

---

# Untersuchungen der magnetischen Anisotropie von Nickelferrit

---

Bachelor-Arbeit vorgelegt im Rahmen der Prüfung  
für den Studiengang Bachelor Physik

Matrikel-Nummer: 959740  
Osnabrück, 25. Mai 2020

*Autor*  
Simon SPILLER

*Erstprüfer*  
Prof. Dr. Joachim  
WOLLSCHLÄGER

*Zweitprüfer*  
Dr. rer. nat. Karsten  
KÜPPER



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Magnetismus . . . . .	3
2.1.1	Ferromagnetismus . . . . .	4
2.1.2	Magnetische Anisotropie ultradünner Schichten . . . . .	5
2.1.3	Domänen . . . . .	6
2.1.4	Magnetisierungskurven . . . . .	7
2.2	FMR - Ferromagnetische Resonanz . . . . .	8
2.2.1	Paramagnetischer Fall . . . . .	8
2.2.2	Ferromagnetischer Fall . . . . .	10
2.3	Energieformulierungen . . . . .	10
2.3.1	Energiebeiträge . . . . .	10
2.3.2	Bewegungsgleichung . . . . .	12
2.4	VSM - Vibrating Sample Magnetometrie . . . . .	13
2.5	XRR - X-Ray Reflectometry . . . . .	13
2.6	LEED - Low Energy Electron Diffraction . . . . .	15
2.7	XPS - X-Ray Photoelectron Spectroscopy . . . . .	17
2.7.1	Theoretischer Hintergrund . . . . .	17
2.7.2	Quantitative Auswertung der Spektren . . . . .	18
2.7.3	Deutung der Spektren . . . . .	19
<b>3</b>	<b>Materialsysteme</b>	<b>21</b>
3.1	Magnesiumoxid . . . . .	21
3.2	Magnetit . . . . .	21
3.3	Nickelferrit . . . . .	22
<b>4</b>	<b>Experimentelle Grundlagen</b>	<b>23</b>
4.1	Ultrahochvakuumkammer . . . . .	23
4.2	Probenpräparation . . . . .	24
4.3	Ferromagnetische Resonanz . . . . .	24
4.4	Vibrating Sample Magnetometer . . . . .	25
4.5	XPS-Anlage . . . . .	26
4.6	LEED-Anlage . . . . .	27
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>29</b>
5.1	Probenherstellung . . . . .	29
5.1.1	Substratpräparation . . . . .	29
5.1.2	$\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ -Wachstum . . . . .	30
5.2	XPS-Ergebnisse . . . . .	31
5.2.1	Analyse der O1s-Signale . . . . .	31
5.2.2	Analyse der Fe 3p- und Ni 3p-Signale . . . . .	32
5.2.3	Analyse der Ni 2p-Signale . . . . .	34
5.2.4	Analyse der Fe 2p Signale . . . . .	35
5.3	LEED-Ergebnisse . . . . .	37

5.4	XRR-Ergebnisse . . . . .	39
5.5	FMR-Ergebnisse . . . . .	40
5.5.1	Annäherung der Messungen . . . . .	41
5.5.2	Auswertung der Ergebnisse . . . . .	42
5.6	VSM-Ergebnisse . . . . .	43
5.7	Diskussion . . . . .	51
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>57</b>
<b>7</b>	<b>Abstract</b>	<b>59</b>
<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>67</b>
A.1	XRR Parameter . . . . .	67
A.2	FMR-Messung der Probe NFOMgO_171109 . . . . .	67
A.3	VSM-Messung der Probe NFOMgO_180315 . . . . .	68

# 1 Einleitung

Im globalen Wettlauf nach Innovationen in der Computerindustrie rückt ein Forschungsbereich immer wieder in den Vordergrund, der Bereich der Spintronik. Die ersten Durchbrüche dazu gab es bereits in den 1980s Jahren mit der Entdeckung der antiferromagnetischen Kopplung in Eisen/Chrom Schichten [1] sowie der Entdeckung des Riesenmagnetowiderstand (GMR-Effekt) [2, 3].

Ferrite der Form  $MFe_2O_4$  ( $M = Mn, Co, Ni, \text{etc.}$ ) sind besonders im Fokus der Forschung, da sie durch ihre hohe CURIE-Temperaturen  $T_C$  zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten liefern [4, 5]. Im Fermi-Niveau ist für diese Materialien nur ein Spin vorhanden, sodass eine 100%-ige Spinpolarisation stattfinden kann. Nickelferrit ist dabei eines dieser Materialien mit einer hohen CURIE-Temperaturen von  $T_C = 865 \text{ K}$  [6]. Mögliche Anwendungsbeispiele für Nickelferrit beinhalten die Verwendung in der Elektrokatalyse [7, 8] oder in Lithium-Ionen Batterien [9–11], zur Verbesserung der Wasseroxidation [12], als Gassensor [13] oder in der Biomedizin [14, 15].

Eine weitere mögliche Anwendung von Ferrit-Nanopartikel ist in magnetischen Speichermedien mit hoher Speicherdichte [16]. Für Speichermedien ist es enorm wichtig die magnetische Anisotropie kontrollieren zu können, da die Stabilität der einzelnen magnetischen Zellen davon abhängig ist, wie leicht das magnetische Moment geändert werden kann.

