s ist der normale Widerstandskoeffizient, R_0 der normale Hallkoeffizient und R_s der anomale Hallkoeffizient. In dieser Gleichung entsprechen die Terme der Reihe nach dem longitudinalen Magnetwiderstand, dem anisotropen Magnetwiderstand (AMR) inklusive dem planaren Hall-Effekt, dem normalen und dem anomalen Hall-Effekt.

Bei einer üblichen Hall-Messung werden Längs- und Querspannung gemessen. Gehen wir von der in Abbildung 4.1 dargestellten Situation aus.



Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Hall-Geometrie.

Der Strom **J** soll entlang der x-Achse fließen (J_x) und die Abgriffe befinden sich in der xy-Ebene. Gleichung (4.3) kann in die zwei experimentell zugänglichen Feldkomponenten entlang der Stromrichtung (E_x) und orthogonal dazu (E_y) zerlegt werden. Mit $\rho_{xx} = E_x/J_x$ und der Definition $\rho_{xy} := E_y/J_x$ ergeben sich folgende zwei Gleichungen: Für den Längswiderstand (parallel zur Stromrichtung) gilt:

$$\rho_{xx} = \rho_{\perp s} + \rho_s \cdot H_x^2 + (\rho_{\parallel s} - \rho_{\perp s}) \cdot m_{sx}^2, \tag{4.4}$$

und für den Querwiderstand in y-Richtung (orthogonal zur Stromrichtung) erhält man:

$$\rho_{xy} = \underbrace{(\rho_{\parallel s} - \rho_{\perp s})m_{sy} \cdot m_{sx}}_{\text{PHE}} + \underbrace{(R_0 H_z}_{\text{OHE}} + \underbrace{R_s 4\pi m_z}_{\text{AHE}})$$
(4.5)

Die Indizes xyz kennzeichnen dabei die Komponente einer Größe, die in die jeweilige Raumrichtung xyz zeigt. Die einzelnen Terme sollen im Folgenden diskutiert werden.

4.1.1 Anisotroper Magnetwiderstand (AMR)

Bei einem endlichen anisotropen Magnetwiderstand sind die Diagonalelemente des Widerstandstensors $\rho_{\perp s}$ und $\rho_{\parallel s}$ in Gleichung (4.1) verschieden, was bedeutet, dass der Widerstand von der relativen Orientierung zwischen **M** und **J** abhängt. Der AMR wird immer in Stromrichtung gemessen. Er zeigt nach Gleichung (4.4) (unter Vernachlässigung des Feldanteils) folgende Winkelabhängigkeit:

$$\rho_{xx}^{\text{AMR}} = \rho_{\perp s} + (\rho_{\parallel s} - \rho_{\perp s}) \cdot \cos^2 \Theta \tag{4.6}$$

 Θ ist hierbei der Winkel zwischen **M** und **J**. Der Betrag des AMR ist also abhängig von der Differenz der Sättigungswerte der Widerstände im longitudinalen ($\rho_{\parallel s}$) und transversalen ($\rho_{\perp s}$) Feld.

4.1.2 Planarer Hall-Effekt (PHE)

Ein Anteil des Querwiderstands ist der planare Hall-Effekt (siehe Gleichung (4.5)). Er ist eine Ausprägung des AMRs und verhält sich, im Gegensatz zu dem OHE und AHE, symmetrisch gegenüber einer Feldumkehr. Die Benennung "Hall-Effekt" ist also unglücklich gewählt. Er wird deshalb auch "pseudo Hall-Effekt" (PHE) genannt [51]. Geht man davon aus, dass sich die Magnetisierung in der Filmebene bewegen kann, wird der PHE oft folgendermaßen geschrieben:

$$\rho_{xy}^{\text{PHE}} = (\rho_{\parallel s} - \rho_{\perp s}) \sin \Theta \cos \Theta \tag{4.7}$$

Auch hier ist Θ der Winkel zwischen **M** und **J**. Der PHE verschwindet also für Winkel von 0° und 90° und erreicht sein Maximum bei 45°.

4.1.3 Der normale Hall-Effekt (OHE)

Fließt ein Strom in einem Gebiet mit einem Magnetfeld senkrecht zur Stromrichtung, so tritt eine transversale Spannung auf. Dies wird als Hall-Effekt bezeichnet. Ursache ist die auf in einem Magnetfeld bewegte Ladungen wirkende Lorentzkraft [52]. Abbildung 4.1 zeigt die Situation. Ein entlang der x-Achse angelegtes elektrisches Feld E_x erzeugt einen Strom J_x . Senkrecht dazu in z-Richtung liegt ein statisches Magnetfeld H_z an. Die Bewegungsgleichung für solch einen Fall lautet:

$$m\frac{\mathrm{d}^{2}\mathbf{r}}{\mathrm{d}t^{2}} + \frac{m}{\tau} \cdot \frac{\mathrm{d}\mathbf{r}}{\mathrm{d}t} = +q(\mathbf{E} + (\mathbf{v} \times \mathbf{B})), \qquad (4.8)$$

mit der als isotrop angenommenen Elektronenmasse m, der phänomenologischen Streuzeit τ , der Driftgeschwindigkeit v und der Ladung q = -e für Elektronen- sowie q = +e für Löcherleitung.

Im stationären Zustand ergibt sich:

$$\frac{m}{\tau} \cdot \mathbf{v} = +q(\mathbf{E} + (\mathbf{v} \times \mathbf{B})) \tag{4.9}$$

Setzt man $\mathbf{B} \parallel \mathbf{e}_{\mathbf{z}} \ (B_z = B_{\perp})$, so erhält man mit $J_x = \frac{nq^2\tau E_x}{m}$ für das elektrische Transversalfeld E_y , das die Lorentzkraft kompensiert [52]:

$$E_y = \frac{1}{qn} J_x B_z \tag{4.10}$$

Der spezifische Hallwiderstand ist damit definiert als

$$\rho_{\text{Hall}} := \frac{E_y}{J_x} = \frac{1}{qn} B_z = R_0 \cdot B_z \quad \text{mit} \quad R_0 = \frac{1}{qn},$$
(4.11)

wobei R_0 der normale Hallkoeffizient ist. Mittels des normalen Hall-Effekts kann also die Ladungsträgerdichte n und die Art der Ladungsträger q eines Materials bestimmt werden.

Der spezifische Hallwiderstand kann mit den Abmessungen der Hallbrücke (Länge l, Breite b und Dicke d), dem angelegten Strom I_x und der gemessenen Hallspannung U_y berechnet werden zu:

$$\rho_{\text{Hall}} := \frac{E_y}{J_x} = \frac{U_y}{I_x} \cdot \frac{d \cdot b}{l} \tag{4.12}$$

Aus dieser Definition ist zu erkennen, dass der Hallwiderstand ρ_{Hall} je nach Vorzeichen der Hallspannung U_y sowohl positiv als auch negativ sein kann. Ein negativer Hallwiderstand ist also kein physikalischer Widerspruch, sondern spiegelt lediglich das Verhalten der Hallspannung wider.

Im Widerstandstensor ist der normale Hall-Effekt in den Außerdiagonalelementen ρ_{Hs} enthalten (siehe Gleichung (4.1)).

4.1.4 Der anomale Hall-Effekt (AHE)

Der zweite Anteil der Außerdiagonalelemente ρ_{H_s} ist der anomale Hall-Effekt. Phänomenologisch kann der spezifische Hall-Widerstand für ferromagnetische Materialien folgendermaßen beschrieben werden [53]:

$$\rho_{\text{Hall}}(B) := \rho_{\text{normal}} + \rho_{\text{anomal}} = R_0 B_z + R_s M_z(B) \tag{4.13}$$

Dabei ist der erste Term der normale Hall-Widerstand, hervorgerufen durch die zur Filmoberfläche orthogonale Komponente der magnetischen Induktion B_z , wie er im vorigen Abschnitt besprochen wurde. Der zweite Term ist proportional dem anomalen Hallkoeffizienten R_s und der Magnetisierungskomponente senkrecht zur Filmoberfläche $M_z(B)$, was die starke Temperatur- und Feldabhängigkeit des Hall-Effekts in Ferromagneten erklärt. Im Gegensatz zum normalen Hallkoeffizienten R_0 ist R_s ebenfalls stark temperaturabhängig. Im Hochfeldbereich ist die Magnetisierung gesättigt und eine Änderung des Hallwiderstandes beruht auf dem normalen Hall-Effekt oder ρ_{xx}^n (siehe Gleichung (4.14)). Durch eine Rückextrapolation des normalen Hall-Effekts auf das Nullfeld kann der anomale Hall-Effekt extrahiert werden. Normaler und anomaler Hall-Effekt können gleiches oder entgegengesetztes Vorzeichen haben.

Ursache des anomalen Hall-Effekts ist die Spin-Bahn-Kopplung [54], die eine asymmetrische Streuung der Ladungsträger verursacht. Es existieren drei Modelle mit unterschiedlicher Phänomenologie:

- **Skew-Scattering**, $R_s \propto \rho_{xx}$: Das Skew-Scattering ist ein klassischer Effekt, bei dem die Spin-Bahn-Kopplung ein asymmetrisches Streupotenzial verursacht. Das beeinflusst gleichermaßen den Längs- wie den Querwiderstand. Somit erwartet man, dass der anomale Hallanteil linear mit dem Längswiderstand skaliert [55]. Außerdem ist er proportional zur Spinpolarisation der Ladungsträger, die in Bandferromagneten wiederum proportional der Magnetisierung ist [56].
- Side-Jump-Scattering, $R_s \propto \rho_{xx}^2$: Das Side-Jump-Scattering ist ein quantenmechanischer Prozess. Da bei einem elastischen Streuprozess die Energie erhalten bleiben muss, sich aber die potentielle Energie während der Streuung ändert, muss sich auch der Stoßparameter ändern. Deshalb erfährt der gestreute Ladungsträger einen seitlichen Versatz in der Größenordnung von 10^{-10} - 10^{-14} nm. Sehr vereinfacht gesagt ist der gesamte seitliche Versatz sowohl proportional zur Größe der einzelnen Versetzungen als auch zur Häufigkeit [57, 56].
- **Berry-Phase,** $R_s \propto \rho_{xx}^2$: Das dritte Modell geht von einem quantenmechanisch-topologischen Effekt aus. Dabei ändert sich die Phase eines "Bloch"-Elektrons bei seiner Bewegung in einer sich ändernden Magnetisierungsumgebung adiabatisch [58, 59, 60, 56].

Nachdem sich die Streumechanismen gegenseitig nicht ausschließen, sondern auch kombiniert auftreten können, erwartet man folgende Abhängigkeit des anomalen Hallkoeffizienten vom Längswiderstand:

$$R_s \propto a\rho_{xx}^1 + b\rho_{xx}^2 , \qquad (4.14)$$

wobei die Koeffizienten a und b für den Anteil des Skew-Scattering und für den des Side-Jump-Scattering bzw. der Berry-Phase stehen. Wichtig ist außerdem, dass die Abhängigkeiten zwischen anomalem Hallkoeffizienten und Längswiderstand nur gelten, wenn beide Effekte auf demselben Streuprozess beruhen. Ist der Längswiderstand größtenteils auf Streuung an Domänen, Korngrenzen oder Elektron-Phononstreuung zurückzuführen, erwartet man kein Skalierungsverhalten wie in Gleichung 4.14 gezeigt [56].

Es lässt sich festhalten, dass die Messung des anomalen Hall-Effekts die Bestimmung einer weiteren Komponente der Magnetisierung, nämlich der, orthogonal zur Filmoberfläche (M_z) , ermöglicht.

4.1.5 Kristalline Anisotropie

Bei den bisherigen Betrachtungen war die Orientierung von **M** bezüglich **J** entscheidend, während die Orientierung zu den Kristallachsen vernachlässigt wurde. In polykristallinen oder amorphen Systemen ist das nachzuvollziehen. Bei den hier untersuchten einkristallinen Sr₂CrReO₆-Filmen muss für eine detaillierte quantitative Analyse die reduzierte Symmetrie aufgrund der Kristallachsen berücksichtigt werden [61]. Dieser neue Ansatz wurde von Limmer *et al.* [62] für (Ga,Mn)As detailliert ausgearbeitet. Dabei wird der Widerstandstensor ρ in Potenzen von m_i entwickelt, wobei m_i die Richtungskosinusse von **M** sind. Das zentrale Ergebnis ist, dass der in Gleichungen (4.4) und (4.5) gleiche Vorfaktor ($\rho_{\parallel s} - \rho_{\perp s}$) in Längs- und Querwiderstand bei einer Berücksichtigung der Kristallsymmetrie aufspaltet. Weitere Korrekturterme ergeben sich für ein Einbeziehen der tetragonalen Kristallsymmetrie (siehe [63]). Nachdem die Korrekturen klein sind und in dieser Arbeit keine quantitativen Analysen durchgeführt werden, sondern viel mehr ein qualitatives Verständnis der Anisotropie von Sr₂CrReO₆-Filmen erzielt werden soll, sei hier auf eine weitergehende Diskussion verzichtet. Eine detaillierte Herleitung der Ergebnisse kann in [62] und [63] gefunden werden.

4.2 Vorbereitung der Proben für Magnetotransportmessungen

Vor den eigentlichen Magnetotransportmessungen muss die Probe vorbereitet werden. Dazu wird zuerst mittels optischer Lithographie der Film strukturiert, also eine Hallbrücke mit Abgriffen erzeugt. Die Abgriffe werden anschließend kontaktiert und mit Messgeräten verbunden. Die Lithographie läuft in mehreren Schritten ab: Nach dem Reinigen der Probe wird eine dünne Schicht $(1 - 2 \,\mu\text{m})$ Photolack (AZ 5214E) auf die Filmseite aufgebracht. Anschließend wird er bei 107°C 70 s ausgehärtet. Der anschließende Belichtungsprozess ist in Abb. 4.2 schematisch dargestellt.



Abbildung 4.2: Strahlengang des Lithographieprozesses [56].

Als Lichtquelle dient eine UV-Quecksilberhochdruckdampflampe ($\lambda = 400 \text{ nm}$). Die Intensität wird durch eine Blende geregelt. Der durch eine Linse parallelisierte Lichtstrahl trifft auf die Maske mit der zu erzeugenden Struktur. Über ein Linsensystem (Mikroskop) wird das Abbild der Maske verkleinert auf die Filmoberfläche geworfen. Der verwendete Photolack ist ein Positivlack, das heißt, die belichteten Regionen werden bei der Entwicklung entfernt. Nach einer Belichtungszeit von 40 s und der Entwicklung mit AZ-Developer (Dauer: 22 s) wird die Qualität der Photolackstruktur mit einem Lichtmikroskop kontrolliert.

Für eine kontaktierbereite Hallbrücke sind zwei Lithographieschritte notwendig:

- Der erste erzeugt Goldpads auf der Filmoberfläche. Sie dienen als widerstandsarme, räumlich genau definierte Abgriffe für Strom und Spannung. In einer Sputterkammer wird eine ca. 60 nm dicke Goldschicht auf die Filmoberfläche aufgebracht. Mit einem Lift-off-Prozess wird der Bereich der Goldschicht um die Abgriffe herum wieder entfernt.
- Der zweite Schritt erzeugt die eigentliche Hallbrücke. Dabei werden mit einem Argon-Ionenstrahlätzer ($E_{Ar} = 500 \text{ eV}$) die Teile des Films weggeätzt, die sich um die Hallbrücke und die Abgriffe befinden (für Details zur Ätzanlage sei auf [64] verwiesen). Der Photolack hat die Aufgabe den Bereich der Brücke und der Abgriffe vor den Ionen zu schützen. Abbildung 4.3(a) zeigt das Ergebnis: Eine Hallbrücke mit Goldkontakten als Abgriffe.

Im Anschluss werden die strukturierte Probe und die sogenannten Bondrahmen auf ein Kupferplättchen geklebt. Mit einem Bonder (5430 Firma F&K Delvotec) wird dann jedes einzelne Goldpad mit einem Kontakt des Bondrahmens verbunden. Das geschieht mit $30 \,\mu$ m dicken Aluminiumdrähten, die durch kurze Ultraschallpulse angeschweißt werden

(Abb. 4.3). Die Kontakte der Bondrahmen sind so groß, dass an ihnen belackte Kupferdrähte mit einem Durchmesser von 0,15 mm angelötet werden können, die dann wiederum am gewünschten Probenstab angelötet werden.



(a) Lichtmikroskopaufnahme von Probe HM29 nach dem zweiten Lithographieschritt: Hallbrücke, Goldpads und Substrat sind zu erkennen.



(b) Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme der fertig gebondeten Probe HM29. Die Hallbrücke wurde graphisch hervorgehoben.



(c) Kopfteil des verwendeten Drehprobenstabes. Rechts ist die auf einem Kupferplättchen montierte Probe zu erkennen.



Die Montage der Probe kann in unterschiedlichen Orientierungen erfolgen: Film $\parallel \mathbf{H}$, Film $\perp \mathbf{H}$, Film 45° \mathbf{H} . Ist eine häufige Umorientierung der Probe gewünscht, kann ein Drehprobenstab (Abb. 4.3(c)) verwendet werden. Dadurch ist eine Winkeländerung zwischen Film und \mathbf{H} präzise und ohne Ausbauen des Probenstabes möglich. Nach der Montage wird der Probenstab in den Kryostaten eingebaut und es kann gemessen werden.

4.3 Messaufbau Magnetotransport

4.3.1 Kryostat

Die Transportmessungen wurden an zwei Kryostaten der Firma Oxford durchgeführt. Sie unterscheiden sich im maximal erreichbaren Feld. Gemessen werden kann in einem Temperaturbereich von $1.4 \text{ K} \leq T \leq 350 \text{ K}$ und bei Feldern von $-8 \text{ T} \leq \mu_0 H \leq +8 \text{ T}$ ("kleiner" Kryostat) bzw. $-14 \text{ T} \leq \mu_0 H \leq +14 \text{ T}$ ("großer" Kryostat). Eine supraleitende Spule, die sich in flüssigem Helium befindet, erzeugt die Felder. Die Temperaturregelung für Temperaturen unterhalb von 150 K läuft in zwei Stufen (Abb. 4.4): Erstens über die Umgebungstemperatur des Probenstabes und zweitens über einen Heizer direkt am Probenstab. Die Umgebungstemperatur wird über die Temperatur der Kammer (VTI)² festgelegt, in der sich der Probenstab befindet. Dabei wird sowohl die Temperatur des VTI geregelt als auch die thermische Ankopplung des Probenstabes über den Druck des Heliumgasstromes im VTI gesteuert. Das geschieht über ein Abpumpen des VTIs bei gleichzeitigem Öffnen eines Nadelventils zum Heliumtank. Bei Temperaturen oberhalb von 150 K wird das Nadelventil geschlossen und die Regelung läuft ausschließlich über den Heizer am Probenstab.



Abbildung 4.4: Vereinfachte schematische Darstellung des verwendeten Transportkryostaten ohne Lambda-Stufe.

²eng. Variable Temperature Insert

Im Allgemeinen werden zwei Typen von Messungen durchgeführt:

- $\rho\left(T\right)$: Bei einem konstanten äußeren Feld wird der Widerstandsverlauf bei einer Temperaturänderung gemessen.
- $\rho\left(H\right)$: Bei einer konstanten Temperatur wird der Widerstandsverlauf bei einer Feldänderung gemessen.

Dabei werden Temperatur und Feld über Labview-Programme gesteuert. Bei der Temperaturmessung ist zu beachten, dass sich der Temperatursensor einige Zentimeter von der Probe entfernt befindet. Es wird also nicht die Temperatur der Hallbrücke, sondern die am Montageort des Sensors aufgezeichnet.

4.3.2 Transportmessung

Alle Messungen wurde mit der Vier-Punkt-Technik durchgeführt (Abb. 4.5). Da über die Spannungsabgriffe kein Stromfluss stattfindet, werden bei dieser Messmethode die Kontaktwiderstände und die Widerstände der Zuleitungen nicht mitgemessen.



Abbildung 4.5: Vierpunktmessung zur Reduzierung der Kontaktwiderstände.

Bei der Kontaktierung wurde darauf geachtet, eine Erdschleife zu vermeiden. Alle mit dem "Low"-Eingang eines Messgerätes verbundenen Kontakte sind geerdet und damit über die Erdung miteinander verbunden. Sie bilden also eine große Induktionsschleife. Befinden sich diese Kontakte an unterschiedlichen Enden der Hallbrücke, so können veränderliche Magnetfelder einen zusätzlichen Stromfluss durch die Brücke induzieren. Das kann sich in erhöhtem Rauschen des Messsignals äußern. Als Stromquelle diente ein Keithley 2400. Bei einem angelegten Strom von bis zu 100 μ A gibt der Hersteller eine Genauigkeit von ± 5 nA an. Die Spannungen wurden mit einem Keithley 2010 oder 2000 gemessen, wobei im Messbereich bis 100 mV die Messgenauigkeit ± 10 nV, im Bereich bis 10 V $\pm 1 \mu$ V beträgt. Die Eingangswiderstände sind mit größer als 10 G Ω angegeben. Da das vier Größenordnungen mehr als der Filmwiderstand ist, ist keine Beeinflussung des Stromflusses durch die Messgeräte zu erwarten.

Bevor eine neue Probe gemessen wird, muss sichergestellt sein, dass der Strom ausschließlich durch den Film, und nicht über einen eventuellen zweiten Leitungskanal durch das Substrat fließt [65, 66]. Bei den hier untersuchten Proben war der Widerstand zwischen zwei Hallbrücken, die auf derselben Probe hergestellt wurden, fünf Größenordnungen größer als der Widerstand über die Hallbrücke. (Es sei darauf hingewiesen, dass der Abstand von Hallbrücke zu Hallbrücke etwa drei mal so groß war wie der über die Hallbrücke.) Ein parasitärer Stromfluss über das Substrat ist also ausgeschlossen.

Um bei den späteren Messungen den angelegten Strom und die detektierte Spannung in einen Widerstand umrechnen zu können, wurde die Linearität der U-I-Kennlinien überprüft. Abbildung 4.6 zeigt eine Messung bei 10 K und eine bei 300 K.



Abbildung 4.6: *U-I*-Kennlinie der Probe HM29 bei 10 K und 300 K. Blau markiert ist der maximal verwendete Messstrom.

Die geringe Abweichung von einer exakten Geraden bei 10 K ist zu vernachlässigen und beeinträchtigt eine spätere Interpretation mittels des ohmschen Gesetzes nicht. Blau eingezeichnet ist der maximal verwendete Messstrom. Transportmessungen wurden an den Proben HM18, HM23, HM31, HM32 und HM29 durchgeführt. Die Proben HM29 und HM32 wurden zusätzlich bei verschiedenen Orientierungen des externen Magnetfeldes gemessen. Alle untersuchten Proben zeigen ein ähnliches Verhalten. Exemplarisch sollen im Weiteren die Messungen an Probe HM29 diskutiert werden.

4.4 Experimentelle Ergebnisse – Magnetotransport

4.4.1 Auswertung der gemessenen Daten

Bei den im Folgenden diskutierten Messungen wurden Längs- und Querspannung gleichzeitig an derselben Hallbrücke gemessen (Abb. 4.5). Dabei tritt bei der Auswertung des Querwiderstandes folgende Schwierigkeit auf: Bedingt durch den zweistufigen Lithographieprozess sind die Abgriffe der Querspannung nicht exakt orthogonal zur Stromrichtung orientiert. Dieser Versatz in Stromrichtung führt zu einem zusätzlichen Längsanteil in der gemessenen Querspannung U_{quer} und damit auch im daraus berechneten spezifischen Querwiderstand ρ_{quer} . Im Folgenden wird der gemessene Querwiderstand als "gemessener Querwiderstand" $\rho_{quer}(H)$ und der Hallanteil des Querwiderstandes als "Hallwiderstand" $\rho_{Hall}(H)$ bezeichnet. Man erhält also folgenden Ausdruck für den gemessenen Querwiderstand ρ_{quer} :

$$\rho_{\text{quer}}(H) = k \cdot \rho_{xx}(H) + \rho_{xy}(H) = k \cdot \rho_{xx}(H) + \rho_{\text{PHE}}(H) + \rho_{\text{Hall}}(H)$$
(4.15)

Dabei ist $k \cdot \rho_{xx}(H)$ der Längsanteil im gemessenen Querwiderstand mit der kleinen Konstanten k, $\rho_{\text{PHE}}(H)$ der planare Hall-Effekt und $\rho_{\text{Hall}}(H)$ der Hallwiderstand.

Ziel ist es nun, den Hallwiderstand $\rho_{\text{Hall}}(H)$ zu extrahieren. Das wird mit einer Antisymmetrisierung des gemessenen Querwiderstandes erreicht. Dabei geht man von der unterschiedlichen Abhängigkeit der Widerstandsanteile gegenüber einer Feldumkehr aus, wie sie aus Gleichung (4.3) ersichtlich ist:

$$\rho_{xx}(-H) = \rho_{xx}(H), \quad \rho_{\text{PHE}}(-H) = \rho_{\text{PHE}}(H) \quad \text{und} \quad \rho_{\text{Hall}}(-H) = -\rho_{\text{Hall}}(H) \quad (4.16)$$

Die ersten beiden Anteile sind also symmetrisch im Feld, während der Hallwiderstand sein Vorzeichen bei einer Feldumkehr ändert (siehe Gleichung (4.3)). Um ein korrektes Resultat für den gesamten Feldbereich zu erhalten, müssen zwei Feldsweeps durchgeführt werden: Einer von $+H_{\text{max}}$ nach $-H_{\text{max}}$ (Im Folgenden als Down-Sweep (\downarrow) bezeichnet) und einer von $-H_{\text{max}}$ nach $+H_{\text{max}}$ (Im Folgenden als Up-Sweep (\uparrow) bezeichnet). Ein einzelner Sweep reicht nicht aus, da die Magnetisierung in einem Ferromagneten bei einer Messung gegenüber einem veränderlichen Feld eine Hysterese durchläuft. Die korrekte Antisymmetrisierung lautet also:

$$\rho_{\text{quer}}^{\text{antisym}}(H) := \frac{\rho_{\text{quer}}(H\downarrow) - \rho_{\text{quer}}(-H\uparrow)}{2} = \rho_{\text{Hall}}(H) \tag{4.17}$$

Man führt zwei Feldsweeps durch: Down-Sweep↓ und Up-Sweep↑. Diese beiden Aste werden dann miteinander verrechnet und man erhält eine einzelne Kurve als Ergebnis. Bei einer Antisymmetrisierung ist das der Hallwiderstand.

Durch eine Symmetrisierung kann man den im gemessenen Querwiderstand enthaltenen

planaren Hall-Effekt und den Längsanteil extrahieren:

$$\rho_{\text{quer}}^{sym}(H) := \frac{\rho_{\text{quer}}(H\downarrow) + \rho_{\text{quer}}(-H\uparrow)}{2} = \rho_{xx}(H) + \rho_{\text{PHE}}(H)$$
(4.18)

Auch der gemessene Längswiderstand ρ_{xx} kann symmetrisiert und antisymmetrisiert werden. Abbildung 4.7 zeigt exemplarisch den gesamten Prozess.



Abbildung 4.7: Symmetrisierung und Antisymmetrisierung des gemessenen Längs- und Querwiderstandes.

Hier dargestellt ist eine Messung bei 25 K und einer Orientierung des Feldes senkrecht zur Filmoberfläche. Die linke Spalte in Abb. 4.7 zeigt die Auswertung des Widerstandes,

der am Längsabgriff gemessen wurde; die rechte Spalte die des am Querabgriff gemessenen Widerstandes. In der jeweils obersten Grafik sind die Widerstände wie gemessen $(\rho_{xx} \text{ und } \rho_{quer})$ aufgetragen. Der Down-Sweep (\downarrow) ist jeweils blau, der Up-Sweep (\uparrow) rot eingezeichnet. Sowohl in Längs- als auch in dem gemessenen Querwiderstand ist eine deutliche Hysterese zu erkennen, wobei der Längswiderstand symmetrisch im Feld ist, der Querwiderstand hingegen nicht.

Die beiden mittleren Abbildungen zeigt den symmetrisierten Längswiderstand (ρ_{xx}^{sym}) und den symmetrisierten Querwiderstand ($\rho_{\text{quer}}^{\text{sym}}$). Man erkennt, dass ρ_{xx}^{sym} exakt dem blauen Ast des gemessenen Längswiderstandes entspricht. Der Längswiderstand ist also symmetrisch. Aufgrund der identischen Kurven wird im Folgenden auf eine Symmetrisierung des Längswiderstandes verzichtet und direkt die gemessene Kurve verwendet.

Der symmetrische Anteil des Querwiderstandes ρ_{quer}^{sym} zeigt qualitativ einen ähnlichen Verlauf wie der Längswiderstand. Um die Ähnlichkeit der beiden Kurven zu verdeutlichen, wurde ρ_{quer}^{sym} mit umgekehrtem Vorzeichen dargestellt. Das Vorzeichen hängt von der Richtung des Versatzes der Abgriffe relativ zur Stromrichtung ab. Aus dem quantitativen Verhältnis des symmetrischen Längs- und Querwiderstandes und der Annahme, dass der PHE für diese Geometrie zu vernachlässigen ist, kann mit dem Abstand der Längsabgriffe der Versatz der Querspannungsabgriffe in Stromrichtung zu ca. 300 nm bestimmt werden. Das stellt in Anbetracht der Tatsache, dass die Orientierung der Photomaske manuell und die optische Kontrolle mit einem Lichtmikroskop durchgeführt wurde, einen sehr guten Wert dar.

Der antisymmetrisierte Längswiderstand sollte Null sein. Man erkennt allerdings eine leichte Struktur, die bei genauer Betrachtung auch in dem gemessenen Längswiderstand in der blauen Kurve zu erkennen ist. Es kann sich dabei um eine geringfügige Temperaturänderung handeln. Man sollte aber beachten, dass die Skala von $\rho_{xx}^{antisym}$ ca. vier Größenordnungen kleiner ist, als der gemessene und symmetrisierte Längswiderstand.

Der in Abb. 4.7 dargestellte antisymmetrisierte Querwiderstand $\rho_{quer}^{antisym}$ ist der Hallwiderstand ρ_{Hall} (orange Kurve). Wichtig ist die bei einem Ferromagneten erwartete Hysterese, die sich in einer Remanenz des Hallwiderstandes bei $\mu_0 H = 0$ T äußert. Mit dem Auge leichter zu erkennen wird das durch eine Punktspiegelung des Hallwiderstandes. Man erhält die dunkelgrüne Kurve. Zu beachten ist, dass in dieser Darstellung jeder Messpunkt zwei mal dargestellt ist. Man startet also mit zwei Messkurven (Down-Sweep \downarrow und Up-Sweep \uparrow). Aus ihnen ergibt sich dann mittels der Antisymmetrisierung eine einzelne Kurve (oranger Ast in Abb. 4.7). Diese Kurve wird dann punktgespiegelt um die Hysterese zu verdeutlichen (grüner Ast). Das Inset in Abb. 4.7 zeigt die Hysterese vergrößert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Origin-Programm entwickelt, das die hier vorgestellten Auswerteprozeduren automatisch durchführt und die Ergebnisse graphisch darstellt. Erst dieses Programm ermöglichte die Auswertung der vielen bei unterschiedlichen Orientierungen und Temperaturen gemessenen Daten.

4.4.2 Temperaturabhängigkeit des Widerstandes

Zur Untersuchung der Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur wurde der Längswiderstand ρ_{xx} während eines Temperatursweeps von 5 auf 300 K mit einer Sweeprate von 2 K/min gemessen. Das Magnetfeld steht orthogonal zur Filmoberfläche. Alle untersuchten Proben zeigen ein ähnliches Verhalten. Repräsentativ sei hier das von Probe HM29 mit einer Dicke von 31 nm dargestellt.



Abbildung 4.8: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes eines Sr₂CrReO₆-Films.

In Abbildung 4.8(a) ist mit abnehmender Temperatur eine kontinuierliche Widerstandszunahme zu sehen. Für das Nullfeld ($\mu_0 H = 0$ T, schwarze Kurve) nimmt der Widerstand von 300 K bis 5 K etwa um einen Faktor drei zu. Alle untersuchten Sr₂CrReO₆-Filme zeigen solch ein Verhalten. Die Größe des Widerstandes klassifiziert Sr₂CrReO₆ als ein "schmutziges Metall". Auch Asano *et al.* [15] (Dünnflime) und Kato *et al.* [3] (polykristalline Proben) finden in Sr₂CrReO₆ mit zunehmender Temperatur bis zu 200 K eine Widerstandsabnahme. Bei Sr₂CrWO₆ wurde je nach Probe eine Widerstandszunahme oder -abnahme beobachtet [16]. Oberhalb von 100 K sind die spezifischen Widerstände von Sr₂CrReO₆ und Sr₂CrWO₆ etwa gleich groß. Bei tieferen Temperaturen ist der Widerstand der meisten Sr₂CrWO₆-Proben um Größenordnungen größer als der von Sr₂CrReO₆. Eine mögliche Erklärung ist, dass der Film aus einer ferromagnetischen, leitenden Matrix besteht, in die antiferromagnetische, isolierende Inseln eingebettet sind. Die antiferromagnetischen Bereiche könnten durch Antisite-Defekte (siehe Abschnitt 2.3) hervorgerufen werden. Eine ausführliche Diskussion findet sich bei Majewski [16].

Der Betrag des Widerstandes bei Raumtemperatur der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben ist um etwa einen Faktor sechs bis zehn größer als der von Asano *et al.* [15] mittels eines Sputterprozesses hergestellten Proben. Es sollte allerdings berücksichtigt werden, dass das Sputtern in einer reduzierenden Ar+H₂-Atmosphäre bei einer Temperatur von 700 – 800°C stattgefunden hat. Es hat sich herausgestellt, dass SrTiO₃-Substrate in reduzierender Atmosphäre bei solchen Temperaturen leitfähig werden [65, 66]. Somit könnte der geringere Widerstand bei Asano *et al.* möglicherweise in einem zweiten Leitungskanal über das Substrat begründet sein.

Der Temperatursweep in Abb. 4.8(a) wurde sowohl im Nullfeld (schwarze Kurve) als auch bei einem Feld von ± 8 T durchgeführt (rote Kurve). Da die Kurven bei ± 8 T aufeinander liegen, ist der Widerstand symmetrisch gegenüber einer Feldumkehr. Um die Darstellung übersichtlicher zu gestalten, sind in Abb. 4.8(a) nur die Kurven bei 0 und +8 T gezeigt. Man erkennt, dass der Widerstand bei angelegtem Feld niedriger ist als der im Nullfeld. Das zeigt einen negativen Magnetwiderstand. Dieser Effekt wird in Abschnitt 4.4.3 genauer untersucht.

Abbildung 4.8(b) zeigt eine Arrheniusdarstellung des logarithmischen Längswiderstandes gegen die reziproke Temperatur. Nach dem Modell des aktivierten Transportes erwartet man in dieser Auftragung ein lineares Verhalten für jede Aktivierungsenergie E_A [67]:

$$\rho(T) \propto \exp(\frac{E_A}{k_B T}) \tag{4.19}$$

Dabei ist T die Temperatur, $\rho(T)$ der spezifische Widerstand bei der Temperatur T, k_B die Boltzmannkonstante und E_A die Aktivierungsenergie.

Die Messkurve in Abb. 4.8(b) kann in zwei Bereiche eingeteilt werden: Einen Tieftemperatur- und einen Hochtemperaturbereich. Aus den Steigungen der jeweiligen Fitkurven können die Aktivierungsenergien bestimmt werden. Sie ergeben sich zu $9,75 \times 10^{-3}$ meV für den Tieftemperatur- und zu 3,04 meV für den "Hochtemperaturbereich". Dabei sollte beachtet werden, dass die Messpunkte, auf denen der Fit für die tiefen Temperaturen beruht, einem Temperaturintervall von etwa 2 K < T < 5 K entspricht und die dafür berechnete Aktivierungsenergie auch sehr gut ein Messartefakt, z.B. aufgrund einer schlechten thermischen Ankopplung in diesem Bereich, sein kann.

Es lässt sich festhalten, dass die hergestellten Sr_2CrReO_6 -Filme mit abnehmender Temperatur eine Widerstandszunahme zeigen und sie der Betrag des spezifischen Widerstandes als "schmutziges Metall" kennzeichnet.

4.4.3 Magnetfeldabhängigkeit des Längswiderstandes

Wie in Abschnitt 4.1 diskutiert ändert sich der Längswiderstand mit dem Magnetfeld. Die relative Änderung wird durch den Magnetwiderstand³ MR(H) angegeben:

$$MR(H) := \frac{\rho_{xx}(H) - \rho_{xx}(0)}{\rho_{xx}(0)}$$
(4.20)

Dabei ist $\rho_{xx}(H)$ der Widerstand bei einem Feld H und $\rho_{xx}(0)$ der Widerstand im Nullfeld. Eine Zunahme des Widerstandes mit dem Betrag des Feldes wird als positiver, eine Abnahme als negativer Magnetwiderstand bezeichnet.

Gewöhnliche Hallgeometrie

Die Magnetfeldabhängigkeit des Längswiderstandes MR(H) für unterschiedliche Temperaturen in der gewöhnlichen Hall-Geometrie ist in Abb. 4.9 gezeigt.



Abbildung 4.9: Magnetfeldabhängigkeit des Widerstandes bei verschiedenen Temperaturen. H \perp Film orientiert.

Das Magnetfeld steht senkrecht zur Filmoberfläche. Für Temperaturen von 5 K und 25 K sind sowohl die Messkurve des Down-Sweeps (\downarrow) als auch die des Up-Sweeps (\uparrow) eingezeichnet. Man erkennt eine deutliche Hysterese, die eine Ausprägung des AMR in Verbindung mit dem Umklappen von Domänen ist. Die Hysterese nimmt, wie der gesamte MR, mit zunehmender Temperatur ab. Bei 5 K wird ein maximaler MR bei 8 T von -5% erreicht, der dann mit zunehmender Temperatur bis auf -0.8% bei 300 K abfällt.

³engl. Magneto Resistance

Aus Gründen der Ubersicht ist für höhere Temperaturen nur eine Sweeprichtung eingezeichnet. Zum Vergleich: Der MR von Sr₂CrWO₆ erreicht bei 5 K und 8 T ein maximalen Wert von -7%, also betragsmäßig leicht mehr als Sr₂CrReO₆. Bei 300 K und 8 T ist der MR in Sr₂CrWO₆ nahezu verschwunden (-0,1%).

Weitere Hallgeometrien

Neben der "gewöhnlichen" Hall-Geometrie mit Feld \perp Film wurden im Rahmen dieser Arbeit die Temperaturabhängigkeit des MR auch für andere Feldorientierungen untersucht. Dies gibt Aufschluss über eine eventuelle Anisotropie des Magnetwiderstandes. Abbildung 4.10(a) zeigt die Hallbrücke und die verschiedenen Orientierungen des externen Feldes bezüglich der Hallbrücke, bei denen der MR(H) in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen wurde. Neben der gewöhnlichen Hall-Geometrie G1 wurden bei zwei Orientierungen mit Feld in der Filmebene (G4 und G5) sowie zwei Orientierungen, bei denen das Feld einen Winkel von 45° mit der Filmebene einschließt, gemessen. Abbildung 4.10(b) zeigt repräsentativ für eine Temperatur von 50 K den Magnetwiderstand MR(H).



Abbildung 4.10: (a) Schematische Darstellung der verschiedenen Orientierungen des äußeren Feldes (G1-G5) gegenüber der Hallbrücke (blau). (b) Magnetwiderstand MR(H) gegenüber Feld, aufgetragen für die verschiedenen Orientierungen.

Es ist zu erkennen, dass das Verhalten des MR stark von der Orientierung des äußeren Feldes abhängt. Je nach Orientierung des externen Feldes ist sowohl ein negativer als auch ein positiver MR zu beobachten. Auch die Breite des hysteretischen Bereichs und der Betrag der Hysterese hängen von der Orientierung ab. Diese Anisotropie wird in Kapitel 5 genauer untersucht. Hier wollen wir uns auf die Diskussion der Temperaturabhängigkeit beschränken. Es ist insbesondere interessant, bis zu welchen Temperaturen eine Hysterese auftritt.

Für eine graphische Auswertung wurde in Abb. 4.11 der Betrag der Hysterese des MR $(\Delta MR(H) = |MR(H \downarrow) - MR(H \uparrow)|)$ gegen die Temperatur aufgetragen. Der Betrag ist farblich kodiert und logarithmisch dargestellt. Auf der Skala entspricht ein Wert von 100 einem Prozentpunkt Differenz im MR. Die unterschiedlichen Größen der Differenzen machen eine unterschiedliche Farbskala der einzelnen Bilder nötig. Abb. 4.11(a) zeigt einen vergrößerten Bereich der Hysterese von -3T bis +3T für die "gewöhnliche Hallgeometrie". Bemerkenswert ist der bei den einzelnen Orientierungen unterschiedliche Verlauf der Hysterese mit zunehmender Temperatur. Bei den Orientierungen G1, G2 und G4nehmen der Betrag und die Breite der Hysterese kontinuierlich ab. Im Gegensatz dazu erkennt man bei G3 und G5 kaum eine Änderung der Hysterese mit zunehmender Temperatur.

Festzuhalten ist, dass, abgesehen von Orientierung G1, bei allen Orientierungen, auch bei 300 K bzw. 350 K, eine Hysterese zu erkennen ist. Das Material ist auch deutlich über Raumtemperatur ferromagnetisch und anisotrop.

Für eine weitere Analyse wurde der Magnetwiderstand der einzelnen Orientierungen bei 8 T ausgelesen und gegenüber der Temperatur aufgetragen (Abb. 4.11(f)). Bei den Orientierungen G1-G4 nimmt der Betrag des MR(8T) mit zunehmender Temperatur kontinuierlich ab. Das Inset von Abb. 4.11(f) zeigt deutlich das Minimum des MR(8T) für Geometrie G5, das bei einer Temperatur von 250 K angenommen wird. Diese Änderung des Verhaltens des MR ist ein Anzeichen für eine sich mit der Temperatur ändernde Anisotropie. Eine genaue Diskussion dieses Effekts erfolgt in Abschnitt 5.3.7.

Die Anisotropie von Sr_2CrReO_6 ist im Vergleich zu Sr_2CrWO_6 deutlich ausgeprägter. Majewski [16] findet bei den als "halbleitend" bezeichneten Proben keine, bei den als "metallisch" bezeichneten unterhalb von 125 K eine leichte Anisotropie. Dabei beträgt der maximale Unterschied im MR der einzelnen Orientierungen bei 5 K etwa drei Prozentpunkte. Bei Sr_2CrReO_6 sind es etwa acht Prozentpunkte. In Sr_2CrWO_6 konnte auch kein positiver Magnetwiderstand beobachtet werden.

Die unterschiedliche Stärke der Anisotropie könnte in dem großen Bahnmoment des Re-Ions begründet sein, das zu einer deutlich stärkeren Kopplung des magnetischen Moments an die Kristallstruktur führt als bei dem W-Ion.



Abbildung 4.11: $|\Delta MR(H)(\%)|$ gegenüber Feld und Temperatur für verschiedene Orientierungen des externen Feldes ((a),(b), (c), (d), (e)). (f) MR(8T)) gegenüber der Temperatur.



4.4.4 Magnetfeldabhängigkeit des Hallwiderstandes

Abbildung 4.12: (a) Feldabhängigkeit von $\rho_{\text{Hall}}(H)$ für verschiedene Temperaturen. (b) Betrag der Hysterese $\Delta \rho_{\text{Hall}}(H)$

Neben dem Längswiderstand wurde auch der Hallwiderstand bei veränderlichem Feld für unterschiedliche Temperaturen gemessen (Abb. 4.12(a)). Der Hallwiderstand wurde wie in Abschnitt 4.4.3 diskutiert aus den Messdaten extrahiert. Die antisymmetrisierte und die punktgespiegelte Kurve für eine Temperatur wurden dabei jeweils in einer Farbe dargestellt. Man erkennt eine deutliche Temperaturabhängigkeit von $\rho_{\text{Hall}}(H)$. Mit steigender Temperatur nimmt der maximale Hallwiderstand ab und die Hysterese wird schmaler. In Abbildung 4.12(b) ist die Differenz aus antisymmetrisierter und gespiegelter Kurve, also die Hysterese, aufgetragen. Hier ist der Maximalwert bei 5 K $\Delta \rho_{\text{Hall},max} = 1,1 \times 10^{-8} \Omega m$, was etwa 10% des Gesamthubes entspricht. Bis zu einer Temperatur von 175 K ist eine deutliche Aufspaltung zu erkennen.

Zur Bestimmung der Ursache des anomalen Hall-Effekts ist nach Gleichung (4.14) das Verhalten des anomalen Hallkoeffizienten R_s gegenüber dem Längswiderstand ρ_{xx} entscheidend. Aus der Steigung in der Arrheniusdarstellung kann üblicherweise der Exponent bestimmt werden. Bei einer Auftragung von $\log \rho_{xy}$ gegen $\log \rho_{xx}$ zeigt sich, dass die Messpunkte nicht durch eine Gerade gefittet werden können. Auch die sonst üblichen Darstellungen (R_s vs. $1/\rho_{xx}$ oder R_s vs. σ_{xx}) sind nicht zielführend. Das ist auch nicht verwunderlich, da entlang der hier verwendeten Orientierung ($\mathbf{H} \perp$ Film) eine harte Achse vorliegt und deswegen die Magnetisierung nicht voll ausgerichtet werden kann. Für eine Messung des Skalenverhaltens des anomalen Hall-Effekts sind sehr hohe Felder oberhalb von 25 T nötig [13]. Eine ausführliche Diskussion der harten Achsen ist in Kapitel 5 zu finden.

Bestimmung der Ladungsträgerdichte

Als Erstes soll die Art der Ladungsträger bestimmt werden. Ausgangspunkt ist das Einbandmodell für den Hall-Effekt mit einem Magnetfeld senkrecht zur Filmoberfläche. Berücksichtigt man die Stromrichtung, die Orientierung der Spannungsabgriffe und die Richtung des Magnetfeldes, so weist das Vorzeichen der Hallspannung Löcher als Ladungsträger aus.

Aus der Steigung des normalen Hallwiderstandes mit dem Feld kann mit Hilfe des Einbandmodells die Ladungsträgerdichte bestimmt werden. Die in einem Ferromagneten vorhandene Überlagerung aus normalem und anomalem Hall-Effekt erfordert eine Bestimmung der Steigung bei hohen Feldern, wo die Magnetisierung gesättigt ist. Wie Abbildung 4.12 zeigt, ist bis zu Feldern von 8 T keine Sättigung erkennbar. Nimmt man einen linearen Verlauf im Bereich von 6 - 8 T an und bestimmt dort die Steigung, so kann mittels Gleichung (4.11) die Ladungsträgerdichte in Abhängigkeit der Temperatur zumindest abgeschätzt werden. Abbildung 4.13 zeigt das Ergebnis. Die Ladungsträgerdichte nimmt



Abbildung 4.13: Aus der Steigung bei hohen Feldern wurde die Ladungsträgerdichte bestimmt.

von $n \approx 10^{21} \,\mathrm{cm}^{-3}$ bei 5 K bis auf $n \approx 10^{22} \,\mathrm{cm}^{-3}$ bei 275 K zu. Das entspricht einer auf die Formeleinheit normierten Ladungsträgerdichte von $n \approx 0.05/f.u$. bei 5 K und einer von $n \approx 0.7/f.u$. bei Raumtemperatur. In [16] wird für den Doppelperowskit Sr₂CrWO₆ ein Wert von $\approx 0.5/f.u$. für metallische und $n \approx 9/f.u$. für Variable-Range-Hopping Proben angegeben. Für Sr₂FeMoO₆ geben Westerburg *et al.* [68, 69] für halbleitende Proben einen Wert von n = 4.1/f.u. und für metallische einen Wert von n = 1.3/f.u. an. Somit würde die hier berechnete Ladungsträgerdichte etwa den Werten für metallische Proben entsprechen.

Es sei darauf hingewiesen, dass das Einbandmodell nur für metallische, ferromagnetische Materialien mit einer einzelnen Ladungsträgerart gilt. Außerdem geht das Modell von einer Sättigung der Magnetisierung aus, was bei Sr_2CrReO_6 bis 8 T nicht erfüllt ist [13]. Trotzdem kann das Modell eine grobe Abschätzung der Ladungsträgerdichte liefern.

Kapitel 5

Magnetische Anisotropie von Sr_2CrReO_6

Die magnetische Anisotropie ist aus Sicht der Grundlagenforschung und der Technologie eine der wichtigsten Eigenschaften magnetischer Materialien. Unter magnetischer Anisotropie versteht man, dass die Energie, die zu einer Magnetisierung des Kristalls nötig ist, von der Richtung des Feldes bezüglich der Kristallachsen abhängt. Ferromagnetische Einkristalle weisen also "harte" und "leichte" magnetische Richtungen auf.

Ursache sind die magnetische Dipolwechselwirkung und die Spin-Bahn-Kopplung [70]. Aufgrund der langen Reichweite der Dipolwechselwirkung hängt dieser Beitrag zur Anisotropie in erster Linie von der Form der Probe ab und ist vor allem bei dünnen Filmen von Bedeutung. Die Spin-Bahn-Kopplung liefert einen magnetokristallinen Beitrag zur Anisotropie, der die Kristallsymmetrie widerspiegelt. In Materialien mit itineranten Ladungsträgern wird er durch das von der Spin-Bahn-Kopplung induzierte magnetische Moment, welches dann das gesamte magnetische Moment (Spin und Bahn) an die Kristallachsen koppelt, hervorgerufen. Er spielt bei den hier untersuchten einkristallinen, verspannten Sr_2CrReO_6 -Filmen eine entscheidende Rolle. Auch dieser Beitrag wird stark von der erniedrigten Symmetrie an Oberflächen beeinflusst [71]. Die physikalische Ursache ist allerdings für eine mathematische Beschreibung der Anisotropie kaum von Bedeutung, da entsprechende Überlegungen auf den Symmetrieeigenschaften des betreffenden Kristallgitters beruhen.

Zu Beginn dieses Kapitels wird kurz auf die experimentellen Methoden zur Untersuchung magnetischer Anisotropie eingegangen. Anschließend wird die theoretische Beschreibung der Anisotropie in Form der freien Energie diskutiert. Der Hauptteil dieses Kapitels befasst sich mit winkelabhängigen Magnetotransportmessungen und den daraus möglichen Rückschlüssen auf die magnetische Anisotropie von Sr_2CrReO_6 . Der letzte Abschnitt motiviert den Vorschlag für eine freie Energie von Sr_2CrReO_6 .

5.1 Methoden zur Untersuchung der magnetischen Anisotropie

Prinzipiell kann die magnetische Anisotropie über die dynamische oder die statische Antwort eines magnetischen Systems bestimmt werden [70]. Die dynamische Antwort magnetischer Schichten kann z. B. mittels ferromagnetischer Resonanz (FMR) und Brillouin-Lichtstreuung gemessen werden. Zur Messung der statischen Antwort können z.B. Vibrating-Sample-Magnetometrie, SQUID-Magnetometrie, Magneto-optischer Kerr-Effekt und winkelabhängige Magnetotransportmessungen herangezogen werden. Für eine detaillierte Beschreibung der Funktionsweise der einzelnen Techniken sei auf Johnson *et al.* [70] und Referenzen darin verwiesen.

Außerdem sei bemerkt, dass zur Analyse der magnetischen Anisotropie von Sr_2CrReO_6 mit einem Koerzitivfeld von 1,1 T und einem zur Sättigung nötigen Magnetfeld oberhalb von 25 T [13] viele der üblichen Methoden ausscheiden. Meist ist das Maximalfeld der Messaufbauten nicht ausreichend. So hat sich z.B. bei FMR-Messungen herausgestellt, dass für die hier verfügbare Frequenz von 9,4 GHz und einem Feld bis zu 1 T keine FMR-Linie zu erkennen ist. Das kann in einer sehr großen Linienbreite begründet sein. Die Ursache davon könnte wiederum sein, dass Felder bis zu 1 T nicht ausreichen, um die Magnetisierung zu sättigen.

Die hier zur Bestimmung der magnetischen Anisotropie hauptsächlich verwendeten Methoden sind winkelabhängige Magnetotransportmessungen mit Feldern bis zu 14 T und winkelabhängige SQUID-Messungen mit Feldern bis zu 7 T. Diese Felder reichen nicht für alle Orientierungen bezüglich der Kristallachsen zu einer Sättigung der Magnetisierung aus. Das erschwert die Analyse der Messdaten. Dennoch ist es möglich, Rückschlüsse auf die Anisotropie zu ziehen.