Für die verschiedenen Anwendungen ist es wichtig die Eigenschaften der Materialien kontrollieren zu können. Daher soll in dieser Arbeit die magnetische Anisotropie beim Übergang von Magnetit zu Nickelferrit untersucht werden. Dazu werden ultra dünne Schichten mit verschiedenen Nickelanteilen hergestellt und mithilfe von Ferromagnetischer Resonanz (FMR) und einem Vibrating Sample Magnetometer (VSM) untersucht.

In Kapitel 2 werden die theoretischen Grundlagen dargelegt, auf denen diese Bachelorarbeit beruht. Im Anschluss befindet sich in Kapitel 3 eine Vorstellung der verwendeten Materialien und ihrer Struktur. In Kapitel 4 werden die experimentellen Grundlagen der Messmethoden vorgestellt. Zusätzlich dazu findet sich eine Beschreibung der UHV-Anlage, in welcher die Proben hergestellt wurden. Kapitel 5 befasst sich mit den Messergebnissen der unterschiedlichen Messmethoden und deren Auswertung und Diskussion, unterteilt in die verschiedenen Untersuchungsmethoden. Den Abschluss bildet eine Zusammenfassung der Ergebnisse auf Deutsch in Kapitel 6 und auf Englisch in Kapitel 7.



## 2 Theoretische Grundlagen

In den folgenden Abschnitten sollen zuerst die nötigen theoretischen Grundlagen für die Arbeit behandelt werden. Dazu werden zunächst die magnetischen Eigenschaften, sowie die gebrauchten Messmethoden beschrieben. Zur Untersuchung der magnetischen Anisotropie wird die ferromagnetischen Resonanz (FMR) und die Vibrating Sample Magnetometrie (VSM) verwendet. Die Schichtdicke der Filme werden mit Hilfe der Röntgenreflektometrie (engl. X-Ray Reflectometry, XRR), die Struktur der Oberfläche mit niederenergetischer Elektronenbeugung (engl. Low Energy Electron Diffraction, LEED) und die chemische Zusammenstellung mit der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) beschrieben.

Als Koordinatensystem wird ein System in Polarkoordinaten verwendet, welches in Abb. 2.1 dargestellt ist. Es gebraucht die Polarkoordinaten:

$$x = \sin(\theta_H) \cos(\phi_H) \quad y = \sin(\theta_H) \sin(\phi_H) \quad z = \cos(\theta_H). \quad (2.1)$$

Die Winkel  $\phi_H$  und  $\theta_H$  sind die Winkel der Magnetisierung  $\vec{M}$  bzw. des externen Magnetfeldes  $\vec{H}$  und werden im Bezug auf die [001]-Richtung des Magnesiumoxids (001) gemessen. Die Winkel  $\theta_H$  und  $\theta$  sind im Vergleich zur Y-Achse gemessen.  $\phi_u$  beschreibt die Lage der leichten Richtung der uniaxialen Anisotropie, diese wird erst später eingeführt.

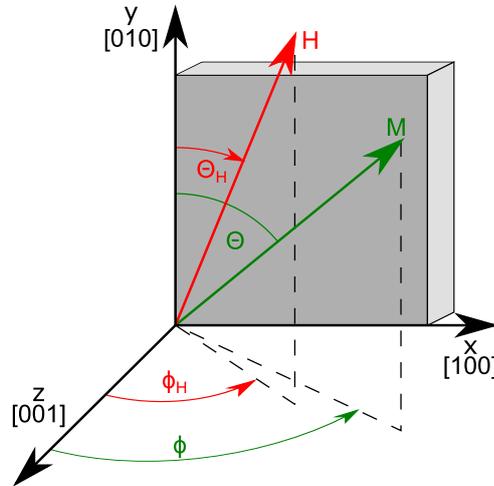


Abbildung 2.1: Das verwendete Koordinatensystem im Bezug auf kartesische Koordinaten und Polarkoordinaten. Entlang der kristallographischen Richtungen weisen die kartesischen Koordinaten. In rot sind die Winkel des externen Magnetfeldes  $\vec{H}$  angegeben, in grün die der Magnetisierung  $\vec{M}$ . Graphik abgewandelt entnommen aus [17].

### 2.1 Magnetismus

Zur Beschreibung von Magnetismus wird in drei Klassifizierungen aufgeteilt, Dia-, Para- und Ferromagnetismus. Der Unterschied liegt dabei in dem Verhalten in einem äußeren Magnetfeld.

In Diamagneten liegen ohne äußere Einflüsse keine magnetischen Momente  $\vec{\mu}$  vor, erst durch ein äußeres Feld  $\vec{H}$  werden diese induziert. Anhand der Regeln nach LENZ sind diese dem äußeren Magnetfeld entgegen gestellt.

In paramagnetischen Festkörpern sind magnetische Momente bereits vorhanden. Wird ein Paramagnet in ein  $\vec{H}$  gebracht richten sich diese Momente entlang des Feldes aus. Es ergibt sich daraus eine Magnetisierung  $\vec{M} \neq 0$  des Materials.