5.2 Freie Energie – Theorie

Die totale freie Energie F_{tot} eines dünnen magnetischen Films im äußeren Magnetfeld setzt sich aus verschiedenen Anteilen zusammen:

$$F_{\rm tot} = F_{\rm Zeeman} + F_{\rm Entmag} + F_{\rm Aniso} \tag{5.1}$$

Dabei bezeichnet F_{Zeeman} die Zeeman-Energie, F_{Entmag} die Entmagnetisierungsenergie und F_{Aniso} den Anisotropie-Beitrag zur freien Energie. Aufgrund der letzten beiden Terme in Gleichung (5.1) zeigen der Magnetisierungsvektor **M** und der Vektor des externen Feldes **H** im Allgemeinen nicht in dieselbe Richtung. Deshalb werden die Koordinaten der beiden Vektoren separat definiert und zwar üblicherweise in Polarkoordinaten. Abbildung 5.1 zeigt das verwendete Koordinatensystem. Dabei beziehen sich β und γ auf den Magnetisierungsvektor,

$$\mathbf{M} = (M,\beta,\gamma) \quad , \tag{5.2}$$


Abbildung 5.1: Koordinatensystem zur Beschreibung der freien Energie (nach [41]).

und Λ und Ψ auf den Vektor des externen Magnetfeldes:

$$\mu_0 \mathbf{H} = (\mu_0 H, \Lambda, \Psi) \tag{5.3}$$

5.2.1 Beiträge zur freien Energie

Zeeman-Energie

Die Zeeman-Energie ist die Energie der Magnetisierung im externen Magnetfeld μ_0 **H**:

$$F_{\text{Zeeman}} = -\mu_0 \mathbf{M} \cdot \mathbf{H} \tag{5.4}$$

Mit den in Abb. 5.1 definierten Koordinaten gilt für die Zeeman-Energie:

$$F_{\text{Zeeman}} = -\mu_0 M H \left(\sin\beta\sin\gamma\sin\Lambda\sin\Psi + \cos\beta\cos\Lambda + \sin\beta\cos\gamma\sin\Lambda\cos\Psi \right) \quad (5.5)$$

Sie ist der einzige Beitrag zur totalen freien Energie, der von dem äußeren Magnetfeld abhängt. Je nach Stärke des externen Feldes entscheidet sich, ob die im Folgenden diskutierten Beiträge dominieren oder zu vernachlässigen sind.

Entmagnetisierung - Formanisotropie

Die an der Oberfläche eines Ferromagneten auftretende Diskontinuität der Magnetisierung und die Maxwellgleichung $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$ führen zu einem Entmagnetisierungsfeld $\mathbf{H}_{\text{Entmag}} = -\mathbf{N} \cdot \mathbf{M}$ [41] mit dem Entmagnetisierungstensor **N**. Daraus ergibt sich die Entmagnetisierungsenergie zu:

$$F_{\rm Entmag} = \frac{\mu_0}{2} \mathbf{M} \cdot \mathbf{N} \cdot \mathbf{M}$$
(5.6)

Für einen dünnen, unendlich ausgedehnten Film in der *y-z*-Ebene ist lediglich die *x*-Komponente N_{xx} von null verschieden [72]. Damit folgt für den Beitrag der Entmagnetisierung eines dünnen Films (auch Formanisotropie genannt):

$$F_{\rm Entmag,Film} = \frac{\mu_0}{2} M^2 \sin^2 \beta \sin^2 \gamma$$
(5.7)

Kubische Anisotropie

Die kubische und die uniaxiale Anisotropie resultieren aus der kristallinen Struktur des Films. Die Energiebeiträge werden phänomenologisch auf Basis der Kristallsymmetrie entwickelt.

Entscheidend für die magnetokristalline Anisotropie ist die lokale Umgebung der magnetischen Momente. Die Beschreibung erfolgt dabei in Potenzen der Richtungskosinusse α_i der Magnetisierung

$$\alpha_i = \frac{M_i}{M} \,. \tag{5.8}$$

 M_i ist die Projektion der Magnetisierung auf die *i*-te Kristallachse. Es werden diejenigen Richtungskosinusse ausgesucht, welche die Energie bei Symmetrieoperationen des entsprechenden Kristallgitters invariant lassen. Für ein kubisches Kristallsystem ergibt sich nach Chikazumi [73]:

$$F_{\rm c} = K_{\rm c1} \left(\alpha_x^2 \alpha_y^2 + \alpha_y^2 \alpha_z^2 + \alpha_z^2 \alpha_x^2 \right) + K_{\rm c2} \left(\alpha_x^2 \alpha_y^2 \alpha_z^2 \right)$$
(5.9)

 K_{c1} und K_{c2} sind die kubischen Anisotropiekonstanten erster und zweiter Ordnung. Die Umwandlung dieser Gleichung in die in Abb. 5.1 definierten Koordinaten liefert

$$F_{\rm c} = \frac{1}{4} K_{\rm c1} \left(\sin^2 \left(2\beta \right) + \sin^4 \beta \sin^2 \left(2\gamma \right) \right) + \frac{1}{16} K_{\rm c2} \sin^2 \beta \sin^2 \left(2\beta \right) \sin^2 \left(2\gamma \right)$$
(5.10)

Bei den Simulationen in Abschnitt 5.4 wurden ausschließlich Kristallanisotropien erster Ordnung berücksichtigt ($K_{c2} = 0$).

Uniaxiale Anisotropie

Eine Verspannung erzeugt eine uniaxiale Anisotropie. Sie kann in folgender Form dargestellt werden [74]:

$$F_{\rm u} = L\epsilon_{ii}\alpha_i^2 \,, \tag{5.11}$$

mit der *ii*-Komponente des Dehnungstensors ϵ und der Proportionalitätskonstante L, wobei *i* wieder für die *i*-te Kristallachse steht. Geht man von einer Verspannung in [001]-

Richtung aus, so ergibt sich mit den Koordinaten aus Abb. 5.1 nach Chikazumi [73]:

$$F_{\rm u} = K_{\rm u, Versp} \left(\sin^2 \beta \sin^2 \gamma - \frac{1}{2} \right) \tag{5.12}$$

Zudem gibt es noch die Oberflächenanisotropie, die sich ebenfalls in einem uniaxialen Beitrag zur Anisotropie äußert. Sie spielt hier allerdings eine untergeordnete Rolle.

Alle Anisotropiebeiträge, welche die Winkelabhängigkeit von Gleichung (5.12) zeigen, können zusammengefasst und mit einer effektiven uniaxialen Anisotropiekonstanten $K_{u,eff,[001]} = \sum K_{u,[001]}$ dargestellt werden.

Unidirektionale Anisotropie

Alle bisher betrachteten Anisotropien sind punktsymmetrisch zum Ursprung. Sie setzen sich ausschließlich aus Termen zusammen, die Winkelabhängigkeiten quadratisch oder zur vierten Ordnung in α_i besitzen. Das spiegelt die kubische bzw. tetragonale Symmetrie wider. Im Gegensatz dazu zeigt die unidirektionale Anisotropie keine Punktsymmetrie mehr, sondern ist gerichtet. Formal kann eine unidirektionale Anisotropie in [001]-Richtung folgendermaßen dargestellt werden [75, 76]:

$$F_{\text{unidir}} = K_{\text{unidir},[001]} \cdot \sin\beta\sin\gamma \tag{5.13}$$

Ursache einer solchen Anisotropie kann eine antiferromagnetische Phase sein.

5.2.2 Die totale freie Energie

Um die totale freie Energie eines magnetischen, einkristallinen Films zu berechnen, summiert man die einzelnen beschriebenen Beiträge auf. Da die Entmagnetisierungsenergie und die uniaxiale Anisotropie dieselbe Winkelabhängigkeit besitzen, werden sie zusammengefasst und mit der effektiven uniaxialen Anisotropiekonstanten $K_{u,eff,[001]}$ beschrieben:

$$F_{\text{tot}} = F_{\text{Zeeman}} + F_c + F_{\text{u},[001]} + F_{\text{unidir},[001]}$$

$$= -\mu_0 M H \left(\sin\beta \sin\gamma \sin\Lambda \sin\Psi + \cos\beta \cos\Lambda + \sin\beta \cos\gamma \sin\Lambda \cos\Psi \right) + \frac{1}{4} K_{c1} \left(\sin^2 \left(2\beta \right) + \sin^4\beta \sin^2 \left(2\gamma \right) \right) + K_{\text{u,eff},[001]} \left(\sin^2\beta \sin^2\gamma - \frac{1}{2} \right) + K_{\text{unidir},[001]} \cdot \sin\beta \sin\gamma$$

$$(5.14)$$

5.2.3 Die Oberfläche der freien Energie

Bei festem externem Feld hängt der Wert von Gleichung (5.14) von der Orientierung der Magnetisierung ab. Darstellen kann man dies, indem man die Oberfläche der freien Energie simuliert. Dabei gibt der Abstand vom Ursprung bis zur Oberfläche in einer bestimmten Richtung den Wert der Energie des Systems an. Je kürzer der Abstand, desto energetisch günstiger die Richtung. Ein lokales Minimum der freien Energieoberfläche kennzeichnet also eine magnetisch leichte Achse, ein Maximum eine magnetisch harte Achse. Im Gleichgewicht zeigt der Magnetisierungsvektor immer in Richtung eines lokalen Minimums der freien Energie. Bei einem Ummagnetisierungsprozess folgt die Magnetisierung im Allgemeinen dem lokalen Minimum.



Abbildung 5.2: Oberfläche der freien Energie: (a) Uniaxiale Anisotropie mit $K_{u,eff,[001]} > 0$. (b) Uniaxiale Anisotropie mit $K_{u,eff,[001]} < 0$. (c) Unidirektionale Anisotropie mit $K_{unidir,[001]} > 0$ (d) Kubische Anisotropie mit $K_{c1} > 0$. (e) Kubische Anisotropie mit $K_{c1} < 0$.

5.3 Winkelabhängige Messungen - Untersuchung der magnetischen Anisotropie

Die im Folgenden diskutierten Magnetotransportmessungen wurden, außer anders erwähnt, bei einer Temperatur von 10 K, einem Strom von 50 μ A und Magnetfeldern bis zu ±14 T durchgeführt. Es wurden $\rho(H)$ -Kurven bei unterschiedlichen Orientierungen des äußeren Feldes aufgezeichnet. Dafür ist die Probe auf einem Drehprobenstab montiert worden, so dass eine Änderung der Orientierung des Magnetfeldes präzise und ohne ein Ausbauen des Probenstabes möglich war.

In Abb. 5.3 sind die beiden möglichen Drehrichtungen des externen Feldes bezüglich der Kristallachsen und der Stromrichtung skizziert:

- Drehung in der (010)-Ebene (Winkel $\theta),$ im Folgenden als oop¹-Drehung bezeichnet und
- Drehung in der (001)-Ebene (Winkel ϕ), im Folgenden als ip²-Drehung bezeichnet.



Abbildung 5.3: Gezeigt sind die beiden möglichen Drehungen des externen Magnetfeldes: Winkel θ , oop-Drehung und Winkel ϕ , ip-Drehung. Die Kristallachsen beziehen sich auf die pseudokubische Einheitszelle von Sr₂CrReO₆.

Dabei werden beide Winkel von der [100]-Richtung (Stromrichtung) aus gerechnet. Ein ϕ -Winkel von 0° und ein θ -Winkel von 0° entsprechen also der gleichen Feldorientierung. Wenn ein Winkel θ angegeben ist, bedeutet das $\phi = 0^{\circ}$ und Wenn ein Winkel ϕ angegeben ist, ist $\theta = 0^{\circ}$. Bei der Variation eines Winkels betrug der andere also jeweils 0°. Die oop-Drehung konnte von -100° bis 280°, die ip-Drehung von -110° bis 110° durchgeführt werden. In 10°-Schritten wurden jeweils $\rho(H)$ -Messungen durchgeführt, wobei Längsund Querwiderstand simultan aufgezeichnet wurden.

¹engl. out-of-plane

 $^{^{2}}$ engl. in-plane

Ziel dieses Kapitels ist es, die magnetische Anisotropie von Sr_2CrReO_6 zu bestimmen, also die Lage der harten und leichten Achsen zu identifizieren. Dazu soll die Orientierung der Magnetisierung in Abhängigkeit von Winkel und Stärke des externen Feldes gemessen werden. Die Schwierigkeit besteht darin, dass der Hallwiderstand ρ_{Hall} nur zu einer *Komponente* der Magnetisierung proportional ist, nämlich zu der, die orthogonal zur Filmoberfläche ist ([001]-Richtung) (siehe Gleichung (4.13)) und dass die Magnetisierung außerdem in Domänen zerfällt.

Zu einer Verdeutlichung des Effektes der Domänenbildung ist in Abb. 5.4 der Vergleich einer Messkurve von (Ga,Mn)As (aus Gönnenwein *et al.* [74]) (a) und von Sr₂CrReO₆ dieser Arbeit (b) gezeigt, wobei das externe Feld in der Filmebene liegt und mit der Stromrichtung einen Winkel von 15° ((Ga,Mn)As) bzw $\pm 50^{\circ}$ (Sr₂CrReO₆) einschließt.



Abbildung 5.4: Vergleich des Ummagnetisierungsprozesses von (a) (Ga,Mn)As [74] und Sr₂CrReO₆ ((b) und (c)). Bei (Ga,Mn)As ist ein scharfes Schaltverhalten zu erkennen, im Gegensatz zu dem kontinuierlichen Verlauf bei Sr₂CrReO₆. Das umgekehrte Vorzeichen von ρ_{xy} bei gleichem Vorzeichen von ρ_{xx} in (b) und (c) weist den planaren Hall-Effekt nach.

Der ähnliche Verlauf der Messkurven ist deutlich zu erkennen. Der Unterschied liegt in der Schärfe des Schaltverhaltens. In (Ga,Mn)As ist ein Sprung sowohl im Längs- wie auch im Querwiderstand zu erkennen, was ein präzises Ausgelesen des Schaltfeldes ermöglicht. Im Gegensatz dazu sind in den Messkurven von Sr_2CrReO_6 keine Sprünge zu erkennen. Die Ummagnetisierung ist kontinuierlich und über einen weiten Feldbereich gestreckt, was für eine starke Domänenbildung spricht. Man beachte auch die unterschiedliche Feldskala ((Ga,Mn)As im mT-Bereich, Sr_2CrReO_6 bis 10 T). Nebenbei sei erwähnt, dass Abb. 5.4(b) und (c) den planaren Hall-Effekt in Sr₂CrReO₆ nachweisen. Zu sehen sind Längs- und Querwiderstand für Winkel der in-plane Drehung von plus und minus 50°. Nachdem für den planaren Hall-Effekt gilt $\rho_{xy} \propto \sin \phi_M \cos \phi_M$ (siehe Gleichung (4.7)) mit ϕ_M als dem Winkel zwischen Magnetisierung und Stromrichtung, wird für Winkel von $\pm 50^\circ$ ein großer Effekt erwartet. Außerdem fordert die Gleichung ein unterschiedliches Vorzeichen von ρ_{xy} für positiven und negativen Winkel. Genau dieses Verhalten ist zu erkennen. In Abb. 5.4(b) bei $\phi = -50^\circ$ (schwarze Kurve) erfolgt der Ausschlag nach unten, in Abb. 5.4(c) bei $\phi = +50^\circ$ (schwarze Kurve) nach oben. Der Effekt kann kein bloßes Übersprechen des Längswiderstandes sein, da dieser für beide Winkel einen äquivalenten Verlauf zeigt (siehe die entsprechenden ρ_{xx} -Kurven). Wie in Abschnitt 5.3.2 diskutiert, verschwinden sowohl normaler als auch anomaler Hall-Effekt in diesem Winkelbereich nahezu vollständig, was zeigt, dass der gezeigte Verlauf des Querwiderstandes eindeutig auf den planaren Hall-Effekt zurückzuführen ist.

Im Folgenden wird zuerst auf das Verhalten des Längswiderstandes bei oop- und ip-Drehung eingegangen. Dort macht, ebenso wie bei dem eben gezeigten planaren Hall-Effekt, die ausgeprägte Domänenbildung und das dadurch stark ausgeschmierte Schaltverhalten eine Analyse der Anisotropie schwierig. Deshalb wird anschließend der Hallwiderstandes diskutiert. Aus diesen Messungen werden dann die Positionen der harten Achsen bestimmt und ein Modell für die freie Energie entworfen.

5.3.1 Analyse des Längswiderstand

Der Längswiderstand wird nach Gleichung (4.20) in einen Magnetwiderstand MR umgerechnet. Abbildung 5.5 zeigt den MR für einige ausgewählte Winkel bei der oop- (Winkel θ , Abb. 5.5(a)) und bei der ip-Drehung (Winkel ϕ , Abb. 5.5(c)). Es ist jeweils ein Winkelbereich von 90° dargestellt, da der MR sowohl bei der oop- als auch bei der ip-Drehung eine 180°-Periode zeigt. Das heißt, der MR z.B. für $\theta = 0^{\circ}$ und $\theta = 180^{\circ}$ ist identisch.

Jede Messkurve kann in zwei Bereiche eingeteilt werden: einen Niederfeldbereich mit Hysterese und einen Hochfeldbereich ohne erkennbare Hysterese. Die Grenzen dieser Bereiche variieren mit θ bzw. ϕ . Zunächst soll das Verhalten bei hohen Feldern diskutiert werden.

Auffällig ist in Abb. 5.5(a) bzw. (c) der Wechsel zwischen negativem und positivem MR mit θ bzw. ϕ . Zu einer genaueren Untersuchung dieses Effektes wurden die Widerstände bei einem Feld von 14 T aus den jeweiligen $\rho(H)$ -Messungen ausgelesen und gegenüber dem Winkel θ aufgetragen (siehe blaue Symbole in Abb. 5.5(b) und (d)). Um eine bessere Winkelauflösung zu erreichen, wurde das Feld auf 14 T gesetzt, dann der Widerstand in 5°-Schritten von negativen zu positiven Winkeln (\uparrow , schwarze Punkte) und anschließend von positiven zu negativen Winkeln (\downarrow , rote Punkte) aufgezeichnet, ohne H zu ändern. Die Ergebnisse der beiden Drehrichtungen stimmen sowohl bei oop- als auch bei ip-Drehung sehr gut überein. Die Messwerte sind folglich unabhängig von der



Abbildung 5.5: (a) MR(H) aufgetragen gegenüber dem Feld für verschiedene Winkel θ der oop-Drehung. (b) ρ_{xx}(14 T) aufgetragen gegenüber dem Winkel θ der oop-Drehung. (c) MR(H) aufgetragen gegenüber dem Feld für verschiedene Winkel φ der ip-Drehung. (d) ρ_{xx}(14 T) aufgetragen gegenüber dem Winkel φ der ip-Drehung.

Vorgeschichte, also davon, ob bei einem festen Winkel das Feld auf 14 T gesetzt, oder bei dem bereits eingestellten Feld der Winkel geändert wird. Darauf werden wir bei der Untersuchung des Querwiderstandes noch zurückkommen. Der Widerstand im Nullfeld ist in Abb. 5.5(b) und in Abb. 5.5(d) durch eine horizontale grüne Linie gekennzeichnet. Der leichte Unterschied des Widerstandes der beiden Drehrichtungen kann durch den Umbau der Probe entstanden sein. So musste die Probe nach der oop-Drehung auf Raumtemperatur aufgewärmt, umorientiert, neu kontaktiert und dann wieder auf 10K abgekühlt werden. Erst dann konnten die Messungen der ip-Drehung durchgeführt werden. Einen positiven MR erhält man in den Winkelbereichen $-20^{\circ} \le \theta \le 20^{\circ}$, $160^{\circ} \le \theta \le 200^{\circ}$ und $-20^{\circ} \leq \phi \leq 20^{\circ}$, also für Winkel, die weniger als etwa 20° von dem Strompfad abweichen. Bei größeren Abweichungen ist der MR negativ. Dieses Verhalten zeigt, dass ein ausgeprägter AMR vorhanden ist. Geht man davon aus, dass die Magnetisierung bei 14 T in Feldrichtung gesättigt ist, so erwartet man nach Gleichung (5.3.3) eine $\cos^2 \theta$ - bzw. $\cos^2 \phi$ -förmige Abhängigkeit des Längswiderstandes. Bei der oop-Drehung (Abb. 5.5(b)) ist dieses Verhalten durch die orange Kurve dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der experimentell ermittelte Widerstand schneller abfällt als es Gleichung (5.3.3) entspräche. Das deutet darauf hin, dass die Magnetisierung trotz eines Feldes von 14 T nicht bei allen Winkeln θ des äußeren Feldes in Feldrichtung ausgerichtet ist. In Abschnitt 5.3.6 wird sich zeigen, dass dies für die oop-Orientierungen des Feldes tatsächlich nicht der Fall ist. Das heißt, der Widerstand wäre bei einer wirklichen oop-Orientierung der Magnetisierung deutlich geringer, was zu einer besseren Übereinstimmung von Simulation und Experiment führen würde. Um dies zu bestätigen, müsste das Experiment bei deutlich höheren Feldern wiederholt werden.

Auch bei der ip-Drehung (Abb. 5.5(d)) folgt der Widerstand nicht dem klassischen AMR-Verhalten. Bemerkenswert ist, dass hier für Winkel von $\pm 90^{\circ}$ nicht Minima auftreten, wie zu erwarten wäre, sondern lokale Maxima. Minima werden für Winkel von etwa $\pm 60^{\circ}$ erreicht. Die polare Auftragung von $\rho_{xx}(14 \text{ T})$ im Inset von Abb. 5.5(d) verdeutlicht diese Symmetrie. Die ausgefüllten Punkte sind gemessene Werte, die halbgefüllten punkt-gespiegelte Messwerte. Die Punktspiegelung ergibt sich aus der erwarteten 180°-Periode des Längswiderstandes. Für $\phi = 0^{\circ}$ und $\phi = 180^{\circ}$ sind die gleichen Widerstände zu erwarten. Aus dem Inset ist bereits die biaxiale ip-Anisotropie mit zwei harten Achsen entlang 0° und 90° zu erkennen. Eine genaue Diskussion erfolgt in Abschnitt 5.3.3 und 5.3.7.

Auch in anderen Doppelperowskiten wurde bei Magnetotransportmessungen ein anisotropes Verhalten beobachtet. So berichtet Majewski [16] von einer Anisotropie und einem Vorzeichenwechsel des MR in Sr₂CrWO₆-Dünnfilmen. Außerdem wurde bei tiefen Temperaturen in Ca₂FeReO₆ ein anisotroper, positiver MR gemessen [77].

Im Gegensatz zu den hier vorgestellten Daten findet Serrate [77] in polykristallinem Sr_2CrReO_6 keine Anisotropie. Das Wachstum eines einkristallinen Films ist also Voraussetzung für das Auftreten dieser Anisotropie.

Im Folgenden soll die in den Abb. 5.5(a) und (c) erkennbare Hysterese genauer analysiert werden. Sie ist auf die Umorientierung der Magnetisierung zurückzuführen. Um den nicht hysteretischen Anteil im MR zu eliminieren, wird die Magnetotransporthysterese (MTH_{xx}) berechnet. Dabei wird die Differenz des Magnetwiderstandes zwischen Down-Sweep $MR(H \downarrow)$ (von positivem zu negativem Feld) und Up-Sweep $MR(H \uparrow)$ (von negativem zu positivem Feld) gebildet:

$$MTH_{xx}(H) = MR(H\downarrow) - MR(H\uparrow)$$
(5.15)

Gönnenwein *et al.* [78] verwenden diesen Ansatz zur Analyse der Anisotropie von CrO_2 mittels des planaren Hall-Effekts. Wie der Vergleich von MR und MTH_{xx} in Abb. 5.6 am Beispiel eines Winkels von $\theta = 40^{\circ}$ zeigt, kann durch dieses Verfahren die Hysterese deutlich klarer dargestellt werden. So ist im MTH_{xx} das zweistufige "Schalten" der Magnetisierung bei den Feldern H_1 und H_2 zu erkennen. Wobei auch hier, wie bereits erwähnt, kein wirkliches Schalten mit Sprüngen, sondern ein stark ausgeschmierter Kurvenverlauf zu sehen ist.



Abbildung 5.6: Berechnung des MTH_{xx} aus dem MR. In der oberen Abbildung ist der MR für Up-(orange) und Down-(blau)Sweep dargestellt. Die untere Abbildung zeigt die sich daraus ergebende Differenz, der MTH_{xx} (rot). Die "Schaltfelder" H_1 und H_2 sind markiert.

Um das Verhalten des MTH_{xx} für verschiedene Winkel zu zeigen, wurde eine Falschfarbendarstellung gewählt. In Abb. 5.7 ist der MTH_{xx} gegenüber dem Winkel θ für die oop-Drehung dargestellt. Der Maximalwert der Skala von 60 entspricht einer Differenz von 0,6 Prozentpunkten des MR.



Abbildung 5.7: MTH_{xx} gegenüber Feld und Winkel bei der oop-Drehung und einer Temperatur von 10 K. Die schwarzen horizontalen Linien geben die Winkel an, für die der MR(H) in Abb. 5.5(a) dargestellt ist.

Aus dieser Darstellung wird die hohe Symmetrie deutlich. Die eingezeichneten schwarzen Linien entsprechen den Winkeln, die in Abb. 5.5(a) dargestellt sind. Positive Werte (rote Bereiche) bedeuten, dass der Widerstand des Down-Sweeps $\rho_{xx}(H \downarrow)$ größer ist als der des Up-Sweeps $\rho_{xx}(H \uparrow)$, negative Werte (grüne Bereiche) vice versa.

Bemerkenswert ist, dass je nach Winkel die Hysterese bis zu sehr unterschiedlich großen Feldern vorhanden ist. Dies entspricht einer starken Anisotropie. So ist bei Winkeln von $\theta = \pm 20^{\circ}$, 160° und 200° ein deutliches Einschnüren der Hysterese zu erkennen. Für Winkel von $\theta = 60^{\circ}$ und 120° ist die Hysterese bis zu sehr hohen Feldern noch sichtbar. Dass bei $\theta = 90^{\circ}$ keine Hysterese beobachtet werden kann, liegt daran, dass das Ausrichten der Magnetisierung bis zu sehr hohen Feldern erfolgt und deswegen die Hysterese sehr schmal wird und in dieser Darstellung nicht mehr zu erkennen ist. Man hat also zwei Bereiche, bei denen Hysteresen Maxima bezüglich der Feldstärke erreichen: 90° (und äquivalente Orientierungen) und 0° (und äquivalente Orientierungen). Dabei ist das Maximum bei 90° deutlich ausgeprägter. Nach den Analysen in [78, 63, 79] ist dieses Verhalten das Zeichen einer biaxialen Anisotropie mit einer harten Achse bei 90° und einer bei 0°. Wobei die Achse bei 0° weniger hart als die bei 90° ist. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass in obigen Referenzen eine ip-Drehung analysiert und davon ausgegangen wird, dass die Magnetisierung in der Ebene liegt. Trotzdem sollte das qualitative Ergebnis auch hier zutreffen. Eine genaue Analyse der Lage der harten und leichten Achsen ist aufgrund der nicht genau zu bestimmenden Schaltfelder schwierig.

Neben der oop-Drehung wurde auch der MTH_{xx} der ip-Drehung berechnet. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.8 farblich kodiert dargestellt. Der Maximalwert von 70 entspricht einer Hysterese von 0,7 Prozentpunkten des MR.



Abbildung 5.8: MTH_{xx} gegenüber Feld und Winkel bei der ip-Drehung.

Die stärkste Hysterese und damit der größte Wert des MTH_{xx} tritt bei $\phi = 0^{\circ}$ auf, was **H** || **j** entspricht. Bei den Winkeln, bei denen der MR(14 T) den maximal negativen Wert erreicht ($\phi = 60^{\circ}$), ist fast keine Aufspaltung zu erkennen.

Rückschlüsse auf die Art der Anisotropie sind aufgrund der verwischten Konturen schwierig. Dass aber das Feld, bis zu der die Hysterese vorhanden ist, alle 90° ein Maximum zeigt und in diesem Bereich die "Schaltfelder" bei etwa $\pm 60^{\circ}$ (schwarze Linien) zusammenfallen, deutet auch hier auf eine biaxiale Anisotropie hin. Eine genaue Diskussion der Zusammenhänge ist in [78, 63, 79] zu finden.

Auch der MTH des planaren Hall-Effektes kann analog ausgewertet werden. Allerdings ergeben sich daraus keine weiterführenden Erkenntnisse. Deshalb sei hier auf eine Darstellung verzichtet.

5.3.2 Hallwiderstand

Die ausgeprägte Domänenbildung und das damit stark ausgeschmierte "Schaltverhalten" erschweren eine exakte Interpretation des Längswiderstandes. Wie aber in den folgenden Abschnitten gezeigt wird, ermöglicht eine Analyse des Querwiderstandes Rückschlüsse auf die Lage der harten und leichten Achsen und damit auf die Anisotropie. In diesem Abschnitt soll kurz die Phänomenologie des Hallwiderstandes für oop- und ip-Drehung beschrieben werden, um dann in Abschnitt 5.3.3 auf die eigentliche Analyse einzugehen.

Oop-Drehung, Winkel θ

Abbildung 5.9(a) zeigt einige $\rho_{\text{Hall}}(H)$ -Messungen für verschiedene Winkel des äußeren Feldes bei der oop-Drehung (θ). Es ist der Bereich von $0^{\circ} \leq \theta \leq 180^{\circ}$ dargestellt. Die Messungen von $180^{\circ} \leq \theta \leq 360^{\circ}$ haben umgekehrtes Vorzeichen, sind ansonsten aber sehr ähnlich. Antisymmetrisierte und punktgespiegelte Kurven eines jeden Winkels sind in der gleichen Farbe gezeigt. Betrachten wir zuerst die Hysteresekurve für $\theta = 150^{\circ}$: Hier ist der anomale Hall-Effekt deutlich von dem normalen Anteil zu unterscheiden. Der Niederfeldbereich (0 T <| $\mu_0 H$ |< 1,5 T) zeigt eine starke Steigung. In diesem Bereich findet eine Umorientierung des Magnetisierungsvektors statt, was zu einer Änderung der z-Komponente und damit des Hallwiderstandes führt. Der Hochfeldbereich ($|\mu_0 H| > 1.5 \text{ T}$) zeigt lediglich eine geringe Steigung. Sie ist auf den normalen Halleffekt zurückzuführen. Bei Winkeln von 80° oder 100° ist solch eine Unterscheidung der beiden Anteile nicht möglich. Ursache ist, dass bei diesen Orientierungen das hier zur Verfügung stehende maximale äußere Magnetfeld von 14 T nicht zu einer Sättigung der Magnetisierung ausreicht. Das ist zudem daran zu erkennen, dass die beiden Hystereseäste für hohe Felder nicht parallel verlaufen, wie man im Falle einer Sättigung erwarten würde. Auch diese Messkurven werden also stark von der Anisotropie beeinflusst. Das ist auch an den sehr unterschiedlichen Koerzitivfeldern zu sehen ($\mu_0 H_c = 0.3 \text{ T}$ für $\theta = 90^\circ$ und $\mu_0 H_c = 1.1 \text{ T}$ für $\theta = 0^{\circ}$).

Ip-Drehung Winkel ϕ

Der Vollständigkeit halber seien auch die $\rho_{\text{Hall}}(H)$ -Messungen der ip-Drehung gezeigt. Abbildung 5.9(b) verdeutlicht die Phänomenologie. Bei $\phi = -90^{\circ}$, 0° und 90° wurde eine große Amplitude gemessen, während in den Bereichen $-60^{\circ} \leq \phi \leq -30^{\circ}$ und $30^{\circ} \leq \phi \leq 60^{\circ}$ der Hallwiderstand über den gesamten Feldbereich klein blieb. Außerdem ändert sich alle 90° das Vorzeichen der Kurven. Für eine genauere Analyse dieses Vorzei-



(a) $\rho_{\text{Hall}}(H)$ bei der oop-Drehung für verschiedene Orientierungen θ des äußeren Feldes.



Abbildung 5.9: $\rho_{\text{Hall}}(H)$ bei den verschiedenen Drehungen. (a) Oop-Drehung. (b) Phänomenologie der ip-Drehung. (c) Darstellung der antisymmetrisierten Kurven im Winkelbereich von $0^{\circ} \leq \phi \leq 90^{\circ}$.

chenwechsels ist in Abb. 5.9(c) der Winkelbereich von 0° bis 90° gezeigt. Aus Gründen der Übersicht sind nur die antisymmetrisierten Kurven dargestellt. Der Widerstand der Kurve bei $\phi = 90^{\circ}$ ist für positive Felder positiv. Die Kurve bei 80° hat für hohe Felder bereits einen Nulldurchgang. Für einen Winkel von 40° ist nahezu kein Hallwiderstand zu messen. Bei $\phi = 20^{\circ}$ hat sich die Kurve bereits umgedreht und zeigt mit abnehmendem Feld eine Widerstandsabnahme und einem Minimum bei etwa 2 T.

Die Messkurve bei $\phi = 0^{\circ}$ der ip-Drehung sollte der von $\theta = 0^{\circ}$ der oop-Drehung entsprechen. Ein Vergleich zeigt, dass die Kurven qualitativ sehr ähnlich sind, sich der Widerstand allerdings um fast einen Faktor zwei unterscheidet. Dieser Unterschied kann durch den Umbau der Probe entstanden sein. So musste die Probe nach der oop-Drehung auf Raumtemperatur aufgewärmt, umorientiert, neu kontaktiert und dann wieder auf 10 K abgekühlt werden. Außerdem erfolgte das Abkühlen unter einem anderen Winkel bezüglich des externen Magnetfeldes. Dies könnte die Messungen beeinflusst haben (siehe Kapitel 6).

Im folgenden Abschnitt wird erläutert, wie aus den Hallmessungen der ip- und der oop-Drehung wertvolle Informationen über die magnetische Anisotropie von Sr_2CrReO_6 gewonnen werden können. Dabei spielt insbesondere der Hallwiderstand im Nullfeld eine entscheidende Rolle.

5.3.3 Bestimmung der harten Achsen aus der Remanenz

Der Hallwiderstand im Nullfeld ($\rho_{\text{Hall}}(0 \text{ T})$), den man erhält, wenn das maximale positive Feld auf 0 T reduziert wird, wird im Folgenden als Remanenz bezeichnet. Die Remanenz hängt ausschließlich von der Orientierung der Magnetisierung ab, da kein äußeres Feld vorhanden ist. Aus der Remanenz bei bestimmten Winkeln θ bzw. ϕ kann auf die Orientierung und die Art der Achsen der magnetischen Anisotropie geschlossen werden.

Bestimmung der harten Achsen bei der ip-Drehung

Betrachten wir zuerst eine Situation, bei der das externe Feld in der Filmebene liegt. Abbildung 5.10 zeigt schematisch zwei idealisierte Messkurven bei einem Feldverlauf von maximal positivem zu maximal negativem Feld (Down-Sweep \downarrow), je nachdem ob das Feld entlang einer magnetisch harten (blaue Kurve) oder leichten (rote Kurve) Achse orientiert ist. Wie Gleichung (4.13) zeigt, ist der Hallwiderstand proportional zur z-Komponente der Magnetisierung M_z . Im Hochfeldbereich sind beide Kurven identisch, da davon ausgegangen wird, dass die Zeeman-Energie, die durch das maximale Feld erzeugt wird, deutlich größer als die Anisotropiebeiträge zur freien Energie sind. Deshalb ist die Magnetisierung in Feldrichtung orientiert, liegt also in der Filmebene. Ihre z-Komponente und damit auch der Hallwiderstand sind klein (Punkt 1). Je nach Art der Achse, entlang der das Feld orientiert ist, zeigt sich ein sehr unterschiedlicher weiterer Verlauf der ρ_{Hall} -Kurven. Ist das Feld entlang einer leichten Achse orientiert und wird die Größe des externen Feldes reduziert, verändert die Magnetisierung ihre Orientierung nicht, da auch im Nullfeld die



Abbildung 5.10: Schematische Darstellung von zwei typischen Hysteresekurven für Feld || Filmebene.

ursprüngliche Orientierung der Magnetisierung eine energetisch günstige Position bleibt. Die Remanenz ist also klein (Punkt 2"). Auch nach dem Ummagnetisierungsprozess ist die Magnetisierung entlang der leichten Achse orientiert (Punkt 3). Der Hallwiderstand ist also im gesamten Feldbereich klein.

Anders ist die Situation, wenn das externe Feld entlang einer magnetisch harten Achse orientiert ist. Bei einer Reduzierung des externen Feldes wird die Zeeman-Energie kleiner und kommt in die Größenordnung der Anisotropieenergie. Die Magnetisierung beginnt sich in Richtung einer leichten Achse zu bewegen. Liegt diese Richtung nicht in der Filmebene, vergrößert sich die z-Komponente der Magnetisierung und damit auch der Hallwiderstand. Bei einem Feld von 0 T verschwindet die Zeeman-Energie und die Magnetisierung ist entlang einer leichten Achse orientiert. Die Remanenz ist also groß (Punkt 2'). Bei negativem Feld beginnt der Ummagnetisierungsprozess. Je nach Form der freien Energie kann, wie z.B. in Abb. 5.10 gezeigt, ein Vorzeichenwechsel des Hallwiderstandes auftreten. Mit ansteigendem negativem Feld nimmt der Zeemanterm sukzessive zu und die Magnetisierung wird wieder in Feldrichtung, also in die Filmebene, gezwungen. Der Hallwiderstand nimmt ab, bis er bei maximal negativem Feld einen sehr kleinen Wert erreicht (Punkt 3).

Ein großer remanenter Hallwiderstand bei einer Feldorientierung in der Filmebene identifiziert also eine harte Achse, ein niedriger eine leichte.

Abbildung 5.11 zeigt die aus der ip-Drehung bestimmten Remanenzen. Die schwarzen Punkte stellen positive Werte der Remanenz dar, die roten negative. Volle Punkte sind Messwerte, die halbgefüllten sind punktgespiegelte Messwerte. Dabei wird davon ausgegangen, dass die $\rho_{\text{Hall}}(H)$ -Messung bei der ip-Drehung eine 180°-Periode zeigt. Vergleicht man die Remanenzen für die verschiedenen Winkel, findet man vier Winkel ϕ , bei denen eine hohe Remanenz auftritt: $\phi = 0^{\circ}$, 90°, 180° und 270°. Nach der obigen Argumentation



Abbildung 5.11: Remanenz der ip-Drehung für verschiedene Winkel ϕ .

kennzeichnet dies die harten Achsen. Man findet also eine biaxiale in-plane-Anisotropie.

Aus Abbildung 5.11 ist ebenfalls zu erkennen, dass die harten Achsen bei 0° und 90° nicht äquivalent sind. Die Remanenz bei 90° erreicht einen höheren Wert, außerdem fällt die Remanenz bei den angrenzenden Winkeln schwächer ab als um die Achse bei 0°. Die Achse ist also härter als die bei 0°. Die zu erkennende Asymmetrie des Maximums bei 90° kann in der Genauigkeit der Messung und in der Schrittweite von 10° begründet sein.

Bemerkenswert ist außerdem, dass die, von einer harten Achse aus gesehen nächstliegenden leichten Achsen, nicht in der Filmebene liegen. War die Magnetisierung bei hohem Feld entlang der harten Achse bei 0° oder 90° orientiert, so bewegt sie sich mit abnehmendem Feld auch in oop-Richtung - sonst wäre keine Zunahme des Hallwiderstandes erkennbar. Die leichte Achse hat also eine oop-Komponente, was aufgrund des erwarteten kubischen Beitrags zur Anisotropie nicht verwunderlich ist.

Auch die andere näher untersuchte Probe (HM32) zeigt qualitativ ein äquivalentes Verhalten.

81

Bestimmung der harten Achsen bei der oop-Drehung

Neben der ip-Drehung können auch die Remanenzen der oop-Drehung analysiert werden. Dabei betrachten wir die Situation, bei der das Magnetfeld orthogonal zur Filmoberfläche steht ($\theta = 90^{\circ}$). Abbildung 5.12 zeigt zwei idealisierte Messkurven für einen Down-Sweep \downarrow . Je nach Art der Achse erhält man zwei sehr unterschiedliche Verläufe. Die rote



Abbildung 5.12: Schematische Darstellung zweier idealisierter Hysteresekurven für Feld \perp Filmebene.

Kurve zeigt den Fall, dass oop eine leichte Achse ist. Wir starten bei Punkt 1. Das Feld hat den maximalen positiven Wert, die Magnetisierung zeigt in Feldrichtung (z-Achse). Mit abnehmendem Feld ändert sich die Orientierung der Magnetisierung nicht, da sie bereits entlang der leichten Achse liegt. Die Remanenz ist also groß (Punkt 2'). Erst bei einem negativen Feld klappt die Magnetisierung um. Der dann erreichte Wert (Punkt 3) ändert sich kaum mehr bei stärker werdendem negativen Feld.

Vollkommen anders ist die Situation, wenn die z-Richtung eine harte Achse der Magnetisierung ist. Nur durch ein sehr starkes äußeres Feld kann die Magnetisierung vollständig in die z-Richtung gezwungen werden (Punkt 1). Mit abnehmendem Feld nimmt die z-Komponente ab. Im Nullfeld liegt die Magnetisierung nahe der Filmebene, die Remanenz ist klein (Punkt 2"). Mit Steigerung des negativen Feldes nimmt die z-Komponente wieder zu. Bei Punkt 3 liegt die Magnetisierung in der -z-Richtung.

Der große Unterschied des remanenten Hallwiderstandes ermöglicht also eine Unterscheidung zwischen leichter und harter Achse entlang der oop-Richtung.

Abbildung 5.13 zeigt die Remanenzen, die aus den $\rho_{\text{Hall}}(H)$ -Messungen für die einzelnen Winkel θ der oop-Drehung ermittelt wurden. Die schwarzen Punkte stellen wieder positive Werte dar, die roten negative. Volle Punkte sind Messwerte, die halbgefüllten sind punktgespiegelte Messwerte. Über nahezu den gesamten Winkelbereich hat die Remanenz einen hohen Wert von etwa 5 × 10⁻⁸ Ωm. Lediglich im Bereich der oop-Orientierung des Feldes,



Abbildung 5.13: Remanenz der oop-Drehung für verschiedene Winkel θ .

also für $\theta = 90^{\circ}$ und 270° sinkt die Remanenz auf einen Wert von etwa $0.15 \times 10^{-8} \Omega m$ ab. Nach obiger Diskussion kennzeichnet das eine harte Achse.

Bei Winkeln des externen Feldes von 0° und 180° liegt das Feld in der Filmebene. Die Argumentation bei der ip-Drehung ist also anzuwenden. Der beobachtete große Wert der Remanenz lässt auf eine harte Achse schließen. Dieses Ergebnis ist konsistent mit der ip-Drehung, bei der der zu $\theta = 0^{\circ}$ äquivalente Winkel $\phi = 0^{\circ}$ ebenfalls als Lage einer harten Achse identifiziert wurde.

Zusammenfassend kann man festhalten, dass die [100]-, [010]- und [001]-Richtungen bezüglich der pseudokubischen Einheitszelle von Sr_2CrReO_6 harte Achsen sind und die leichten Achsen nicht in der Filmebene liegen.

5.3.4 Bestimmung der leichten Achsen

Ziel dieses Abschnittes ist es, Hinweise auf die Orientierung der leichten Achsen zu erhalten. Nachdem der Hallwiderstand proportional zur z-Komponente der Magnetisierung ist, bedeutet ein zunehmender Betrag des Hallwiderstandes eine Zunahme der oop-Komponente der Magnetisierung und damit eine Bewegung der Magnetisierung in oop-Richtung. In Abb. 5.14 sind die drei möglichen Situationen bei einem Feldsweep



dargestellt: Wir gehen hier davon aus, dass die Magnetisierung gesättigt ist, man also

Abbildung 5.14: Veränderung des Hallwiderstandes mit abnehmendem Feld.

einen makroskopischen Magnetisierungsvektor betrachten kann und Domänenbildung zu vernachlässigen ist. Gestartet wird bei hohem Feld. Die Magnetisierung ist gesättigt und zeigt in Richtung des Magnetfeldes. Der genaue Wert des Hallwiderstandes hängt von dem Winkel des Feldes bezüglich der Filmoberfläche ab. Reduziert man nun das Feld, so ändert sich anfangs nichts. Die Zeeman-Energie des Feldes ist noch deutlich größer als die Anisotropieenergien und die für die Magnetisierung energetisch günstigste Position bleibt gleich. Reduziert man das Feld weiter, so kommt man in den Bereich, in dem die Anisotropiebeiträge ähnlich groß wie die Zeeman-Energie werden. Die Magnetisierung bewegt sich entlang des lokalen Minimums der freien Energie. Ist jetzt eine Krümmung des Hallwiderstandes hin zu einem höheren Widerstand (Abb. 5.14 links) zu beobachten, bewegt sich die Magnetisierung weiter in oop-Richtung. Die nächstliegende leichte Achse befindet sich also weiter out-of-plane als die momentane Orientierung des Feldes. Im umgekehrten Fall, also wenn die Krümmung des Hallwiderstandes mit abnehmendem Feld hin zu kleinerem Widerstand geht (Abb. 5.14 Mitte), befindet sich die leichte Achse zwischen Feldwinkel θ und der Filmoberfläche. Verändert sich der Hallwiderstand mit abnehmendem Feld nicht (Abb. 5.14 rechts), schließt das Feld den gleichen Winkel zur Filmoberfläche ein wie die leichte Achse.

Dabei ist zu beachten, dass, wenn die Magnetisierung in einzelne Domänen zerfällt, die gemittelte z-Komponente der gesamten Magnetisierung abnimmt und damit auch der Hallwiderstand. Dieser Effekt könnte eventuell den geringen Hallwiderstand bei $\theta = 90^{\circ}$ und 270° erklären.

In Abbildung 5.15 ist der Hallwiderstand $\rho_{\text{Hall}}(H)$ gegenüber dem Feld für oop-Winkel $0^{\circ} \leq \theta \leq 180^{\circ}$ zu sehen. Zur Identifikation der Orientierung der leichten Achse muss man also diejenige Messkurve finden, bei der keine Krümmung bis zum Abknicken der Hysterese zu erkennen ist. Die in Abb. 5.15 für hohe Felder sichtbare Steigung ist auf den normalen Halleffekt zurückzuführen. Die Kurven, bei denen sowohl bei großen positiven, wie auch bei großen negativen Feldern keine Krümmung zu erkennen ist, sind die bei



Abbildung 5.15: $\rho_{\text{Hall}}(H)$ bei verschiedenen Orientierungen des externen Feldes bei der oop-Drehung. Große Abbildung: Gesamtübersicht. Links unten: Ausschnitt aus dem Bereich bei negativem Feld. Rechts unten: Ausschnitt aus dem Bereich bei positivem Feld.

einem Winkel von $120^{\circ} \leq \theta \leq 130^{\circ}$. Die leichten Achsen schließen also einen Winkel von 120° bis 130° mit der Filmoberfläche ein. Auffällig ist, dass die Messkurven bei 60° bzw. 50° , die der Kristallsymmetrie nach äquivalent wie die oben bestimmten sein sollten, eine Krümmung zeigen. Diese Asymmetrie wird im folgenden Abschnitt genauer diskutiert. Ein analoges Verhalten im Magnetotransport wurde auch bei der anderen näher untersuchten Probe (HM32) gefunden.

5.3.5 Asymmetrie der leichten Achsen

Neben der Art der Achsen entlang der Kristallrichtungen [100], [010] und [001] sind auch die dazwischenliegenden Bereiche von Interesse. Dazu wird noch einmal auf Abb. 5.12 und die anschließende Analyse zurückgegriffen. Es ist nämlich nicht nur eine Unterscheidung zwischen harter und leichter Achse möglich, sondern man kann auch die Härte zweier Orientierungen vergleichen. Dazu wird die Differenz der Differenzen der Teiläste berechnet:

$$D := |(|\rho_{\text{Hall}}(\text{Punkt3}) - \rho_{\text{Hall}}(\text{Punkt2})|) - (|\rho_{\text{Hall}}(\text{Punkt1}) - \rho_{\text{Hall}}(\text{Punkt2})|) | (5.16)$$

Entsprechend der Diskussion in Abschnitt 5.3.3 und den Bezeichnungen der Punkte in Abb. 5.12 liegt für große Werte von D eine leichte Achse vor. Es wird davon ausgegangen, dass eine Bewegung der Magnetisierung aus der Drehebene hinaus das Ergebnis nicht bzw. nur geringfügig beeinflusst.

Diese Methode funktioniert umso besser, je näher das Feld Richtung out-of-plane zeigt. Für eine Orientierung des Feldes in der Filmebene stimmt die Interpretation nicht. So würde D für ein Feld in der Filmebene entlang einer leichten Achse einen geringen Wert annehmen (siehe Diskussion in Abschnitt 5.3.3). Aus diesem Grunde werden die Bereiche um die ip-Orientierung des Feldes ($-40^{\circ} \le \theta \le +40^{\circ}$ und $+140^{\circ} \le \theta \le +220^{\circ}$) von der Analyse ausgeschlossen. Sie sind grau hinterlegt.

Abb. 5.16(a) zeigt D in Abhängigkeit des oop-Winkels θ . Bemerkenswert ist, dass die Werte von D für die 60°- und die 120°-Achse signifikant verschieden sind, die Achsen also verschieden leicht sind. Aus der Kristallsymmetrie sind symmetrische Werte zu erwarten, da die Einheitszelle tetragonal ist (siehe Kapitel 2) und somit in-plane immer noch eine hohe Symmetrie vorhanden ist.

Zu beachten ist, dass wie in Abb. 5.12 schematisch dargestellt die Hysteresen entlang harter und leichter Achsen die gleichen Sättigungswerte erreichen. Dies ist für die gemessenen Kurven, wie in Abb. 5.15 zu sehen ist, nicht gegeben. Nachdem aber nicht das absolute Signal für die Interpretation herangezogen wurde, sondern die Differenz der Differenzen, sollte der Einfluss eines sich ändernden "Sättigungswertes" gering sein.

Die Asymmetrie zwischen 60° und 120° wurde auch mittels SQUID-Magnetometrie untersucht. Abbildung 5.17 zeigt Messkurven, bei denen der Winkel des äußeren Feldes zu einer bestimmten Kante des Films etwa 120° und anschließend 60° betrug. Aufgrund



Abbildung 5.16: D in Abhängigkeit des oop-Winkels θ in zwei unterschiedlichen Auftragungen. Die beiden verschiedenen leichten Achsen sind als "leicht 120°" und "leicht 60°" bezeichnet.

des geringen gemessenen magnetischen Volumens sind die Daten leicht verrauscht. Um eventuelle Messartefakte auszuschließen, wurden die Proben mehrmals abwechselnd unter den beiden Orientierungen eingebaut und gemessen. Es zeigt sich, dass der Unterschied der beiden Orientierungen (grün schraffierter Bereich in Abb. 5.17) reproduzierbar ist. Die bei einem Winkel von 120° aufgenommenen M(H)-Kurven zeigen eine größere Sättigungsmagnetisierung und umschließen eine größeres Fläche. Zu beachten ist, dass bei den SQUID-Messungen eine andere Komponente der Magnetisierung gemessen wird als bei den Transportmessungen. Deshalb sind die bei der Transportmessung eingestellten Winkel nicht direkt auf die der SQUID-Messungen übertragbar. Ziel war hier lediglich eine Bestätigung der Asymmetrie der beiden Orientierungen. Sie ist auch bei diesen Untersuchungen eindeutig zu erkennen.

Damit ist festzuhalten, dass sowohl die Transport- als auch die SQUID-Messungen eine Asymmetrie zwischen den Winkeln $\theta = 60^{\circ}$ und 120° zeigen.

5.3.6 oop-Drehung bei 14 T

Das im Folgenden beschriebene Experiment verdeutlicht erneut die starke Anisotropie der Sr_2CrReO_6 -Filme. Das Feld wurde auf 14 T eingestellt. Anschließend wurde der Winkel von -100° bis 280° gedreht und der Querwiderstand in 5°-Schritten aufgezeichnet. Nach Erreichen von 280° wurden weitere Messpunkte während des Zurückdrehens auf -100° aufgenommen. So kann die Abhängigkeit der Orientierung der Magnetisierung von der Vorgeschichte untersucht werden. Im Anschluss wurde das Feld auf -14 T gesetzt und Messpunkte ebenfalls bei beiden Drehrichtungen aufgezeichnet. Um, wie bei

87



Abbildung 5.17: SQUID-Messung bei unterschiedlichen Orientierungen des Feldes. Die Messungen wurden mehrmals wiederholt. Es ist ein deutlicher Unterschied in der Hystereseform zu erkennen (grün schraffierter Bereich).

den $\rho(H)$ -Messungen, den reinen Hallwiderstand aus dem gemessenen Querwiderstand zu extrahieren, wurden die Messkurven in der zu Gleichung (4.17) analogen Form antisymmetrisiert:

$$\rho_{\text{Hall}}(14\,\text{T}) = \rho_{quer}^{antisym}(14\,\text{T}) := \frac{\rho_{\text{quer}}(14\,\text{T}) - \rho_{\text{quer}}(-14\,\text{T})}{2}$$
(5.17)

Die schwarzen und roten Messpunkte in Abb. 5.18(a) zeigen das Ergebnis. Die blauen Messpunkte sind die Hallwiderstände bei 14 T, die aus den $\rho_{\text{Hall}}(H)$ -Messungen extrahiert wurden. Bei der $\rho_{\text{Hall}}(H)$ -Messung wurde bei einem Winkel von -90° begonnen und der Winkel dann erhöht. Man erkennt, dass die Messpunkte aus der Drehung in weiten Winkelbereichen sehr gut mit den aus den $\rho_{\text{Hall}}(H)$ -Messung gewonnenen Punkten übereinstimmen. Außerdem von Interesse ist, dass die Messpunkte für beide Drehrichtungen sehr ähnlich verlaufen. Insbesondere die Sprünge bei den oop-Orientierungen treten bei beiden Drehrichtungen in äquivalente Richtungen auf. Die Orientierung der Magnetisierung bei 14 T ist also kaum von der Vorgeschichte abhängig.

Ein Vorzeichenwechsel des Hallwiderstandes tritt auf, wenn die z-Komponente der Magnetisierung ihr Vorzeichen ändert, also wenn die Magnetisierung von einer Seite des Films auf die andere wechselt. Man erwartet, dass bei einem Feld von 14 T, das eine sehr hohe Zeeman-Energie erzeugt, die Magnetisierung entlang der Feldrichtung orientiert ist und die Anisotropie des Kristalls keine Rolle mehr spielt. Rotiert nun das Feld, so sollte eine



Abbildung 5.18: Variation von θ bei konstantem äußeren Feld. (a) zeigt beide Drehrichtungen und die aus den $\rho_{\text{Hall}}(H)$ -Messungen extrahierten Punkte. Das Inset zeigt die Hysterese im Bereich des Sprungs. (b) zeigt den Hallwiderstand bei der Drehung von $-95^{\circ} \rightarrow 270^{\circ}$ in Polarkoordinaten.

sinusförmige Abhängigkeit des Hallwiderstandes (orange Kurve in Abb. 5.18(a)) zu erkennen sein. Bei einem Winkel von 0° und 180° erwartet man kein Signal, da dort Magnetfeld und Magnetisierung in der Ebene liegen sollten, bei den oop-Orientierungen müssten Maxima auftreten. Es ist aber zu erkennen, dass zwischen Messpunkten und Simulation deutliche Unterschiede bestehen, insbesondere im Bereich der oop-Orientierungen. Bei einer Drehung von $\theta = 0^{\circ}$ zu höheren Winkeln sollte der Hallwiderstand zunehmen. Er erreicht allerdings bei 50° ein lokales Maximum und nimmt dann wieder ab. Die Magnetisierung bewegt sich also in Richtung Filmebene, obwohl das Magnetfeld weiter in oop-Richtung rotiert. Bei einem Winkel von 85° beträgt der Hallwiderstand nur noch $0.7 \times 10^{-8} \Omega m$, bei den aus den $\rho_{\text{Hall}}(H)$ -Messungen gewonnen Messpunkten ist er sogar negativ. In diesem Winkelbereich hängt die Orientierung also von der Vorgeschichte ab. Sobald die oop-Richtung überschritten ist, steigt der Hallwiderstand sprunghaft an und erreicht für einen Winkel von 105° einen Maximalwert von $9.9 \times 10^{-8} \Omega m$. Die Magnetisierung klappt also in oop-Richtung, so dass die z-Komponente maximal wird. Anschließend nimmt der Betrag wieder kontinuierlich mit dem rotierenden äußeren Feld ab, bis bei 190° der Nulldurchgang stattfindet.

Generell erkennt man zwischen den beiden Drehrichtungen (schwarz und rot) eine leichte Verschiebung von etwa 5°. Das ist wahrscheinlich durch das Spiel des Gewindes für die Winkelsteuerung bedingt. Zusätzlich ist im Bereich des Sprunges ($\theta = 90^{\circ}$) eine Hysterese zu erkennen. Das Inset zeigt, dass sie eine Breite von 25° hat, also nicht allein mit dem Spiel des Gewindes erklärt werden kann.

89

Zur Verdeutlichung des Hallwiderstandsverhaltens wurden die Messpunkte bei ansteigendem Winkel in Polarkoordinaten aufgetragen (siehe Abb. 5.18(b)). Die blauen Striche markieren die harten Achsen. Schwarze Symbole kennzeichnen positive Werte des Hallwiderstandes, magentafarbene negative.

Ursache für die Verschiebung des Vorzeichenwechsels des Hallwiderstandes bei 0° bzw. 180° um etwa 15° kann ein leicht verkippter Einbau der Probe und die harte Achse bei diesem Winkel sein. Zur Überwindung dieser Richtung ist eine erhöhte Energie notwendig, die erst bei einem leicht größeren Winkel vorhanden ist.

Interessanter ist die Abnahme des Hallwiderstandes im Bereich von 50° bis 90° und der anschließende Sprung. Ursache könnte die harte Achse in z-Richtung sein. Das Vorhandensein von harten Achse bei 0° und 90° wurde in Abschnitt 5.3.3 aus einer Analyse der Remanenzen festgestellt. Unter der Annahme, dass die oop-Richtung so hart ist, dass die Anisotropieenergie in der gleichen Größenordnung oder größer als die Zeeman-Energie eines Feldes von 14 T ist, kann es sein, dass sich das Minimum der freien Energie bei einer oop-Rotation des Feldes im Bereich von $55^{\circ} \leq \theta \leq 105^{\circ}$ aus der Drehebene heraus bewegt und dass dabei die z-Komponente abnimmt.

Wie in Abb. 5.19 zu erkennen ist, zeigt auch die andere intensiv untersuchte Probe HM32 eine deutliche Abweichung im Verhalten des Hallwiderstandes vom erwarteten Verlauf (orange Kurve). Diese Messungen wurden bei einem Feld von 8 T durchgeführt.



Abbildung 5.19: Variation von θ bei einem konstanten äußeren Feld von 8 T für zwei unterschiedliche Proben.

Anstatt des erwarteten Maximums bei einem Winkel von 90° tritt ein lokales Minimum bei 105° auf. Das führt zu deutlich unterschiedlichen Werten für $\rho_{\text{Hall}}(60^\circ)$ und $\rho_{\text{Hall}}(120^\circ)$. Der bei Probe HM29 beobachtete Sprung ist nicht vorhanden. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, dass Probe HM32 deutlich schlechtere strukturelle und magnetische Eigenschaften besitzt.

Ein Sprung im Querwiderstand bei der oop-Orientierung wurde auch von Ogrin *et al.* [50] beobachtet. Er wird dort auf den Einfluss des planaren Halleffektes zurückgeführt. Bei einer leicht verkippten Drehebene der oop-Drehung ändert die *x*-Komponente der Magnetisierung bei einem Winkel von 90° schlagartig ihr Vorzeichen, was in einem Vorzeichenwechsel des PHEs und damit des Querwiderstandes mündet. Der Unterschied der hier diskutierten Messungen zu denen von Ogrin ist, dass die hier verwendeten Daten antisymmetrisiert sind, also das Verhalten des symmetrischen PHEs keinen Einfluss haben sollte. Als Ursache des hier beobachteten Sprunges kommt also in erster Linie die starke Anisotropie in Frage.

Festzuhalten bleibt, dass die Anisotropie von Sr_2CrReO_6 sehr stark und auch bei Feldern von 14 T noch zu erkennen ist.

5.3.7 Temperaturabhängigkeit der Anisotropie

Die magnetische Anisotropie ist in aller Regel temperaturabhängig. Auch bei Sr₂CrReO₆ ist dies der Fall. Abbildung 5.20(a) zeigt die Abhängigkeit des Längswiderstandes der ip-Drehung von Drehwinkel ϕ und Temperatur T. Der Widerstand ist auf den maximalen Widerstand bei $\phi = 0^{\circ}$ normiert:

$$\Delta \rho_{xx} = \frac{\rho_{xx}(\phi) - \rho_{xx}(0^{\circ})}{\rho_{xx}(0^{\circ})} \cdot 100\%$$
(5.18)

Dabei ist $\rho_{xx}(\phi)$ der Längswiderstand bei einem Winkel ϕ des äußeren Feldes und $\rho_{xx}(0^{\circ})$ der Widerstand für das Feld parallel zur Stromrichtung. $\Delta \rho_{xx}$ gibt also die prozentuale Abnahme des Widerstandes in Bezug auf die 0°-Orientierung an. Die Messung bei 10 K zeigt, wie bereits in Abschnitt 5.3.1 diskutiert, zwei ausgeprägte Minima bei etwa $\pm 60^{\circ}$ und Maxima bei $\pm 90^{\circ}$. Mit zunehmender Temperatur verschiebt sich das Minimum hin zu höheren Winkeln (magentafarbene Pfeile), bis es, wie in der bei 250 K aufgezeichneten Kurve zu sehen ist, bei $\pm 90^{\circ}$ liegt. Die Anisotropie hat sich also geändert. Diese Änderung ist in der polaren Auftragung in Abb. 5.20(b) deutlich zu sehen.

Die schwarzen Messpunkte, aufgenommen bei 10 K, zeigen vier Maxima. Das ist ein Zeichen für zwei harte Achsen, also eine biaxiale in-plane-Anisotropie. Die blauen Messpunkte (250 K) hingegen zeigen lediglich zwei Maxima ($\phi = 0^{\circ}$ und 180°). Es liegt nur noch eine einzelne harte Achse vor, die in-plane-Anisotropie ist also uniaxial. Eine Änderung der Anisotropie mit der Temperatur ist im allgemeinen in der unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit von kubischer und uniaxialer Anisotropie begründet [73].

Die Messungen zeigen also, dass die in-plane-Anisotropie von biaxial bei tiefen Temperaturen zu uniaxial bei hohen Temperaturen wechselt. Der Übergang findet im Bereich von $100 \text{ K} \leq T \leq 250 \text{ K}$ statt, wobei für eine weitere Eingrenzung zusätzliche Messungen nötig sind.



Abbildung 5.20: Temperaturabhängigkeit der Anisotropie. Hier dargestellt am Beispiel der ip-Drehung. (a) Längswiderstand gegenüber Drehwinkel ϕ für verschiedene Temperaturen. (b) Änderung der Anisotropie von biaxial bei 10 K auf uniaxial bei 250 K.

5.3.8 Winkelabhängige SQUID-Messungen- Anisotropie

Wie in der Einleitung dieses Kapitels dargelegt, sind FMR-Messungen mit der zur Verfügung stehenden Anlage für Sr_2CrReO_6 -Filme nicht anwendbar. Deshalb wurden die Ergebnisse der Magnetotransportmessungen bezüglich der magnetischen Anisotropie mittels winkelabhängiger SQUID-Messungen verifiziert.



Abbildung 5.21: Winkelabhängige SQUID-Messungen für Feldorientierungen entlang [100], [110] und [001] in der pseudokubischen Notation. Der grün schraffierte Bereich kennzeichnet den Unterschied der von den Hysteresen der beiden ip-Orientierungen eingeschlossenen Flächen.

Abbildung 5.21 zeigt die bei 25 K für verschiedene Orientierungen gemessenen Kurven. Die schwarzen und roten Messpunkte sind für das äußere Feld in der Filmebene entlang der [100]- und [110]-Richtung in der pseudokubischen Notation. Bei den blauen Messpunkten war das Feld orthogonal zur Filmoberfläche orientiert. Zwischen den beiden ip-Orientierungen ist ein deutlicher Unterschied zu erkennen (grün schraffierter Bereich). Bei Feld entlang [100] nimmt die Magnetisierung mit abnehmendem Feld deutlich stärker ab als bei Feld entlang [110]. Dort ist bis zur Remanenz nahezu kein Abfall der Magnetisierung zu erkennen. Folglich ist die [110]-Richtung eine leichtere Achse als die [100]-Richtung. Dies bestätigt die Ergebnisse der Magnetotransportmessungen in Abschnitt 5.3.3. Die Sättigungswerte der Magnetisierung und die Koerzitivfelder sind in beiden Kurven etwa gleich.

Bei der Messung mit Feld senkrecht zur Filmoberfläche zeigt sich ein vollkommen anderes Verhalten. Das Koerzitivfeld hat stark abgenommen, was ein Zeichen für eine harte Achse ist. Es beträgt lediglich 65 mT. Auch die Sättigungsmagnetisierung hat von $0.85 \,\mu_B/f.u.$ auf $0.52 \,\mu_B/f.u.$ abgenommen. Das ist ein messtechnisches Artefakt und auf die große Anisotropie zurückzuführen. Bei der Auswertung der SQUID-Messung wird eine Ursprungsgerade subtrahiert, um den diamagnetischen Beitrag des Substrates zu eliminieren. Die Steigung dieser Geraden wird durch die Steigung der Fitgerade für den Hochfeldbereich (5 T bis 7 T), in dem von einer gesättigten Magnetisierung ausgegangen wird, bestimmt. Die Magnetotransportmessungen legen nahe, dass die Magnetisierung bis zu Feldern weit über 14 T nicht gesättigt ist. Michalik *et al.* [13] geben Felder oberhalb von 25 T für eine Sättigung an. Ohne eine Sättigung kann der Diamagnetismus nicht richtig bestimmt werden, was zu einer Reduktion der Sättigungsmagnetisierung führt. Aufgrund des Umbaus der Probe zwischen den Messungen der einzelnen Orientierungen kann auch nicht einfach die Steigung der ip-Orientierung verwendet werden.

Im Gegensatz dazu steht eine weitere mögliche Interpretation. Sie geht von der Zusammensetzung des magnetischen Moments aus einem Spin- und einem orbitalen Anteil aus. Der Spinanteil ergibt sich, wie in Kapitel 2 beschrieben, aus dem ionischen Bild zu $1\mu_B/f.u.$ Die Dichtefunktional-Theorie- Berechnungen von Vaitheeswaran *et al.* [2] ergeben ein zusätzliches Bahnmoment für das Re-Ion von $0.3\mu_B/f.u.$ und damit ein Gesamtmoment von $1.3\mu_B/f.u.$ Da das Bahnmoment mit der Kristallstruktur verknüpft ist und hier ein epitaktischer, einkristalliner Film untersucht wurde, ist es sehr wahrscheinlich, dass die Sättigungsmagnetisierung von der Orientierung des äußeren Feldes bezüglich der Kristallachsen abhängt. Die beobachtete Differenz der Sättigungsmagnetisierungen beträgt etwa $0.3 \mu_B/f.u.$.

Neben der Anderung der Sättigungsmagnetisierung ist ein weiteres Charakteristikum der Hysteresekurven ein Knick im Bereich der Remanenz, der bei vielen ip-Messungen beobachtet wurde. Er ist nicht auf eine weichmagnetische Fremdphase zurückzuführen, da er bereits vor dem Nulldurchgang stattfindet. Er könnte in der Anisotropie begründet sein. Nachdem das detektierte Signal proportional zur Komponente der Magnetisierung in Feldrichtung ist, würde bei einem plötzlichen Klappen des Magnetisierungsvektors in eine andere Richtung das Signal abrupt abnehmen.

5.3.9 Vergleich SQUID-Magnetotransport

Interessant ist, inwieweit die Ergebnisse verschiedener Messmethoden, hier die von SQUID und Magnetotransport, miteinander verglichen werden können. Dabei muss, wie bereits mehrfach erwähnt, berücksichtigt werden, dass die Messsignale der beiden Methoden zu unterschiedlichen Komponenten der Magnetisierung proportional sind: Das der SQUID-Messung zur Komponente in Feldrichtung M_F , das des Längswiderstandes bei der Magnetotransportmessung zur Komponente in Stromrichtung M_x und das des Hallwiderstandes zur Komponente senkrecht zur Filmoberfläche M_z . Wichtig ist, dass bei der SQUID-Messung die gemessene Komponente von der Feldrichtung abhängt, während bei der Magnetotransportmessung die Komponenten durch die Probe festgelegt werden. Die Abbildungen 5.22(a) und (b) zeigen Messungen, bei denen von SQUID und Magnetotransport die gemessenen Projektionen von **M** zusammenfallen.



Abbildung 5.22: Vergleich von SQUID- und Transportmessungen. (a) SQUID: Feld entlang [100], Transport: Längswiderstand bei Feld entlang Stromrichtung [100]. (b) Feld ⊥ Filmoberfläche, bei der Transportmessung wird das Hallsignal betrachtet.

Abbildung 5.22(a) zeigt eine SQUID-Messung mit Feld in der Filmoberfläche entlang [100] (schwarze Punkte) und eine Transportmessung (rote Linien) mit Feld und Stromrichtung entlang [100]. Es wird also die gleiche Komponente der Magnetisierung (M_x) gemessen. Man erkennt, dass beide Messkurven sehr gut zusammenpassen. Das Koerzitivfeld der SQUID-Messung bei $\pm 1,1$ T liegt bei demselben Feld wie die Wendepunkte der Transportmessung. Dort sind die Domänen gleichmäßig verteilt und die Streuung an Spinunordnung erreicht ihr Extremum. Dass es hier ein Minimum und nicht wie im einfachen Modell erwartet ein Maximum ist, liegt in der starken Anisotropie des Systems begründet. Auch das Feld, bei dem sich die Hysteresen schließt, stimmt bei beiden Kurven gut überein.

Die zweite hier dargestellte Äquivalenz (Abb. 5.22(b)) betrifft die Orientierung Feld \perp Filmoberfläche für SQUID und Transport. Bei der Transportmessung wird der Hallwiderstand betrachtet. Dabei wurde eine Gerade subtrahiert, um dem normalen Halleflekt Rechnung zu tragen. Zu erkennen ist, dass deutlich verschiedene Steigungen um das Nullfeld herrschen, sich die Feldskalen also nicht genau entsprechen. Dass das Hallsignal qualitativ dem der SQUID-Messung entspricht, aber die Feldskalen nicht genau übereinstimmen, wird auch in (Ga,Mn)As beobachtet [80]. Der Unterschied kann z.B.

darin begründet sein, dass bei der SQUID-Messung das Signal der gesamten Probe, also das von Film und Substrat, gemessen wird. Auch eventuelle Verunreinigungen des Substrates fließen ein. Die Magnetotransportmessung hingegen ist ausschließlich auf den elektrisch leitenden Film sensitiv. Ein weiterer Unterschied ist, dass der anomale Hall-Effekt proportional zu $R_s \cdot M_z(B)$ ist. In den vorausgegangenen Diskussionen wurde davon ausgegangen, dass R_s eine Konstante ist. Wie Gleichung (4.14) zeigt, hängt der Wert aber auch von dem feldabhängigen Längswiderstand ($\rho_{xx}(H)$) ab. Eine leichte Differenz der SQUID- und Magnetotransport-Ergebnisse ist also nicht verwunderlich.

5.4 Freie Energie von Sr₂CrReO₆– Simulation

In diesem Abschnitt soll aus den bisherigen Ergebnissen eine freie Energie für Sr_2CrReO_6 bei 10 K konstruiert werden. Eine genaue quantitative Analyse ist aufgrund der über einen weiten Feldbereich gestreckten Ummagnetisierung ohne ein klares Schaltverhalten und der damit verbundenen Domänenbildung nicht möglich. Es soll hier vielmehr ein qualitatives Modell vorgeschlagen werden.

Der Vorschlag für die freie Energie lautet:

$$F_{tot} = F_{\text{Zeeman}} + F_{\text{c}} + F_{\text{u},[001]} + F_{\text{u},\text{schief}}$$

$$= -\mu_0 M H \left(\sin\beta \sin\gamma \sin\Lambda \sin\Psi + \cos\beta \cos\Lambda + \sin\beta \cos\gamma \sin\Lambda \cos\Psi \right) + \frac{1}{4} K_{\text{c1}} \left(\sin^2 \left(2\beta \right) + \sin^4\beta \sin^2 \left(2\gamma \right) \right) + K_{\text{u,eff},[001]} \left(\sin^2\beta \sin^2\gamma - \frac{1}{2} \right) + K_{\text{u,schief}} \left(0,25 \cdot \left(1,73 \cdot \sin\beta \sin\gamma + \sin\beta \sin\gamma \right)^2 - \frac{1}{2} \right)$$

$$(5.19)$$

Sie setzt sich zusammen aus dem üblichen Zeemanterm und aus drei Anisotropietermen: Einer kubischen Anisotropie mit $K_{c1} < 0$, einer uniaxialen Anisotropie entlang [001] mit $K_{u,eff,[001]} > 0$ und einer schiefen uniaxialen Anisotropie mit $K_{u,schief} > 0$ in der *x-z*-Ebene, 30° zur *z*-Achse geneigt, entlang [407] (magentafarbene Linie in Abb. 5.23). Dabei betragen die relativen Größen der Konstanten $K_{c1} = -8$, $K_{u,eff,[001]} = 3$ und $K_{u,schief} = 3$.

Die Oberfläche der freien Energie ist in Abb. 5.23 für $\mu_0 H = 0$ T, also verschwindenden Zeemanterm dargestellt. Die Winkel beziehen sich auf Abb. 5.1. Als Koordinatensystem wird das pseudokubische System von Sr₂CrReO₆ verwendet. Die Formulierung der kubischen Anisotropie geht von einer Äquivalenz aller drei Kristallachsen [100], [010] und [001] aus. Eine Voraussetzung dafür ist die gleiche Abfolge von Atomen. Bei der pseudokubischen Einheitszelle ist das der Fall (B-O-B'-B-O-B'). Im Gegensatz dazu ist die Atomfolge in der tetragonalen Einheitszelle B-O-B-O-B in [100]- und [010]-Richtung, während in [001]-Richtung die Folge B-O-B'-B-O-B' herrscht (siehe Abb. 2.2). Zum Vergleich sind die zentralen Ergebnisse früherer Abschnitte ebenfalls dargestellt. Die einzelnen Beiträge



Abbildung 5.23: Vorschlag für die Oberfläche der freien Energie von Sr₂CrReO₆. Die Probenoberfläche befindet sich in der x-y-Ebene. Zum Vergleich sind zusätzlich die Messdaten gezeigt. (a) zeigt ein Übersichtsbild. Die schiefe Achse ist magentafarben eingezeichnet. (b) Schnitt durch die x-y-Ebene. (c) Seitenansicht aus Richtung [010]. (d) Draufsicht aus [100]-Richtung. (e) Remanenzen bei der ip-Drehung. (f) Hallwiderstand bei 14 T. (g) Remanenzen bei der oop-Drehung.

können folgendermaßen motiviert werden:

- **Kubischer Beitrag:** Ein kubischer Beitrag darf eigentlich nur in einem kubischen System verwendet werden. Betrachtet man allerdings die pseudokubische Einheitszelle von Sr_2CrReO_6 , so ist die durch eine tetragonale Verzerrung hervorgerufene Abweichung von der kubischen Symmetrie gering und fällt im Rahmen des hier vorgeschlagenen qualitativen Modelles nicht ins Gewicht, zumal die Abweichungen in [001]-Richtung durch den uniaxiale Beitrag korrigiert werden können. Der kubische Beitrag zur freien Energie spiegelt die zweizählige in-plane-Symmetrie, die in Abschnitt 5.3.3 gefunden wurde, wider (Abb. 5.23(e)). Das Vorzeichen der Konstanten K_{c1} wurde negativ gewählt, da nach den Ergebnissen aus Abschnitt 5.3.3 die (pseudo-) kubischen Kristallachsen harte Richtungen sind.
- Uniaxiale Anisotropie entlang [001]: Diese uniaxiale Anisotropie trägt der bei dünnen Filmen vorhandenen Formanisotropie (Abschnitt 5.2.1) und der experimentell bestimmten harten Achse entlang [001] (Abschnitt 5.3.3) Rechnung. Das Vorzeichen der Konstanten ist positiv, da die oop-Richtung sehr hart ist, so dass selbst ein Feld von 14 T nicht ausreicht, die Magnetisierung entlang dieser Richtung auszurichten (Abb. 5.23(g)).
- Schiefe uniaxiale Anisotropie: Die schiefe uniaxiale Anisotropie liegt in der x-z-Ebene und schließt einen Winkel von 30° mit der z-Achse ein (magentafarbene Linie in Abb. 5.23). Diese Richtung wurde gewählt, um die in Abschnitt 5.3.5 gefundene Asymmetrie zwischen dem Winkel $\theta = 60^{\circ}$ und 120° zu erzeugen (Abb. 5.23(f)). Aus der Seitenansicht mit Blick auf die x-z-Ebene (Abb. 5.23(c)) lässt sich diese Asymmetrie gut erkennen.

Die schiefe Achse erzeugt auch die unterschiedliche Härte der harten Achsen bei der ip-Drehung. Abbildung 5.23(b) zeigt den Schnitt durch die Energieoberfläche in der x-y-Ebene. Er zeigt für die beiden Achsen deutlich unterschiedliche Energien (Abstände zum Ursprung) und auch verschiedene Breiten. Dies war auch in Abb. 5.11 für die Remanenzen der ip-Drehung zu erkennen (Abb. 5.23(e)). Die spezielle Orientierung der schiefen Achse führt auch dazu, dass die leichten Achsen nicht bei $\phi = \pm 45^{\circ}$, sondern bei betragsmäßig größeren Winkeln liegen. So ein Verhalten war bei verschiedenen Messungen zu erkennen (Abb. 5.8 und 5.20).

Abb. 5.23(d) zeigt eine Sicht auf die *y-z*-Ebene. Aus dieser Perspektive ist die Energieoberfläche symmetrisch.

Aus dieser Form der freien Energie ist auch der in Abschnitt 5.3.8 beobachtete Unterschied der Sättigungsmagnetisierungen der SQUID-Messungen erklärbar. Legt man das Feld in einer beliebigen Richtung parallel zur Filmoberfläche an (x-y-Ebene), ist die Zeeman-Energie ausreichend groß, die Magnetisierung in die Feldrichtung zu bringen. Führt man allerdings eine Messung mit Feld in z-Richtung durch, so ist für eine vollständige Ausrichtung der Magnetisierung eine sehr große Energie nötig (Abstand Ursprung-Energieoberfläche in z-Richtung). Wenn für ein vollständiges Ausrichten in Feldrichtung die Zeeman-Energie bei 7 T nicht ausreicht, bleibt das detektierte Signal, das proportional zur z-Komponente ist, deutlich kleiner als das der ip-Orientierungen. Die "Sättigungsmagnetisierungen" unterscheiden sich.

Selbstverständlich könnte man noch mehr Details der Messungen durch weitere Beiträge der freien Energie nachbilden. Ziel war es allerdings mit einem minimalen Satz an Anisotropien die Ergebnisse der Messungen zu motivieren.

Einige Punkte sind mit dem vorgestellten Ansatz nicht zu erklären: Z.B. kann das in Abb. 5.11 auftretende 180°-periodische Wechseln des Vorzeichens der Remanenz nicht erklärt werden. Das liegt daran, dass mit einer beliebig orientierten schiefen Achse die Vorzeichen im positiven und negativen Bereich verschieden sind. Aufgrund der Punktsymmetrie ist dies obligatorisch. Diese Periodizität ist mit den standardmäßig zur Verfügung stehenden "Bausteinen" der freien Energie nicht nach zu bilden. Auch eine Verkippung der Probe während der Messung kann einen Vorzeichenwechsel alle 90° nicht erklären. Eine Möglichkeit einer solchen Symmetrie wäre die in Abschnitt 5.2.1 vorgestellte unidirektionale Anisotropie. Aufgrund der begrenzten Zeit konnte dieser Ansatz nicht weiter vertieft werden.
Kapitel 6

Antiferromagnetismus in Sr₂CrReO₆

In diesem Kapitel wird auf den Nachweis und die Auswirkungen des in den Proben vorhandenen Antiferromagnetismus eingegangen. Bei der Kopplung eines Ferromagneten (Ferrimagneten) und eines Antiferromagneten zeigt sich in aller Regel eine Verschiebung der Hysterese bezüglich der Feldachse [76]. Sie kann durch ein Austauschfeld H_{EB}^{1} beschrieben werden. Die erkennbare Verschiebung der Hysterese ist abhängig von dem Winkel zwischen der Richtung des Feldes während des Abkühlens und der Orientierung des Feldes bei der Messung [81, 82]. Maximale Verschiebung wird für eine Feldorientierung parallel zum Einkühlfeld beobachtet, während für eine orthogonale Orientierung keine Veränderung zu erwarten ist. Zudem kann das Austauschfeld das Koerzitivfeld beeinflussen [81].

Im Folgenden wird zuerst auf den Nachweis des Antiferromagnetismus mittels SQUID-Magnetometrie eingegangen. Die anschließende Diskussion befasst sich mit seinem Einfluss auf die Magnetotransportmessungen, im Speziellen auf die Antisymmetrisierung. Abschließend werden mögliche Ursachen des beobachteten Antiferromagnetismus aufgezeigt.

6.1 SQUID

Repräsentativ für alle hergestellten Proben wird hier am Beispiel von Probe HM46 der Nachweis und die Eigenschaften des Antiferromagnetismus erläutert. In Abbildung 6.1 werden SQUID-Hysteresekurven von Probe HM46 gezeigt. Die Probe wurde dabei bei 300 K mit Feld in der Filmebene entlang [100] (ip) oder Feld orthogonal zur Filmoberfläche (oop) eingebaut und bei einem Feld von +7 T bezüglich der SQUID Pickupspulen zentriert. Anschließend wurde die Probe auf 390 K aufgeheizt. Das Abkühlen auf die Messtemperatur von 100 K erfolgte entweder bei einem Feld von +7 T (PFC²), 0 T (ZFC³) oder -7 T (NFC⁴). Die Temperatur der Messung liegt deutlich oberhalb des auch bei der Messung des reinen Substrates zu erkennenden antiferromagnetischen Übergangs bei 44 K (siehe Abschnitt 3.1.3).

 $^{^{1}}$ Exchange Bias

²Positive Field Cooled

³Zero Field Cooled

⁴Negative Field Cooled



Abbildung 6.1: Magnetisierung gegenüber Feld der Probe HM46 nach PFC, ZFC und NFC für verschiedene Orientierungen des externen Magnetfeldes.

Wenn es möglich ist, dem Antiferromagneten bei 390 K und $\pm 7 \text{ T}$ eine Vorzugsrichtung zu geben, so erwartet man eine um das Austauschfeld H_{EB} verschobene Hysteresekurve. Das Austauschfeld H_{EB} und das Koerzitivfeld H_C können folgendermaßen definiert werden [83]:

$$H_{EB} = -\frac{1}{2}(H_1 + H_2)$$
 und $H_C = \frac{1}{2}(H_1 - H_2)$ (6.1)

 H_1 ist das niedrigere und H_2 das höhere Feld, bei dem die Magnetisierung null ist.

Neben dem bereits in Abschnitt 5.3.8 diskutierten sehr unterschiedlichen Kurvenverlauf für die beiden Feldorientierungen ist eindeutig eine Verschiebung der Kurven je nach Größe des Feldes während des Abkühlens zu erkennen. Das Inset zeigt, dass die Hysteresen bei einem Einkühlfeld von +7 T nach links und die bei -7 T nach rechts verschoben sind. Bei einer Feldorientierung während des Einkühlens senkrecht zur Filomberfläche ist auch ein Austauschfeld senkrecht zur Filmoberfläche vorhanden, obwohl dies entlang der sehr harten [001]-Richtung ist. Ein Austauschfeld entlang der harten Achse wurde auch von Sun *et al.* [84] beobachtet. Die nach Gleichung (6.1) berechneten Austauschfelder bei T = 100 K sind in Abb. 6.2(a) aufgetragen. Zum Vergleich wurde auch das Target, das zur Probenherstellung verwendet wurde, untersucht. Es zeigt ebenfalls einen Antiferromagnetismus.



Abbildung 6.2: Antiferromagnetismus in Probe HM46. (a) Austauschfeld von Probe HM46 für Feld parallel (entlang [100]) und senkrecht zur Filmoberfläche. Zum Vergleich ist die Messung des Targets dargestellt. (b) Magnetisierung gegenüber Temperatur für verschiedene Feldorientierungen und Vorgeschichten.

Das aus Abbildung 6.2 ersichtliche unterschiedliche Vorzeichen des Austauschfeldes bei PFC und NFC sowohl bei der ip- als auch bei der oop-Messung bestätigen eine antiferromagnetische Austauschkopplung. Man erwartet allerdings die gleichen Beträge der Austauschfelder für PFC und NFC. Außerdem sollte bei ZFC keine präferenzielle Orientierung des Antiferromagneten und damit auch kein Austauschfeld vorhanden sein. Dies ist aber nur der Fall, falls das Feld oberhalb der Néeltemperatur T_N gesetzt wird und die magnetischen Momente ausgerichtet werden können. Abbildung 6.2(b) zeigt, dass bis zu der hier zugänglichen maximalen Temperatur von 390 K kein Peak eines antiferromagnetischen Übergangs zu erkennen ist. Die Néeltemperatur liegt also höher. Das erklärt auch das nicht symmetrische Austauschfeld. Bei einer Temperatur von 390 K und einem Feld von ± 7 T ist es also nicht möglich, den Antiferromagneten vollständig auszurichten, gleichwohl kann aber eine Vorzugsrichtung erzeugt werden.

Das Vorhandensein eines Antiferromagneten ist eine Eigenschaft aller im Rahmen dieser Arbeit hergestellter Proben, unabhängig davon, ob SrTiO₃ oder BaTiO₃ als Substrat verwendet wurde. In Abb. 6.3 sind die Austauschfelder sämtlicher untersuchter Proben aufgetragen. Abbildung 6.3(a) zeigt die bei 25 K und Abb. 6.3(b) die bei 300 K bestimmten Austauschfelder H_{EB} . Für die Messung bei 25 K wurden die Proben bei 300 K und einem Feld von 7 T eingebaut, zentriert und dann bei angelegtem Feld abgekühlt. Vor der Messung bei 300 K wurden die Proben bei einem Feld von 1 T bis auf 390 K geheizt und dann auf 300 K abgekühlt. Repräsentativ ist für Probe HM29 der Fehlerbalken eingezeichnet. Er ist in erster Linie durch die Schrittweite der Messpunkte, das Rauschen



Abbildung 6.3: Austauschfeld für verschiedene hergestellte Proben: (a) aus der M(H)-Messung bei 25 K. (b) aus der M(H)-Messung bei 300 K.

des Signales und die Unsicherheit in der Filmdicke d bestimmt. Bemerkenswert ist, dass sämtliche Proben ein positives Austauschfeld besitzen. Auch die Messung bei 300 K, also bei Raumtemperatur, zeigt eindeutig ein positives Austauschfeld, trotz des großen Fehlerbalkens. Das Austauschfeld für Probe HM29 beträgt bei 25 K $H_{EB} = (150 \pm 30) \text{ mT}$ und bei 300 K $H_{EB} = (22 \pm 15) \text{ mT}$. Der kleinere Fehlerbalken bei der 300 K-Messung ist durch die größere Steigung der Hysterese im Bereich des Koerzitivfeldes aufgrund des geringeren Sättigungsfeldes bedingt.

Auch die von Asano *et al.* in [15] gezeigte Hysteresekurve eines gesputterten Sr_2CrReO_6 -Dünnflims zeigt eindeutig eine Verschiebung (Abb. 6.4). Auch dort ist folglich ein antiferromagnetischer Beitrag vorhanden.



Abbildung 6.4: Verschiebung der Hysterese bei Asano et al. [15].

Die obige Diskussion zeigt, dass bei nahezu allen hergestellten Proben, unabhängig von Temperatur, Gasatmosphäre und Gasdruck während der Herstellung ein Austauschfeld gefunden wurde. Dabei ist es möglich, dem Antiferromagneten bei 300 K und einem Feld von ± 7 T eine präferentielle Orientierung zu geben, nicht aber, ihn voll auszurichten.

6.2 Magnetotransport

Auch bei den Magnetotransportmessungen sollte der Einfluss des Austauschfeldes zu erkennen sein. Der Einbau der Proben erfolgte bei 300 K und einem Feld von 14 T. Bei diesem Feld wurde auch bis zur Messtemperatur von 10 K abgekühlt. Für die oop-Drehung war das Feld beim Abkühlen orthogonal zur Filmoberfläche entlang [00-1], für die ip-Drehung in der Filmebene entlang [100] orientiert.

Abbildung 6.5 zeigt den Betrag der Differenz des Längswiderstandes $|\Delta \rho_{xx}(H)| = |\rho_{xx}(H\downarrow) - \rho_{xx}(H\uparrow)|$ für den Winkel, bei dem abgekühlt wurde (oop: 270°, ip: 0°) und die dazu orthogonalen Orientierungen.



Abbildung 6.5: $|\Delta \rho_{xx}(H)|$ für bestimmte Feldorientierungen.

Die Insets zeigen den Bereich um das Nullfeld vergrößert. Es ist eine Verschiebung zu erkennen. Dabei ist immer die Kurve des Winkels, bei dem abgekühlt wurde, nicht verschoben, während die dazu orthogonalen Orientierungen verschoben sind. Bei der oop-Drehung beträgt die Verschiebung $\pm 100 \text{ mT}$, bei der ip-Drehung 200 mT bis 300 mT. Die Punktdichte ist allerdings sehr gering. Für eine detaillierte Untersuchung müsste die Schrittweite erheblich reduziert werden.

Im Folgenden soll auf den Querwiderstand und den daraus berechneten Hallwiderstand eingegangen werden. Um zu überprüfen, inwieweit ein Austauschfeld das Ergebnis der Antisymmetrisierung beeinflusst, wurde ein virtuelles Austauschfeld mit verschiedenen Stärken und Orientierungen eingeführt. Die SQUID-Messungen haben bei Probe HM29 für 10 K ein Austauschfeld von 150 mT gezeigt. Um eine obere Abschätzung zu erhalten, wurde die Antisymmetrisierung für Austauschfelder von $\pm 100 \text{ mT}$ und $\pm 200 \text{ mT}$, die in die Richtung des jeweiligen externen Feldes zeigen, durchgeführt. Der antisymmetrisierte spezifische Widerstand wurde dabei, in einer leichten Abwandlung von Gleichung (4.17), für ein Austauschfeld von $\pm 200 \text{ mT}$ berechnet:

$$\rho_{\text{quer}}^{\text{antisym},\pm 200\,\text{mT}}(H) := \frac{\rho_{\text{quer}}(H \pm 200\,\text{mT}\downarrow) - \rho_{\text{quer}}(-H \mp 200\,\text{mT}\uparrow)}{2} = \rho_{\text{Hall}}(H) \quad (6.2)$$

Abbildung 6.6 zeigt das Ergebnis für die oop-Drehung. Die dicken durchgezogenen Linie entsprechen dem ohne Austauschfeld antisymmetrisierten Hallwiderstand. Die dünnen durchgezogenen Linien beschreiben den Hallwiderstand für ein Austauschfeld von $\pm 200 \text{ mT}$. Zwischen den dicken und dünnen durchgezogenen Linien liegen die gestrichelten Kurven, die einem Austauschfeld von $\pm 100 \text{ mT}$ entsprechen. Es ist zu erkennen, dass sich auch im Bereich der Remanenz eine Aufspaltung ergibt, die quantitativ einen Fehlerbalken für die Antisymmetrisierung festlegt. Qualitativ ändert sich das Verhalten aber nicht. Nach wie vor tritt bei den oop-Orientierungen des Feldes nur eine sehr geringe Remanenz auf. Auch der Vorzeichenwechsel des Hallwiderstandes von 60° über +90° zu 120° bleibt erhalten.



Abbildung 6.6: Antisymmetrisierung unter Berücksichtigung eines Austauschfeldes von $\pm 100 \,\mathrm{mT}$ (gestrichelte Linie) und $\pm 200 \,\mathrm{mT}$ (durchgezogene dünne Linie) für verschiedene Winkel θ bei der oop-Drehung.

Dasselbe Verfahren kann man auch für die ip-Drehung anwenden. Abbildung 6.7 zeigt Kurven, die für Winkel $\phi = -90^{\circ}, 0^{\circ}$ und 90° berechnet wurden. Auch hier gilt, dass es leichte quantitative Änderungen gibt, sich das qualitative Verhalten aber nicht ändert.

Festzuhalten ist, dass der vorhandene Antiferromagnet eine Verschiebung der Hysterese bewirkt. Sie ist auch bei den Transportmessungen zu erkennen. Der Antiferromagnet kann allerdings nicht die in Abschnitt 5.3.5 beobachtete Asymmetrie bei der oop-Drehung und den Vorzeichenwechsel der Remanenz alle 90° bei der ip-Drehung erklären. Er bewirkt lediglich eine leichte quantitative Änderung. Das qualitative Verhalten bleibt unberührt.



Abbildung 6.7: Antisymmetrisierung unter Berücksichtigung eines Austauschfeldes von $\pm 100 \text{ mT}$ (gestrichelte Linie) und $\pm 200 \text{ mT}$ (durchgezogene dünne Linie) für verschiedene Winkel ϕ bei der ip-Drehung.

6.3 Ursachen des Antiferromagnetismus in Sr₂CrReO₆

Die Ursachen des Antiferromagnetismus können entweder extrinsisch oder intrinsisch sein. Ein möglicher extrinsischer Ursprung wäre die Bildung einer CrRe-Legierung. Diese sind üblicherweise antiferromagnetisch und können je nach Re-Anteil eine Néeltemperatur von bis zu 600 K besitzen [85, 86]. Die bei zwei Proben entdeckten kristallinen Fremdphasen könnten auf solch eine Legierung zurückzuführen sein. Wie bereits erwähnt waren bei den hier untersuchten Proben im Rahmen der Genauigkeit der Röntgenmessung keine kristallinen Fremdphasen erkennbar. Trotzdem wäre eine amorphe Verunreinigung möglich.

Da auch die M(H)-Messungen des Targets eine Verschiebung zeigen, könnte auch das Target eine Verunreinigung enthalten. Allerdings ist auch hier bei Röntgenmessungen keine Fremdphase zu erkennen. Eine amorphe Fremdphase ist auch hier nicht auszuschließen.

Intrinsisch könnte der Antiferromagnetismus auf die Antisite-Defekte (Abschnitt 2.3) zurückzuführen sein. Durch die Vertauschung von Cr- und Re-Ionen liegen Cr-Ionen nebeneinander. Nach den Goodenough-Kanamori-Anderson Regeln [27] koppeln sie stark antiferromagnetisch und könnten damit einen intrinsischen Antiferromagnetismus hervorrufen. Auch Antiphase-boundaries, die in Magnetit eine wichtige Rolle spielen [87, 88] und auch in Sr_2FeMoO_6 nachgewiesen wurden [89], könnten zu einem Antiferromagnetismus bis oberhalb von Raumtemperatur führen.

Kapitel 7

Sr₂CrReO₆ auf Bariumtitanat

Neben einer reinen Analyse der magnetischen Anisotropie wie in Kapitel 5 ist eine aktive Beeinflussung der magnetischen Eigenschaften von Interesse. Es wurde gezeigt, dass eine Verspannung dünner Manganatfilme deren Magnetwiderstand und die magnetische Anisotropie beeinflussen kann [90, 91]. Auch die Curietemperatur und die Sättigungsmagnetisierung können von der Verspannung abhängen [92]. Unterschiedliche Verspannungen wurden dabei durch die Verwendung von Substraten mit verschiedenen Gitterfehlanpassung oder durch die Herstellung verschieden dicker Filme erzielt. Dabei ist es allerdings schwierig, den intrinsischen Einfluss der Verspannung systematisch zu untersuchen, da andere Parameter wie Stöchiometrie, kristalline Qualität und die Mikrostruktur von Film zu Film verschieden sein können.

Deshalb wurde von Lee *et al.* [93] vorgeschlagen, die strukturellen Phasenübergänge von ferroelektrischen BaTiO₃-Substraten für eine Verspannung zu nutzen. Es kann dann ein einzelner ferromagnetischer Film, der je nach kristalliner Phase des BaTiO₃ unterschiedlich stark verspannt ist, untersucht werden.

Dieser Ansatz ist auch hier verfolgt worden. Ein Sr_2CrReO_6 -Film wurde epitaktisch auf ein BaTiO₃-Substrat aufgewachsen und anschließend mittels SQUID-Magnetometrie und Magnetotransportmessungen bei verschiedenen Verspannungen untersucht.

7.1 Phasendiagramm von BaTiO₃

Bariumtitanat kristallisiert wie auch $SrTiO_3$, in einer Perowskitstruktur. Dabei kann $BaTiO_3$ je nach Temperatur in unterschiedlichen kristallinen Phasen vorliegen.

Abbildung 7.1 zeigt das Phasendiagramm von BaTiO₃, entnommen aus [94]. Die Längen der einzelnen Gitterkonstanten und deren Veränderungen mit der Temperatur sind für die jeweiligen Phasen eingezeichnet. Dabei beziehen sich die Längenangaben auf die pseudokubische Einheitszelle. Diese ist für jede Phase skizziert. Die strukturelle Verzerrung der Einheitszelle bei Temperaturen unterhalb von 118°C geht einher mit dem Auftreten einer spontanen Polarisation. BaTiO₃ wird ferroelektrisch. Die Orientierung des Polarisationsvektors \mathbf{P}_{s} hängt, wie Abb. 7.1 zeigt, von der jeweiligen kristallinen Phase ab. Mit abnehmender Temperatur werden nacheinander folgende Kristallstrukturen an-



Abbildung 7.1: Phasendiagramm von $BaTiO_3$ [94]. Die Gitterkonstanten sind für die pseudokubische Einheitszelle angegeben. Die Skizzen zeigen die jeweilige Form der pseudokubischen Einheitszelle und die Orientierung des Vektors der ferroelektrischen Polarisation P_s .

genommen: kubisch (bis 118°C), tetragonal (121,4°C < T < -5,9°C), orthorhombisch (8,2°C < T < -98,5°C) und rhomboedrisch (ab -68,9°C). Die Phase, die in den hysteretischen Gebieten zwischen den Phasenübergängen angenommen wird, ist immer die, aus der man sich dem Phasenübergang nähert. Bei den Phasenübergängen treten Sprünge in der Länge der Gitterkonstanten auf. Die genauen Werte sind dem Phasendiagramm zu entnehmen.

7.2 Strukturelle Eigenschaften

Die im Folgenden diskutierte Probe (HM45) besteht aus einem 71 nm dicken Sr_2CrReO_6 -Film, der auf ein BaTiO₃ Substrat mit einer Dicke von 1000 μ m aufgewachsen wurde. Die Herstellung erfolgte mit den in Abschnitt 3.4 bestimmten optimalen Wachstumsparametern für Sr_2CrReO_6 auf $SrTiO_3$.

Während der Herstellung ($T = 700^{\circ}$ C) des Films liegt BaTiO₃ in der kubischen Phase vor und ist paraelektrisch. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur findet der ferroelektrische Phasenübergang statt. Da aber keine Polarisationsrichtung bevorzugt wird, ist zu erwarten, dass sich verschiedene Domänen bilden (Abb. 7.2 oben).



Abbildung 7.2: Domänenstruktur des BaTiO₃-Substrates für die einzelnen Phasen. Rot gekennzeichnet ist die jeweilige Kontaktfläche zum Film. BaTiO₃ ist für alle skizzierten Phasen ferroelektrisch. Für die tetragonale Phase ist die Orientierung des Polarisationsvektors eingezeichnet.

Sie können mittels Röntgenstrukturuntersuchungen nachgewiesen werden. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur vorgenommen. Nach dem Phasendiagramm in Abb. 7.1 besitzt BaTiO₃ bei dieser Temperatur eine tetragonale Kristallstruktur. Abbildung 7.3(a) zeigt den ω -2 θ -Scan von Probe HM45, wobei die Justage auf den 200/020-Reflex erfolgte. Es ist zu erkennen, dass keine Fremdphasen vorhanden sind und der Film *c*-Achsen orientiert aufgewachsen ist. Die Gitterkonstante von Sr₂CrReO₆ in Wachstumsrichtung ergibt sich zu (7,873±0,007) Å, was geringfügig geringer ist als bei Sr₂CrReO₆ auf SrTiO₃ ((7,922±0,007) Å).

Für eine weitere Untersuchung wurde je ein Reciprocal Space Mapping um den symmetrischen Sr_2CrReO_6 004-Reflex (Abb. 7.3(b)) und um den asymmetrischen Sr_2CrReO_6 116-Reflex (Abb. 7.3(c)) durchgeführt. In beiden Mappings ist zu erkennen, dass der Sub-



Abbildung 7.3: Strukturelle Eigenschaften eines Sr₂CrReO₆-Films auf BaTiO₃ (Probe HM45): (a) ω-2θ-Scan von Sr₂CrReO₆ auf BaTiO₃. (b) Reciprocal Space Mapping des symmetrischen Sr₂CrReO₆ 004-Reflexes. (c) Reciprocal Space Mapping des asymmetrischen Sr₂CrReO₆ 116-Reflexes.

stratreflex in mehrere Maxima aufspaltet. Die Aufspaltung in Richtung von q_{\perp} zeigt, dass das Substrat aus Domänen mit der *c*-Achse orthogonal zur Substratoberfläche (im Folgenden als *c*-Domänen bezeichnet) und aus Domänen mit der *a*-Achse orthogonal zur Substratoberfläche (im Folgenden als *a*-Domänen bezeichnet) besteht (siehe auch Abb. 7.2 oben). Die aus dem Reciprocal Space Mapping bestimmten oop-Gitterkonstanten sind 4,0366 Å (*c*-Domäne) und 3,997 Å (*a*-Domäne). Diese Werte stimmen mit denen des Phasendiagramms überein. Die Aufspaltung des Substratreflexes in Richtung q_{\parallel} zeigt, dass sowohl *a*- als auch *c*-Domänen verkippt sind. Aus der integrierten Intensität aller Substratdomänen kann ein Anteil von 65% *a*-Domänen und 35% *c*-Domänen bestimmt werden. Die *a*-Domänen überwiegen.

In beiden Mappings ist zu erkennen, dass der Filmreflex stark verbreitert ist. Das ist möglicherweise auf die vielen Domänen des Substrates zurückzuführen. In Abbildung 7.3(c) sind die Reflex-Position des verspannten Films und der bei einer Relaxation erwartete Wert eingetragen. Es ist ein deutlicher Unterschied zu erkennen. Der Film ist also verspannt. Aus dem Mapping des asymmetrischen Reflexes kann außerdem die in-plane Gitterkonstante des Films zu 5,59 Å berechnet werden. Bei einer vollständigen Verspannung würde der Film die ip-Gitterkonstante des Substrates mit einem Wert von 5,64 Å (ip-Diagonale einer *a*-Domäne [94]) annehmen. Da das nicht der Fall, ist der Film also teilweise relaxiert. Die tensile Verspannung beträgt 1,1% bezüglich des Volumenmaterials [3].

Die Gitterkonstanten der anderen Phasen konnten bisher in Ermangelung eines Kryostaten für Röntgendiffraktometrie nicht vermessen werden.

7.3 Analyse der magnetischen Eigenschaften mittels SQUID-Magnetometrie

7.3.1 Magnetisierung gegenüber Temperatur

Von Interesse ist nun, ob bei den Phasenübergängen Veränderungen der magnetischen und elektrischen Eigenschaften von Sr_2CrReO_6 auftreten.

Dazu wurde mit SQUID-Magnetometrie der Verlauf der Magnetisierung gegenüber der Temperatur aufgezeichnet. Abbildung 7.4(a) zeigt die Messungen für das Abkühlen von 390 K auf 5 K (schwarz) und das anschließende Aufheizen (rot) bei einem Feld von $\mu_0 H = 1$ T. Wie in Abschnitt 3.4.3 diskutiert, wurde ein Feld von $\mu_0 H = 1$ T gewählt, um den Effekt der mit zunehmender Temperatur schlanker werdenden Hysterese zu minimieren. Die Temperatur-Sweeprate betrug 3 K/min.

In den Messkurven sind Sprünge der Magnetisierung an den Temperaturen der Phasenübergänge von tetragonal nach orthorhombisch (283 K) und von orthorhombisch nach rhomboedrisch (190 K) zu erkennen. Dabei beträgt die Änderung der Magnetisierung bei 283 K etwa 60% und die bei 190 K etwa 31%. Lee *et al.* [93] berichten für La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃



Abbildung 7.4: Magnetische Eigenschaften der Probe HM45 bei Feld || Film: (a) Magnetisierung gegenüber Temperatur, (b) Magnetisierung gegenüber Feld für verschiedene Temperaturen.

auf BaTiO₃ bei einem Feld von 0,002 T Sprünge von 70% bzw. 10%.

Die Ursache der Sprünge liegt in der durch die Änderung der Gitterkonstanten der einzelnen Domänen des BaTiO₃-Substrats erzeugten Verspannung der Sr_2CrReO_6 -Kristallstruktur. In Abbildung 7.2 sind für die drei bei den hier durchgeführten Messungen relevanten Phasen die pseudokubischen Einheitszellen der einzelnen Domänen skizziert. Es existieren sowohl für die tetragonale, als auch für die orthorhombische Phase drei verschiedene Orientierungen der Domänen. Die Kontaktfläche zwischen BaTiO₃-Domäne und Sr_2CrReO_6 -Film ist rot gekennzeichnet. Bei einem Phasenübergang ändert sich die Länge der in-plane Gitterkonstanten, was eine Verspannung der Sr_2CrReO_6 -Kristallstruktur hervorruft. Dabei verdrehen sich die Sauerstoffoktaeder leicht, was eine Veränderung des Überlapps der O-, Cr- und Re-Orbitale bzw. eine Änderung der Bindungswinkel zwischen diesen Orbitalen bewirkt. Dies hat starke Auswirkungen auf den Austauschprozess. Es sei daran erinnert, das auch ungünstige Ionenradien zu einer Verzerrung der Kristallstruktur führen und dabei das magnetische und elektrische Verhalten von Doppelperowskiten stark beeinflussen [6].

Wie die Röntgenstrukturanalyse gezeigt hat, sind für das hier verwendete BaTiO₃-Substrat alle drei möglichen Domänen vorhanden. Eine genaue Berechnung der Änderung der Verspannung ist schwierig, da es bei den Phasenübergängen eine Vielzahl an Möglichkeiten gibt, welche Domäne sich in welche umwandelt. Deshalb kann die Richtung der Sprünge nicht einfach durch die Änderung der Kontaktfläche zwischen Substrateinheitszelle und der Einheitszelle des Films bei den Phasenübergängen erklärt werden. Um hier ein besseres Verständnis zu entwickeln, sind eine genaue Kenntnis der Veränderung der in-plane sowie der out-of-plane Gitterkonstanten und deren Änderung bei den Phasenübergängen bzw. der ferroelektrischen Domänenstruktur des BaTiO₃-Substrates unabdingbar. Zukünftige Experimente sollten also diese Fragestellungen angehen.

Abbildung 7.4(b) zeigt M(H)-Hysteresen, die oberhalb und unterhalb der jeweiligen Sprungtemperaturen gemessen wurden. Dabei ist die Hysterese bei 290 K als erste gemessen. Es ist zu erkennen, dass, wie bereits aufgrund der M(T) zu erwarten war, die Sättigungsmagnetisierungen bei 290 K und 180 K signifikant höher sind als diejenigen bei 270 K und 200 K. Der Unterschied der Sättigungsmagnetisierungen kann darin begründet sein, dass die Magnetisierung bei einem Feld von $\mu_0 H = 7$ T noch nicht gesättigt ist. Außerdem bewirkt eine starke Verzerrung eine Absenkung der Curietemperatur, was ebenfalls zu einem niedrigeren Wert führen kann.

7.3.2 Magnetisierung gegenüber Feld bei verschiedenen Orientierungen

In diesem Abschnitt soll untersucht werden, wie eine Verspannung die magnetische Anisotropie des Doppelperowskites Sr_2CrReO_6 beeinflusst. Es ist prinzipiell davon auszugehen, dass eine Änderung der Gitterkonstanten die magnetischen und elektrischen Eigenschaften beeinflusst, vor allem bei Materialien wie Sr_2CrReO_6 , deren Eigenschaften stark von der orbitalen Ordnung abhängen.

Abb.7.5 zeigt M(H)-Hysteresekurven kurz oberhalb und kurz unterhalb der beiden Phasenübergänge. Bei diesen Temperaturen wurden Messungen für jeweils drei Orientierungen durchgeführt: Feld in-plane entlang $[100]_c$ (ip), Feld in-plane entlang $[110]_c$ (ip 45°), und Feld out-of-plane entlang $[001]_c(\text{oop})$ (Notation für die pseudokubische Einheitszelle). Zwei Dinge sind besonders auffällig:

- 1. Die Änderung der Kurvenform bei der oop-Orientierung des Feldes zwischen den einzelnen Phasen.
- 2. Die sehr unterschiedlichen Koerzitivfelder der ip-Orientierungen in der orthorhombischen Phase.

Die bei einer Temperatur von 290 K gemessenen Hysteresekurven zeigen phänomenologisch das auch bei Sr_2CrReO_6 auf $SrTiO_3$ beobachtete Verhalten. Die Kurvenformen der beiden ip-Orientierungen sind ähnlich, die Koerzitivfelder und die Sättigungswerte etwa gleich. Außerdem ist die Hysterese bei einer oop-Orientierung des Feldes viel schmaler, das Koerzitivfeld viel kleiner und die Sättigungsmagnetisierung nur etwa halb so groß.

Im Gegensatz dazu stehen die Hysteresen bei T = 180 K, also in der rhomboedrischen Phase des Substrates. Hier erreicht auch die Hysterese der oop-Orientierung denselben Sättigungswert wie die beiden ip-Orientierungen. Auch das Koerzitivfeld der oop-Hysterese ist dem der ip-Orientierungen sehr ähnlich. Es scheint, als ob der Film unter diesen Bedingungen magnetisch isotrop wäre.



Abbildung 7.5: Magnetisierung gegenüber Feld für verschiedene Temperaturen und Orientierungen des externen Feldes. Die Kristallstruktur des Substrates ist angegeben.

In der rhomboedrischen und tetragonalen Phase des Substrates sind die Koerzitivfelder beider ip-Orientierungen gleich, während sie sich in der orthorhombischen Phase um einem Faktor von über zwei unterscheiden. Für ein externes Feld entlang $[110]_c$ ergeben sich bei 200 K Koerzitivfelder von 2,3 T. Die aus Abb. 7.5 bestimmten Koerzitivfelder der einzelnen Messungen sind in Tabelle 7.1 aufgelistet.

Temperatur	180 K	200 K	$270\mathrm{K}$	290 K
BaTiO ₃ Phase	rhomboedrisch	orthorhombisch		tetragonal
ip	1,0 T	$0,87\mathrm{T}$	0,62 T	0,9 T
ip 45°	1,0 T	2,3 T	$1,5\mathrm{T}$	0,9 T
oop	$0,\!65\mathrm{T}$	$0,28\mathrm{T}$	0,19 T	$0,15\mathrm{T}$

 Tabelle 7.1:
 Koerzitivfelder bei verschiedenen Temperaturen und Orientierungen.

Warum ausschließlich in der orthorhombischen Phase eine solch starke ip-Anisotropie auftritt und in den anderen beiden untersuchten Phasen nicht, konnte noch nicht abschließend geklärt werden. Die Kontaktflächen der einzelnen Domänen in der orthorhombischen Phase sind rechteckig (Abb. 7.2 Mitte). Das führt zu einer von der ip-Richtung abhängigen Verspannung der Sr_2CrReO_6 -Einheitszelle. Nimmt man aber an, dass die Domänen gleichverteilt sind, mittelt sich der Effekt aufgrund der unterschiedlichen Verspannungen heraus. Außerdem ist der Unterschied der Verspannung der ip-Richtungen bei der tetragonalen Phase deutlich größer als in der orthorhombischen. Dort ist aber keine ip-Anisotropie zu erkennen.

Es besteht also kein einfacher Zusammenhang zwischen der Änderung der ip-Gitterkonstanten und der ip Anisotropie. Man muss also davon ausgehen, dass durch die Verspannung die Anisotropie grundlegend verändert wird. Für eine genaue Analyse wäre ein ferroelektrisch eindomäniges Substrat und Röntgenstrukturanalysen aller Gitterkonstanten des Films in den einzelnen Phasen nötig.

7.4 Magnetotransport - Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur

Die bei den SQUID-Messungen beobachteten Sprünge bei der Magnetisierungsmessung gegenüber der Temperatur machen sich auch bei den Magnetotransportmessungen bemerkbar. Abbildung 7.6 zeigt den Längswiderstand gegenüber der Temperatur.

In Abbildung 7.6(a) und (b) ist jeweils der Widerstand, gemessen während des Abkühlens (schwarze Kurve) und des Aufheizens (rote Kurve), für unterschiedliche Felder dargestellt. Bei beiden Messungen ist eine Verschiebung der Phasenübergänge zwischen dem Abkühlen und dem Aufheizen zu beobachten. Sie beträgt sowohl im Nullfeld als auch mit Magnetfeld bei dem Phasenübergang von der rhomboedrischen in die orthorhombischen



Abbildung 7.6: Spezifischer Widerstand gegenüber Temperatur, gemessen während des Abkühlens und des Aufheizens bei einem Feld von $\mu_0 H = 14$ T (a) bzw. bei $\mu_0 H = 0$ T (b).

Phase 10 K und bei dem Phasenübergang von der orthorhombischen in die tetragonale Phase 4 K. Sowohl beim Abkühlen als auch beim Aufheizen zeigt der Widerstand am Phasenübergang bei etwa 290 K kurzzeitig einen besonders niedrigen Widerstand. Man erkennt außerdem, dass das Schaltverhalten mit Feld deutlich ausgeprägter ist. Die Widerstandsänderung an den Sprüngen während des Abkühlens bei einem Feld von $\mu_0 H = 14 \text{ T}$ beträgt 6,5% bzw. 4%, die bei einem Feld von $\mu_0 H = 0 \text{ T}$ 5,2% bzw. 1,3%. Der Unterschied ist darauf zurückzuführen, dass das externe Feld die Ausrichtung der magnetischen Momente während des Phasenübergangs beeinflusst und deshalb das Schaltverhalten mit Magnetfeld ausgeprägter ist. Der Sprung bei dem Phasenübergang von der tetragonalen in die orthorhombische Phase ist immer mit einer Widerstandsreduzierung, der von der orthorhombischen in die rhomoedrische immer mit einer Widerstandszunahme verbunden. Wie bei den SQUID-Messungen gehen die Sprünge also in unterschiedliche Richtungen.

Auch im Magnetotransport besteht kein einfacher Zusammenhang zwischen der Länge der ip-Gitterkonstanten und der Richtung der Sprünge bei den Phasenübergängen. Allerdings beobachten auch Lee *et al.* [93] für SrRuO₃ auf BaTiO₃ Sprünge in verschiedene Richtungen. Die berichtete Größe der Sprünge beträgt etwa 1% für den Phasenübergang bei 290 K und etwa 5% für den bei 190 K und ist damit in der gleichen Größenordnung wie die in Sr₂CrReO₆. Die Widerstandsänderung im Allgemeinen kann wieder durch eine Verzerrung der Einheitszelle aufgrund der induzierten Verspannung erklärt werden. Durch die Verzerrung ändert sich der Überlapp der O-, Cr- und Re-Orbitale. Dies hat sowohl Einfluss auf die Austauschwechselwirkung und damit die Magnetisierung als auch auf die Beweglichkeit der itineranten Elektronen. Dabei müsste allerdings ein besserer Überlapp der Orbitale zu einem geringeren Widerstand und einer höheren Magnetisierung führen. Vergleicht man jedoch Abb. 7.6(a) und Abb. 7.4(a), so erkennt man, dass eine Reduktion des Widerstandes mit einer geringeren Magnetisierung verknüpft ist und umgekehrt. Eventuell könnten auch Haarrisse in der Probe zu einer Widerstandsänderung der einzelnen Phasen führen. Dabei sollte aber beachtet werden, dass die $\rho(T)$ -Messungen viele Male durchlaufen wurden und sich immer der gleiche Verlauf gezeigt hat.

Für eine weitere Interpretation sind ausführlichere Messungen nötig, die aufgrund der begrenzten Zeit dieser Arbeit nicht möglich waren. Dabei wäre insbesondere eine genaue Kenntnis der Gitterkonstanten des Sr_2CrReO_6 -Films wünschenswert. Dazu sollten Röntgenmessungen für die verschiedenen Phasen des BaTiO₃-Substrates durchgeführt werden. Ein weiterer wichtiger Aspekt wäre das Polen von BaTiO₃. Dabei wird eine Spannung an das BaTiO₃ angelegt, mit dem Ziel, die ferroelektrischen Domänen auszurichten und ein eindomäniges Substrat zu erzeugen.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Aufgrund seiner herausragenden Eigenschaften – z.B. einer Curietemperatur von 635 K, weit oberhalb der Raumtemperatur und einer theoretisch erwarteten sehr hohen Spinpolarisation – ist Sr₂CrReO₆ ein für die Spinelektronik äußerst interessantes Material. Im Rahmen dieser Arbeit wurden mittels gepulster Laserdeposition erstmals einkristalline, qualitativ hochwertige Sr₂CrReO₆-Dünnfilme hergestellt und optimale Wachstumsbedingungen für Sr₂CrReO₆ auf SrTiO₃-Substraten bestimmt.

Die Sr_2CrReO_6 -Filme wurden durch hochauflösende Röntgendiffraktometrie und SQUID-Magnetometrie charakterisiert. Die Messungen zeigen ein pseudomorphes Wachstum in Verbindung mit einer hohen kristallinen Qualität und große Werte der Sättigungsmagnetisierung.

Die anschließenden winkelabhängigen Magnetotransportmessungen ermöglichen eine Analyse der magnetischen Anisotropie. Sie stellt eine entscheidende Eigenschaft magnetischer Materialien dar und ist insbesondere für Anwendungen von Interesse.

Schließlich wurde exemplarisch die gezielte Beeinflussung der Anisotropie in Sr_2CrReO_6 untersucht. Dazu wurden BaTiO₃-Substrate für die Filmdeposition verwendet. Sie nehmen je nach Temperatur verschiedene kristalline Phasen an. Mit der damit verbundenen Änderung der Gitterkonstanten kann gezielt die Verspannung des Films beeinflusst werden. Winkelabhängige SQUID-Messungen zeigen eine deutliche Änderung der magnetischen Anisotropie.

Im Folgenden wird eine Zusammenfassung der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente und der daraus gewonnenen Ergebnisse gegeben.

8.1 Probenpräparation und Charakterisierung

Zu Beginn wurde eine Wachstumsoptimierung für Sr_2CrReO_6 -Filme auf $SrTiO_3$ (001) durchgeführt. Die Herstellung erfolgte mittels gepulster Laserdeposition. Die besten kristallinen und magnetischen Eigenschaften wurden erreicht bei einer Substrattemperatur von 700°C in einer O₂-Atmosphäre mit einem Druck von 6.6×10^{-4} mbar.

Die strukturellen Eigenschaften wurden mit hochauflösender Röntgendiffraktometrie bestimmt. Die mit optimalen Parametern hergestellten Proben sind phasenrein und weisen eine hohe kristalline Qualität mit einer Halbwertsbreite (FWHM) der Rockingkurve von 0,05° auf. Die Reciprocal Space Mappings eines symmetrischen und eines asymmetrischen Beugungsreflexes zeigen, dass die Filme epitaktisch aufgewachsen und pseudomorph verspannt sind. Die kompressive Verspannung in der Filmebene in Bezug auf das Volumen-Material [3] beträgt 0,07%. Aus dem Verhältnis der Intensitäten des (101)-Überstrukturpeaks und des 404-Reflexes wurde der Grad an Antisite-Defekten zu 25% berechnet.

Die magnetischen Eigenschaften wurden mittels SQUID-Magnetometrie bestimmt. Die hergestellten Sr₂CrReO₆-Filme besitzen ein sehr großes Koerzitivfeld von 1,1 T bei 25 K und 0,26 T bei 300 K. Die Curietemperatur des ferromagnetischen Übergangs liegt oberhalb von 390 K und damit außerhalb des experimentell zugänglichen Bereichs. Außerdem beträgt die Sättigungsmagnetisierung $M_{\rm sat}$ bei 300 K 0,65 $\mu_{\rm B}$ /f.u. und bei 25 K 0,8 $\mu_{\rm B}$ /f.u.. Dies kommt dem theoretisch erwarteten Wert von 1,3 $\mu_{\rm B}$ /f.u. nahe.

Es lässt sich festhalten, dass die bei optimalen Wachstumsparametern hergestellten Proben eine hohe kristalline Qualität und gute magnetische Eigenschaften besitzen.

8.2 Magnetische Anisotropie von Sr₂CrReO₆– Magnetotransport

Wegen des sehr hohen Sättigungsfeldes von Sr_2CrReO_6 oberhalb von 25 T [13] scheiden viele Standardtechniken zur Untersuchung der magnetischen Anisotropie aufgrund des nicht ausreichenden maximalen Feldes aus. Im Rahmen dieser Arbeit wurden hauptsächlich winkelabhängige Magnetotransportmessungen zur Analyse der magnetischen Anisotropie verwendet. Dabei wird die Abhängigkeit des anomalen Hall-Effektes von der Orientierung der Magnetisierung genutzt. Auch bei dem im verwendeten Versuchsaufbau maximal erreichbaren Feld von 14 T ist nicht für alle Winkel des Feldes bezüglich der Probe eine Sättigung der Magnetisierung zu erreichen. Trotzdem konnte die Anisotropie bestimmt werden.

Bei den Messungen wurde die Orientierung des Magnetfeldes in zwei Ebenen variiert: Einmal in der Filmebene und dann in der Ebene, die durch die Oberflächennormale des Films und die Stromrichtung aufgespannt wird. Aus den Remanenzen des Hallsignals der einzelnen Winkel können die harten Achsen bestimmt werden. Bei einer Temperatur von 10 K befinden sie sich entlang $[100]_c$, $[010]_c$ und $[001]_c$, also entlang der Kristallachsen der pseudokubischen Einheitszelle von Sr₂CrReO₆. Dies entspricht einer biaxialen Anisotropie in der Filmebene und einer harten Achse senkrecht zum Film. Dabei ist die Achse in [001]-Richtung so hart, dass selbst bei Feldern bis zu 14 T keine Sättigung möglich ist.

Zudem konnte mit der Drehung bei einem konstanten Feld von 14 T gezeigt werden, dass das Hallsignal und damit auch die Magnetisierung nicht symmetrisch zur Oberflächennormalen sind. Dieser experimentellen Beobachtung wurde durch die Einführung einer schiefen harten Achse in [407]-Richtung Rechnung getragen, was auch erklärt, warum die leichten Achsen in der Filmebene nicht orthogonal zueinander stehen. Anhand der experimentellen Ergebnisse kann erstmals die freie Energie von Sr_2CrReO_6 -Filmen quantitativ angegeben werden. Sie setzt sich aus verschiedenen Bausteinen zusammen. Ein kubischer Beitrag kann die harten Achsen entlang der Kristallachsen erklären. Zusätzlich benötigt man aufgrund der Formanisotropie einen uniaxialen Beitrag senkrecht zum Film. Den letzten Beitrag stellt eine uniaxiale Anisotropie entlang der schiefen Achse dar, der nicht aus der Kristallsymmetrie hergeleitet werden kann.

Außerdem wurde der planare Hall-Effekt in Sr_2CrReO_6 nachgewiesen und eine Änderung der Anisotropie in der Filmebene von biaxial auf uniaxial im Temperaturbereich von 100 K bis 250 K gefunden. Die ebenfalls durchgeführten winkelabhängigen SQUID-Messungen bestätigen die Ergebnisse des Magnetotransportes.

Zusammenfassend konnte also mittels winkelabhängigen Magnetotransportmessungen die magnetische Anisotropie von Sr_2CrReO_6 bestimmt werden.

8.3 Antiferromagnetismus in Sr₂CrReO₆

Sämtliche hergestellten Proben zeigen eine Verschiebung der SQUID-Hysteresekurve M(H) entlang der Feldachse. Die Richtung der Verschiebung ist abhängig von der Orientierung des Feldes während des Abkühlens. Dies zeigt, dass in sämtlichen Proben ein antiferromagnetischer Beitrag vorhanden ist. Die Verschiebung wird durch ein Austauschfeld beschrieben, das bei 25 K etwa 150 mT beträgt. Auch bei 300 K ist der Antiferromagnetismus noch vorhanden. Das Austauschfeld beträgt dort etwa 22 mT. Ob die Ursache des Antiferromagnetismus intrinsisch oder extrinsisch ist, konnte nicht eindeutig geklärt werden. Eine extrinsische Ursache könnte eine CrRe-Legierung sein. Allerdings waren die Proben im Rahmen der Genauigkeit der Röntgenmessung phasenrein. Intrinsisch kann das antiferromagnetische Verhalten auf Antisite Defekte oder Antiphase-Boundaries zurückzuführen sein. Dies müssen weitere Experimente klären.

Außerdem wurde der Einfluss des Austauschfeldes auf die Auswertung der Magnetotransportmessungen untersucht. Als Ergebnis kann festgehalten werden, dass es leichte quantitative Änderungen auch bei den Remanenzen, geben kann, dass das Austauschfeld aber keine qualitativen Änderungen des Ergebnisses in Bezug auf die magnetische Anisotropie hervorruft.

8.4 Verspannung von Sr₂CrReO₆

Um den Einfluss von Verspannung auf dünne Filme aus Sr_2CrReO_6 zu untersuchen, wurde als Substrat BaTiO₃ verwendet. Je nach Temperatur liegt es in verschiedenen kristallinen Phasen mit unterschiedlichen Gitterkonstanten vor. Die Untersuchungen mittels hochauflösender Röntgendiffraktometrie ergaben, dass der Sr_2CrReO_6 -Film bei Raumtemperatur teilweise relaxiert ist und eine tensile Verspannung von 1,1% bezüglich des Volumenmaterials [3] aufweist. SQUID-Messungen der Magnetisierung gegenüber der Temperatur bei einem Magnetfeld von 1 T zeigen Sprünge bei den Temperaturen der Phasenübergänge. Auch M(H)-Hysteresekurven zeigen deutlich unterschiedliche Sättigungsmagnetisierungen. Dieses Verhalten kann darin begründet sein, dass ein Feld von 7 T nicht zu einer Sättigung aller magnetischer Momente ausreicht. Außerdem wurden M(H)-Messungen für unterschiedliche Orientierungen des externen Feldes durchgeführt. Dabei zeigen sich starke Unterschiede in Sättigungsmagnetisierung und Koerzitivfeld.

Auch bei Magnetotransportmessungen ist eine sprunghafte Änderung des Widerstandes und des Hallsignales bei den Temperaturen der Phasenübergänge zu beobachten.

Aus den durchgeführten Experimenten ist klar erkennbar, dass eine Änderung der Verspannung die Anisotropie deutlich beeinflusst.

8.5 Ausblick

Wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, bietet Sr_2CrReO_6 eine Vielzahl äußerst interessanter Eigenschaften sowohl für die Grundlagenforschung als auch für eine industrielle Anwendung. Selbstverständlich konnten in dieser Diplomarbeit in einem Jahr nicht alle Fragestellungen und Ansätze abschließend bearbeitet werden. Deshalb sollen hier einige Anregungen für weitere Untersuchungen gegeben werden.

Im Hinblick auf die Probeneigenschaften sollte der Einfluss von nachträglichem Tempern im Anschluss an die Filmdeposition untersucht werden. Dies könnte zu einem Ausheilen von Störstellen und zu einer Reduzierung des Grades an Antisite-Defekten führen, was mit einer Erhöhung der Sättigungsmagnetisierung verbunden wäre.

Außerdem wäre es nötig, Magnetisierungsmessungen bis zu Temperaturen von 700 K mit einem ausreichend großen Signal–Rauschen Verhältnis durchzuführen. So könnte die Curietemperatur T_c epitaktisch hergestellter Sr₂CrReO₆-Filme untersucht und mit der des Volumenmaterials verglichen werden. Auch der Einfluss unterschiedlicher kristalliner Verspannungen auf T_c ist von Interesse.

Bei solchen Messungen sollte auch die Néeltemperatur des antiferromagnetischen Übergangs zu erkennen sein. Damit wäre durch eine geeignete Wahl von Magnetfeld und Temperatur eine vollständige Ausrichtung des Antiferromagneten und eine Bestimmung des maximalen Austauschfeldes möglich.

Eine der größten experimentellen Herausforderungen bei der Analyse der magnetischen Eigenschaften von Sr_2CrReO_6 stellt das sehr hohe Sättigungsfeld oberhalb von 25 T dar. Das Sättigungsfeld von polykristallinem Volumenmaterial wurde in einem Hochfeldlabor bestimmt [13]. Von Interesse wären analoge Untersuchungen an einkristallinen epitaktischen Filmen. Insbesondere orientierungsabhängige Messungen bis zu Feldern von mehr als 25 T könnten genaueren Aufschluss über die magnetische Anisotropie liefern. Dabei wären auch Messungen mittels ferromagnetischer Resonanz (FMR) bis zu Feldern von 25 T hilfreich, da mit dieser Methode die Anisotropiekonstanten quantitativ bestimmt werden können. Konventionelle FMR-Spektroskopie bei Mikrowellenfrequenzen im X-Band (9,3 GHz) und einem Magnetfeld bis 1 T wurde im Rahmen dieser Arbeit versucht, es war aber keine Absorptionslinie zu erkennen. Das könnte darauf zurück zu führen sein, dass die Magnetisierung bei diesen Magnetfeldern nicht sättigt und damit die FMR-Linienbreite sehr groß wird.

Von besonderem Interesse wäre außerdem eine weitere Untersuchung des Verhaltens der magnetischen Anisotropie von Sr_2CrReO_6 bei Verspannung. Der Ansatz, dies durch ein BaTiO₃-Substrat mit mehreren kristallinen Phasen zu erreichen, ist viel versprechend. Dabei wäre es allerdings wichtig, ein nach Möglichkeit eindomäniges Substrat zu verwenden. Dazu muss das Substrat durch das Anlegen eines elektrischen Feldes während der Phasenübergänge gepolt werden. In diesem Zusammenhang ist insbesondere eine Vorrichtung nötig, die Röntgenmessungen für verschiedene Probentemperaturen erlaubt. Dabei sollten im Optimalfall Temperaturen von 150 K bis 400 K erreichbar sein, um Messungen in sämtlichen kristallinen Phasen von BaTiO₃ zu ermöglichen. So können die magnetischen Eigenschaften in direkten Bezug zu den strukturellen Eigenschaften gestellt werden.

Mit dem Ansatz, ferromagnetisches Sr_2CrReO_6 auf ferroelektrisches BaTiO₃ aufzuwachsen, könnten multifunktionale Strukturen realisiert werden. In Sr_2CrReO_6 wurde im Rahmen dieser Arbeit eine ausgeprägte Anisotropie nachgewiesen, die durch Verspannung stark verändert werden kann. Diese Änderung ist verbunden mit einer Umorientierung der Magnetisierung. Beeinflusst man die Gitterkonstanten von BaTiO₃ nicht über eine Temperaturänderung, sondern nutzt man die ferroelektrischen Eigenschaften, indem man ein elektrisches Feld anlegt, so sollte ebenfalls eine Verspannung in dem Sr_2CrReO_6 -Film induziert werden können. Das sollte zu einer Umorientierung der Magnetisierung führen. Damit wäre eine Kopplung zwischen ferroelektrischen und ferromagnetischen Eigenschaften erreicht, also eine multiferroische Struktur geschaffen.

Wie bereits erwähnt sind Filme mit hoher kristalliner und magnetischer Qualität die Grundlage für weitere interessante Physik. So wäre es z.B. von Interesse, die Spinpolarisation von Sr_2CrReO_6 experimentell zu bestimmen. Bisher gibt es lediglich die theoretische Vorhersage einer Spinpolarisation von $P \approx 86\%$ von Vaitheeswaran *et al.* [2].

Dazu könnte die spinabhängige Unterdrückung der Andreev-Reflexion an Metall/Supraleiter-Nanokontakten, wie von Soulen *et al.* [95] und Upadhyay *et al.* [96] vorgeschlagen, untersucht werden. Die Andreev-Reflexion tritt auf, wenn sich ein einzelnes Elektron mit einer Energie innerhalb der Energielücke Δ von dem Metall in den Supraleiter und umgekehrt bewegt. An der Grenzfläche wird es dabei unter Reflexion eines Lochs mit umgekehrtem Spin und Impuls in ein Cooperpaar umgewandelt. Im einfachsten Fall eines nichtmagnetischen Metalls wird dadurch die Leitfähigkeit verdoppelt. Herrscht im Metall ein Ungleichgewicht der beiden Spin-Richtungen, wie es für Sr₂CrReO₆ vorhergesagt wird, so wird dieser Effekt unterdrückt. Die Analyse der Leitfähigkeit dI/dV ermöglicht also prinzipiell die Bestimmung der Spinpolarisation. Dieser interessante Ansatz wurde von Auth *et al.* [97] für den Doppelperowskit Sr_2FeMoO_6 verfolgt. Wegen des relativ hohen Widerstandes (0,5 m Ω cm) der Proben und dem damit verbundenen thermischen Transport war dort allerdings eine Bestimmung der Spinpolarisation nicht erfolgreich. Da die hier untersuchten Sr_2CrReO_6 -Filme einen Widerstand besitzen, der um etwa einen Faktor zehn größer ist als der von Sr_2FeMoO_6 , ist zu erwarten, dass sich auch hier Andreev-Reflexions-Messungen als schwierig gestalten werden.

Eine weitere Möglichkeit wäre, wie von Tedrow und Meservey [98] demonstriert, die Aufspaltung der Zustandsdichte eines Supraleiters im Magnetfeld zu einer Bestimmung der Spinpolarisation zu verwenden. Dabei wird folgende Schichtfolge verwendet: Ferromagnet-Isolator-Supraleiter, wobei als Supraleiter Aluminium benutzt wird. Das Anlegen eines externen Magnetfeldes $H < H_c$ (wobei H_c das kritische Feld ist) erzeugt eine Zeemanaufspaltung der supraleitenden Zustandsdichte. Die Leitfähigkeit der Struktur ist abhängig von dem Einteilchentunneln durch den Isolator und hat Maxima an den Singularitäten der Zustandsdichte des Supraleiters, die sich an den Grenzen der Energielücke befinden. Bei der Verwendung eines nicht ferromagnetischen Metalls sind die Maxima symmetrisch. Wird ein Ferromagnet, wie z.B. Sr_2CrReO_6 verwendet, so ergibt sich eine Asymmetrie in der Höhe der Maxima. Aus dieser Asymmetrie kann die Spinpolarisation berechnet werden. Für eine detaillierte Herleitung und quantitative Analyse sei auf Meservey und Tedrow *et al.* [99] verwiesen.

Außerdem könnte die Spinpolarisation über den Tunnelmagnetwiderstand (TMR)bestimmt werden. Dabei wird der Widerstand zwischen zwei durch eine Tunnelbarriere getrennte ferromagnetische Elektroden in Abhängigkeit von der relativen Orientierung der Magnetisierungen der Elektroden bestimmt. Nach dem Jullière-Modell [100] ist das Verhältnis der Widerstandsänderung zwischen antiparalleler (AP) und paralleler (P) Orientierung $(R_{AP} - R_P)$ zu dem Widerstand bei paralleler Orientierung proportional der Spinpolarisation der beiden verwendeten ferromagnetischen Elektroden: $TMR = (R_{AP} - R_P)/R_P = 2P_1P_2/(1 - P_1P_2)$. Je größer der TMR, desto höher ist die Spinpolarisation. Erste Versuche von Bibes *et al.* [101] bei Sr₂FeMoO₆ zeigen, dass so eine Abschätzung der Spinpolarisation möglich ist. Der große Vorteil der TMR-Messung im Gegensatz zu den beiden anderen hier vorgestellten Methoden ist, dass die Spinpolarisation bei Raumtemperatur bestimmt werden kann, da kein Supraleiter benötigt wird. Eine Voraussetzung für diesen Ansatz sind qualitativ hochwertige Filme. Sie stehen dank der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Wachstumsoptimierung zur Verfügung.

Abschließend lässt sich sagen, dass Sr_2CrReO_6 eine Vielzahl weiterer interessanter Fragestellungen aufwirft: Einerseits im Hinblick auf die grundlegende Erforschung der starken magnetischen Anisotropie in Verbindung mit dem großen Bahnmoment des Re-Ions und andererseits im Hinblick auf eine Anwendung als Material für Spinelektronik-Bauelemente mit einer hohen Spinpolarisation und einer Curietemperatur weit oberhalb der Raumtemperatur.

Literaturverzeichnis

- COEY, J. M. D. und S. SANVITO: Magnetic semiconductors and half-metals. J. Phys. D: Appl. Phys., 37:988, 2004.
- [2] VAITHEESWARAN, G., V. KANCHANA und A. DELIN: Pseudo-half-metallicity in the double perovskite Sr₂CrReO₆ from density-functional calculations. Appl. Phys. Lett., 86:032513, 2005.
- [3] KATO, H., T. OKUDA, Y. OKIMOTO, Y. TOMIOKA, K. OIKAWA,
 T. KAMIYAMA und Y. TOKURA: Structural and electronic properties of the ordered double perovskites A₂MReO₆ (A=Sr, Ca; M=Mg,Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn). Phys. Rev. B, 69:184412, 2004.
- [4] AZIMONTE, C., J. C. CEZAR, E. GRANADO, Q. HUANG, J. W. LYNN,
 J. C. P. CAMPOY, J. GOPALAKRISHNAN und K. RAMESHA: Incipient Orbital Order in Half-Metallic Ba₂FeReO₆. Phys. Rev. Lett., 98:017204, 2007.
- [5] SERRATE, D., J. M. DE TERESA, P.A. ALGARABEL, C. MARQUINA,
 L. MORELLON, J. BLASCO und M.R. IBARRA: *Giant magnetostriction in* Ca₂FeReO₆ double perovskite. J. Magn. Magn. Mater., 290-291:843, 2004.
- [6] SERRATE, D., J. M. DE TERESA und M. R. IBARRA: Double perovskites with ferromagnetism above room temperature. J. Phys.: Condens. Matter, 19:023201, 2007.
- [7] MACKENZIE, ANDREW PETER und YOSHITERU MAENO: The superconductivity of Sr_2RuO_4 and the physics of spin-triplet pairing. Rev. Mod. Phys., 75:657, 2003.
- [8] HWANG, H. Y., S-W. CHEONG, P. G. RADAELLI, M. MAREZIO und B. BATLOGG: Lattice Effects on the Magnetoresistance in Doped LaMnO₃. Phys. Rev. Lett., 75:914, 1995.
- [9] KOBAYASHI, K-I., T. KIMURA, H. SAWADA, K. TEKURA und Y. TOKURA: Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered doubleperovskite structure. Nature, 395:677, 1998.
- [10] KROCKENBERGER, Y., K. MOGARE, M. REEHUIS, M. TOVAR, M. JANSEN, G. VAITHEESWARAN, V. KANCHANA, F. BULTMARK, A. DELIN, F. WILHELM,

A. ROGALEV, A. WINKLER und L. ALFF: Sr_2CrOsO_6 : End point of a spinpolarized metal-insulator transition by 5d band filling. Phys. Rev. B, 75:020404, 2007.

- [11] MAJEWSKI, P., S. GEPRÄGS, O. SANGANAS, M. OPEL und R. GROSS: X-ray magnetic circular dichroism study of Re 5 d magnetism in Sr₂CrReO₆. Appl. Phys. Lett., 87:202503, 2005.
- [12] DETERESA, J. M., D. SERRATE, C. RITTER, J. BLASCO, M. R. IBARRA, L. MORELLON und W. TOKARZ: Investigation of the high Curie temperature in Sr₂CrReO₆. Phys. Rev. B, 71:092408, 2005.
- [13] MICHALIK, J. M., J. M. DETERESA, C. RITTER, J. BLASCO, D. SERRATE, M. R. IBARRA, C. KAPUSTA, J. FEUDENBERGER und N. KOZLOVA: High-field magnetization measurements in Sr₂CrReO₆ double perovskite: Evidence for orbital contribution to the magnetization. Europhys. Lett., 78:17006, 2007.
- [14] TANG, C. Q., Y. ZHANG und J. DAI: Electronic and magnetic structure studies of double perovskite Sr₂CrReO₆ by first-principle calculations. Solid State Comm., 133:219, 2005.
- [15] ASANO, H., N. KOZUKA, A. TSUZUKI und M. MATSUI: Growth and properties of high-Curie-temperature Sr₂CrReO₆ thin films. Appl. Phys. Lett., 82:263, 2004.
- [16] MAJEWSKI, P.: Magnetischer Austauschmechanismus und Magnetotransport in ferromagnetischen Doppelperovskiten A₂BB'O₆. Doktorarbeit, Technische Universität München, 2006.
- [17] GOLDSCHMIDT, V. M.: The laws of crystal chemistry. Naturwissenschaften, 14:477, 1926.
- [18] GOODENOUGH, J. B. und A. LONGO: Landolt-Börnstein-Group III Condensed Matter: Magnetic and Other Properties of Oxides and Related Compounds. Springer Verlag, 1970.
- [19] PHILIPP, J. B., P. MAJEWSKI, L. ALFF, A. ERB, R. GROSS, T. GRAF,
 M. S. BRANDT, J. SIMON, T. WALTHER, W. MADER, D. TOPWAL und
 D. D. SARMA: Structural and doping effects in the half-metallic double perovskite A₂CrWO₆ (A = Sr, Ba, and Ca). Phys. Rev. B, 68:144431, 2003.
- [20] ZENER, C.: Interaction Between the d Shells in the Transition Metals. Phys. Rev., 81:440, 1951.
- [21] ZENER, C.: Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure. Phys. Rev., 82:403, 1951.

- [22] SARMA, D. D., P. MAHADEVAN, T. SAHA-DASGUPTA, S. RAY und A. KUMAR: Electronic Structure of Sr₂FeMoO₆. Phys. Rev. Lett., 85:2549, 2000.
- [23] FANG, Z., K. TERAKURA und J. KANAMORI: Strong ferromagnetism and weak antiferromagnetism in double perovskites: Sr₂FeMO₆ (M=Mo, W, and Re). Phys. Rev. B, 63:180407, 2001.
- [24] KANAMORI, J. und K. TERAKURA: A general mechanism underlying ferromagnetism in transition metal compounds. J. Soc. Jpn., 70:1433, 2001.
- [25] WILLS, J. M., O. ERIKSSON, M. ALOUANI und O.L. PRICE: *Electronic Structure* and *Physical Properties of Solids*. Springer Berlin, 2000.
- [26] GARCÍA-HERNÁNDEZ, M., J. L. MARTINÉZ, J. M. MARTINÉZ-LOPE, M. T. CASAIS und J. A. ALONSO: Finding Universal Correlations between Cationic Disorder and Low Field Magnetoresistance in FeMo Double Perovskite Series. Phys. Rev. Lett., 86:2443, 2001.
- [27] GROSS, R. und A. MARX: Spinelektronik, Vorlesungsskript zur Vorlesung im SS2004. Walther-Meissner-Institut, 2004.
- [28] SÁNCHEZ, D., J. A. ALONSO, M. GARCÍA-HERNÁNDEZ, M. J. MARTÍNEZ-LOPE, J. L. MARTÍNEZ und A. MELLERGAD: Origin of neutron magnetic scattering in antisite-disordered Sr₂FeMoO₆ double perovskites. Phys. Rev. B, 65:104426, 2002.
- [29] NAVARRO, J., L. BALCELLS, M. BIBES, A. ROIG, B. MARTÍNEZ und J. FONTCUBERTA: Antisite defects and magnetoresistance in Sr₂FeMoO₆ double perovskite. J. Phys.: Cond. Mat., 13:8481, 2001.
- [30] BALCELLS, L. L., J. NAVARRO, M. BIBES, A. ROIG, B. MARTINEZ und J. FONTCUBERTA: Cationic ordering control of magnetization in Sr₂FeMoO₆ double perovskite. Appl. Phys. Lett., 78:781, 2001.
- [31] FRONTERA, C. und J. FONTCUBERTA: Configurational disorder and magnetism in double perovskites: A Monte Carlo simulation study. Phys. Rev. B, 69:014406, 2004.
- [32] WOLLAN, E. O.: Magnetic Coupling in Crystalline Compounds. A Phenomenological Theory of Magnetism in 3d Metals. Phys. Rev., 117:387, 1960.
- [33] GOTTMANN, J.: Dynamik der Schichtabscheidung von Keramiken mit KrF Excimer-Laserstrahlung. Doktorarbeit, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 2001.
- [34] BOGER, A.: Magnetische Tunnelkontakte mit Sr₂CrWO₆. Diplomarbeit, Technische Universität München, 2004.

- [35] KLEIN, J.: *Epitaktische Heterostrukturen aus dotierten Manganaten*. Doktorarbeit, Universität Köln, 2001.
- [36] REISINGER, D.: Magnetit in ultradünnen, epitaktischen Schichtsystemen für die Spinelektronik. Doktorarbeit, Technische Universität München, 2004.
- [37] KOSTER, G., B. L. KROPMAN, G. J. H. M. RIJNDERS, D. H. A. BLANK und H. ROGALLA: Quasi-ideal strontium titanate crystal surfaces through formation of strontium hydroxide. Appl. Phys. Lett., 73:2920, 1998.
- [38] OHNISHI, T., K. SHIBUYA, M. LIPPMAA, D. KOBAYASHI, H. KUMIGASHIRA,
 M. OSHIMA und H. KOINUMA: Preparation of thermally stable TiO₂-terminated SrTiO₃(100) substrate surfaces. Appl. Phys. Lett., 85:272, 2004.
- [39] SCHUSTER, M. und H. GÖBEL: Parallel-beam coupling into channel-cut monochromators using curved graded multilayers. J. Phys. D: Appl. Phys., 28:A270, 1995.
- [40] MICHAELSEN, C., P. RICHARDO, D. ANDERS, M. SCHUSTER, J. SCHILLING und H. GÖBEL: *Improved graded mulitlayer mirrors for xrd applications*. JCPDS-International Center for Diffraction Data, 42, 2000.
- [41] BRANDLMAIER, A.: Magnetische Anisotropie in dünnen Schichten aus Magnetit. Diplomarbeit, Technische Universität München, 2006.
- [42] NELSON, J. B. und D. P. RILEY: An experimental investigation of extrapolation methods in the derivation of accurate unit-cell cimensions of crystals. Proc. Phys. Soc., 57:160, 1945.
- [43] CULLITY, B. D. und S. R. STOCK: *Elements of X-Ray Diffraction*. Prentice Hall, 2001.
- [44] BIHLER, C.: Wasserstoff im ferromagnetischen Halbleiter GaMnAs. Diplomarbeit, Technische Universität München, 2004.
- [45] QUANTUM-DESIGN: MPMS XL Hardware & Software Reference Manuals, 1999.
- [46] SANCHEZ, D., M. GARCIA-HERNANDEZ, N. AUTH und G. JAKOB: Structural, magnetic, and transport properties of high-quality epitaxial Sr₂FeMoO₆ thin films prepared by pulsed laser deposition. J. Appl. Phys., 96:2736, 2004.
- [47] GUO, H., J. BURGESS, S. STREET, A. GUPTA, T. G. CALVARESE und M. A. SUBRAMANIAN: Growth of epitaxial thin films of the ordered double perovskite La₂NiMnO₆ on different substrates. Appl. Phys. Lett., 89:022509, 2006.
- [48] VENIMADHAV, A., FALAK SHER, J. P. ATTFIELD und M. G. BLAMIRE: High Curie temperature in B-site ordered Sr₂CrWO₆ epitaxial thin films. Solid State Comm., 138:314, 2006.

- [49] CAMPBELL, I. A. und A. FERT: Ferromagnetic Materials, Vol. 3. North-Holland Publishing Company, 1982.
- [50] OGRIN, F. Y., S. L. LEE und Y. F. OGRIN: Investigation of perpendicular anisotropy of a thin film using the planar Hall effect. J. Magn. Magn. Mater., 219:331, 2000.
- [51] LI, GUOHONG, TAO YANG, QIANG HU und WUYAN LAI: Exchange coupling in NiFe/NiMn films studied by pseudo-Hall effect. Appl. Phys. Lett., 77:1032, 2000.
- [52] KITTEL, CH.: Einführung in die Feskkörperphysik 9. Auflage. R. Oldenbourg Verlag München, 1991.
- [53] O'HANDLEY, R. C.: Modern Magnetic Materials: Principles and Applications. Wiley-Interscience, 2000.
- [54] KARPLUS, R. und J. M. LUTTINGER: Hall Effect in Ferromagnetics. Phys. Rev. B, 95:1154, 1954.
- [55] CHAZALVIEL, J. N.: Skew-scattering contribution to the extraordinary hall effect: A restatement. Phys. Rev. B, 10:3018, 1974.
- [56] KAISER, W.: Spinabhängiger Transport in Magnetit. Diplomarbeit, Technische Universität München, 2006.
- [57] BERGER, L.: Side-jump mechanism for the hall effect of ferromagnets. Phys. Rev. B, 2:4559, 1970.
- [58] CALDERON, M. J. und L. BREY: Monte carlo similations for the magnetic phase diagram of the double-exchange hamiltonian. Phys. Rev. B, 58:3286, 2001.
- [59] BERRY, M. V.: Diabolical points in the spectra of triangles. Proc. R. Soc. London Ser A, 392:45, 1984.
- [60] BRUNO, P., V. K. DUGAEV und M. TAILLEFUMIER: Topological Hall Effect and Berry Phase in Magnetic Nanostructures. Phys. Rev. Lett., 93:96806, 2004.
- [61] MUDULI, P. K., K. J. FRIEDLAND, J. HERFORT, H. P. SCHÖNHERR und K. H. PLOOG: Antisymmetric contribution to the planar hall effect of Fe₃Si films grown on GaAs(113)A substrates. Phys. Rev. B, 72:104430, 2005.
- [62] LIMMER, W., M. GLUCK, J. DAEUBLER, T. HUMMEL, W. SCHOCH, R. SAUER, C. BIHLER, H. HUEBL, M. S. BRANDT und S. T. B. GOENNENWEIN: Angulardependent magnetotransport in cubic and tetragonal ferromagnets: Application to (001)- and (113)A-oriented (Ga,Mn)As. Phys. Rev. B, 74:205205, 2006.

- [63] SCHINK, S. W.: Magneto-Transport Based Determination of the Magnetic Anisotropy in Materials for Spintronics. Diplomarbeit, Technische Universität München, 2006.
- [64] SCHOOP, U.: Heteroepitaxie von Übergangsmetalloxiden in Rampenkontakt-Geometrie. Doktorarbeit, Universität Köln, 2000.
- [65] PHILIPP, J. B., D. REISINGER, M. SCHONECKE, M. OPEL, A. MARX, A. ERB, L. ALFF und R. GROSS: *Epitaxial growth and transport properties of Sr₂CrWO₆ thin films.* J. Appl. Phys., 93:6853, 2003.
- [66] PHILIPP, J. B.: Spinabhängiger Transport in Übergangsmetalloxiden. Doktorarbeit, Technische Universität München, 2003.
- [67] MOTT, N. F.: Metal-insulator transitions. Taylor & Francis, 2005.
- [68] WESTERBURG, W., F. MARTIN und G. JAKOB: Hall effect of epitaxial doubleperovskite Sr₂FeMoO₆ thin films. J. Appl. Phys., 87:5040, 2000.
- [69] WESTERBURG, W., D. REISINGER und G. JAKOB: Epitaxy and magnetotransport of Sr₂FeMoO₆ thin films. Phys. Rev. B, 62:R767, 2000.
- [70] JOHNSON, M. T., P. J. H. BLOEMEN, F. J. A. DEN BROEDER und J. J. DE VRIES: *Magnetic anisotropy in metallic multilayers*. Rep. Prog. Phys., 59:1409, 1996.
- [71] NÉEL, L.: Le probleme du permalloy. J. Phys. Rad., 15:225, 1954.
- [72] MORRISH, A. H.: The Physical Principles of Magnetism. IEEE Press, 2001.
- [73] CHIKAZUMI, S.: Physics of Ferromagnetism. Oxford Science Publications, 1997.
- [74] GOENNENWEIN, S. T. B.: Two-Dimensional Electron Gases and Ferromagnetic Semiconductors: Materials for Spintronics. Doktorarbeit, Technische Universität München, 2003.
- [75] BERKOWITZ, A. E. und K. TAKANO: Exchange anisotropy a review. J. Magn. Magn. Mater., 200:552, 1999.
- [76] MEIKLEJOHN, W. H.: Exchange Anisotropy-A Review. J. Appl. Phys., 33:1328, 1962.
- [77] SERRATE, D. DONSO: Spin Dependent Transport in Double Provskites and Magnetic Nanostructures. Doktorarbeit, Universidad de Zaragoza, 2005.

- [78] GOENNENWEIN, S. T. B., R. S. KEIZER, S. W. SCHINK, I. VAN DIJK, T. M. KLAPWIJK, G. X. MIAO, G. XIAO und A. GUPTA: Planar Hall effect and magnetic anisotropy in epitaxially strained chromium dioxide thin films. Appl. Phys. Lett., 90:142509, 2007.
- [79] GOENNENWEIN, S. T. B., S. RUSSO, A. F. MORPURGO, T. M. KLAPWIJK,
 W. VAN ROY und J. DE BOECK: Quantitative study of magnetotransport trough a (Ga,Mn)As single ferromagnetic domain. Phys. Rev. B, 71:193306, 2005.
- [80] TANAKA, M.: Epitaxial growth and properties of III-V magnetic semiconductor (GaMn)As and its heterostructures. J. Vac. Sci. Technol. B, 16:2267, 1998.
- [81] AMBROSE, T., R. L. SOMMER und C. L. CHIEN: Angular dependence of exchange coupling in ferromagnet/antiferromagnet bilayers. Phys. Rev. B, 56:83, 1997.
- [82] RADU, F., A. WESTPHALEN, K. THEIS-BROEHL und H. ZABEL: Quantitative description of the azimuthal dependence of the exchange bias effect. J. Phys.: Condens. Matter, 18:L29, 2006.
- [83] PANAGIOTOPOULOS, I., C. CHRISTIDES, M. PISSAS und D. NIARCHOS: Pulsed laser deposition of mixed valence manganite artificial superstructures. J. Mater. Proc. Techn., 108:193, 2001.
- [84] SUN, L., S. M. ZHOU, P. C. SEARSON und C. L. CHIEN: Longitudinal and perpendicular exchange bias in Fe/(FeNi/FeMn)_n mulitlayers. J. Appl. Phys., 93:6841, 2003.
- [85] MEDVEDEVA, N. I., YU. N. GORNOSTYREV und A. J. FREEMAN: Structural properties, electronic structure, Fermi surface, and mechanical behavior of bcc Cr-Re alloys. Phys. Rev. B, 67:134204, 2003.
- [86] TREGO, A. L. und A. R. MACKINTOSH: Antiferromagnetism in Chromium Alloys. II. Transport Properties. Phys. Rev., 166:495, 1968.
- [87] 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 Fe₃O₄ films. Phys. Rev. B, 53:9175, 1996.
- [88] MARGULIES, D. T., F. T.PARKER, M. L. RUDEE, F. E. SPADA, J. N. CHAPMAN, P. R. AITCHISON und A. E. BERKOWITZ: Origin of the Anomalous Magnetic Behavior in Single Crystal Fe₃O₄ Films. Phys. Rev. Lett., 79:5162, 1997.
- [89] FANG, T. T.: Reassessment of the role of antiphase boundaries in the low-field magnetoresistance of Sr₂FeMoO₆. Phys. Rev. B, 71:064401, 2005.

- [90] O'DONNELL, J., M. S. RZCHOWSKI, J. N. ECKSTEIN und I. BOZOVIC: Magnetoelastic coupling and magnetic anisotropy in La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃ films. Appl. Phys. Lett., 72:1775, 1998.
- [91] SUZUKI, Y., H. Y. HWANG, S-W. CHEONG und R. B. VAN DOVER: The role of strain in magnetic anisotropy of manganite thin films. Appl. Phys. Lett., 71:140, 1997.
- [92] GAN, Q., R. A. RAO, C. B. EOM, J. L. GARRETT und M. LEE: Direct measurement of strain effects on magnetic and electrical properties of epitaxial SrRuO₃ thin films. Appl. Phys. Lett., 72:978, 1998.
- [93] 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. Appl. Phys. Lett., 77:3547, 2000.
- [94] LANDOLDT-BÖRNSTEIN: Landolt-Boernstein New Series III/36-A1, Ferroelectrics and Related Substances: Subvolume A1, Oxides. Springer-Verlag Berlin, 2001.
- [95] SOULEN, R. J., J. M. BYERS, M. S. OSOFSKY, B. NADGORNY, T. AMBROSE, S. F. CHENG, P. R. BROUSSARD, C. T. TANAKA, J. NOWAK, J. S. MOODERA, A. BARRY und J. M. D. COEY: *Measuring the Spin Polarization of a Metal with* a Superconducting Point Contact. Science, 282:85, 1998.
- [96] UPADHYAY, S. K., A. PALANISAMI, R. N. LOUIE und R. A. BUHRMAN: Probing Ferromagnets with Andreev Reflection. Phys. Rev. Lett., 81:3247, 1998.
- [97] AUTH, N., G. JAKOB, T. BLOCK und C. FELSER: Spin polarization of magnetoresistive materials by point contact spectroscopy. Phys. Rev. B, 68:024403, 2003.
- [98] TEDROW, P. M. und R. MESERVEY: Spin-Dependent Tunneling into Ferromagnetic Nickel. Phys. Rev. Lett., 26:192, 1971.
- [99] MESERVEY, R. und P. M. TEDROW: Spin-polarized electron tunneling. Phys. Rep., 238:173, 1994.
- [100] JULLIÈRE, M.: Tunneling between ferromagnetic films. Phys. Lett., 54A:225, 1975.
- [101] BIBES, M., K. BOUZEHOUANE, A. BARTHELEMY, M. BESSE, S. FUSIL,
 M. BOWEN, P. SENEOR, J. CARREY, V. CROS, A. VAURES, J.P. CONTOUR und
 A. FERT: *Tunnel magnetoresistance in nanojunctions based on Sr₂FeMoO₆*. Appl. Phys. Lett., 83:2629, 2003.

Danksagung

Ohne die Unterstützung vieler Menschen am Walther-Meissner-Institut, meiner Familie und vieler Freunde wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Bei ihnen allen möchte ich mich ganz herzlich bedanken.

Insbesondere gilt mein Dank:

Prof. Dr. Rudolf Gross für die Möglichkeit, diese Arbeit am Walther-Meissner-Institut anfertigen zu können. Die Diskussionen waren immer hilf- und lehrreich.

Dr. Sebastian T. B. Gönnenwein für die hervorragende Betreuung und die genialen Ideen, die diese Arbeit erst ermöglicht haben. Weiterhin sei ihm gedankt für die vielen Diskussionen, die mich immer ein Stück weiter gebracht haben und mir geholfen haben, den Überblick zu behalten.

Stephan Geprägs für die exzellente Betreuung meiner Arbeit dank seines großen Fachwissens, von der Einführung in die experimentellen Techniken bis hin zur Interpretation der Messdaten. Für seine freundliche Art, die viele investierte Zeit und die unzähligen Diskussionen über sämtliche größeren und kleineren Probleme.

Dr. Matthias Opel für die Hilfsbereitschaft in allen Bereichen, ganz besonders bezüglich des SQUID.

Andreas Brandlmaier, bestmöglicher Zimmerkollege, der mir bei vielen Problemen wertvolle Tipps gegeben hat.

Der Gruppe um Dr. Martin Brandt vom WSI, vor allem Christoph Bihler für die vielen Diskussionen über magnetische Anisotropie und für die Überlassung seines Simulationsprogramms.

Tobias Heimbeck und Wentao Yu für die SEM- und TEM-Aufnahmen.

Allen Diplomanden und Doktoranden für alle möglichen Hilfen.

Allen technischen Angestellten des Walther-Meissner-Instituts, insbesondere dem Helium-Verflüssiger-Team, das im Notfall immer noch eine halbe Kanne "gefunden" hat, der Werkstatt, die immer schnell und unkompliziert geholfen hat, Thomas Brenninger der immer da war, wenns brennt und dem Reinigungspersonal, das immer für eine Auflockerung der Atmosphäre gesorgt hat.

Meinen Freunden für die schöne Zeit des Studiums.

Besonderer Dank gilt meinen Eltern, meiner Freundin und meiner ganzen Familie, die mir durch ihre grenzenlose Unterstützung in jeglicher Hinsicht das Studium erst ermöglicht haben.