Das magnetisches Moment  $\vec{m}$  wird als Summe der atomaren Momente  $\vec{\mu}$  definiert. Die Magnetisierung  $\vec{M}$  ergibt sich aus der Summe der magnetischen Momente pro Volumeneinheit, es gilt:

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_V \vec{m}_i. \quad (2.2)$$

Den Grad der Magnetisierung  $\vec{M}$  lässt sich durch die Suszeptibilität  $\chi$  beschreiben mit:

$$\vec{M} = \chi \cdot \vec{H}. \quad (2.3)$$

Für diamagnetische Materialien gilt  $\chi < 0$ , in paramagnetischen Materialien  $\chi > 0$ . Bei Ferromagneten tritt unter einer materialspezifischen Temperatur  $T_C$ , der CURIE-Temperatur, eine spontane Magnetisierung  $\vec{M}_s$  ohne ein äußeres Feld auf. Bei diesen Materialien gilt  $\chi > 0$ .

Als neue Größe wird die magnetische Flussdichte  $\vec{B}$ , oder auch magnetische Induktion, im Vakuum mit

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} \quad (2.4)$$

eingeführt. Dabei ist  $\mu_0$  die magnetische Feldkonstante, die physikalische Konstante der magnetischen Permeabilität im Vakuum. Sie hat den Wert  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ V}\cdot\text{s}/\text{A}\cdot\text{m}$ . In anderen Medien lautet der Zusammenhang:

$$\vec{B} = \mu_0 \mu \vec{H} = \mu_0 (1 + \chi) \vec{H}. \quad (2.5)$$

Hier ist  $\mu$  die relative Permeabilitätszahl, eine materialabhängige Konstante, die für Vakuum den Wert  $\mu_{vak} = 1$  hat. Aus den Gleichungen (2.3) & (2.5) folgt:

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}). \quad (2.6)$$

In dieser Arbeit werden lediglich ferromagnetische Materialien untersucht, weswegen in den folgenden Kapiteln nur die Grundlagen des Ferromagnetismus erläutert werden.

Dieses Kapitel basiert auf den Informationen aus [18].

### 2.1.1 Ferromagnetismus

Festkörper, in denen die magnetischen Momente durch eine spontane Magnetisierung ausgerichtet worden sind, unterscheidet man an der genauen Ausrichtung der magnetischen Momente im Material zueinander. In Abb. 2.2 sind die drei Grundformen der magnetischen Ordnung schematisch dargestellt.

Bei ferromagnetischen Materialien (siehe Abb. 2.2 (a)) sind die magnetischen Momente

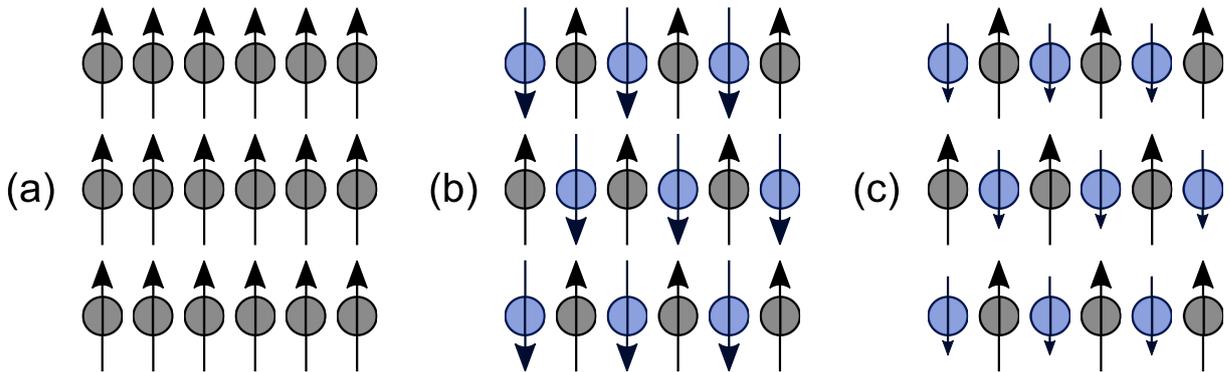


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der drei Grundformen der magnetischen Ordnung. (a) Ferromagnetismus - Alle magnetischen Momente sind gleich ausgerichtet. (b) Antiferromagnetismus - Die magnetischen Momente sind in entgegen gesetzte Richtungen verteilt und heben sich auf. (c) Ferrimagnetismus - Die magnetischen Momente sind in entgegen gesetzte Richtungen mit unterschiedlichen Beträgen aufgeteilt. Graphik angelehnt an [19].

parallel ausgerichtet und besitzen den gleichen Betrag. Bei antiferro- (siehe Abb. 2.2 (b)) und ferrimagnetischen (siehe Abb. 2.2 (c)) Materialien sind die magnetischen Momente dagegen entgegengesetzt ausgerichtet. Sie sind aus mindestens zwei Untergittern mit ferromagnetischer Ausrichtung zusammengesetzt. Heben sich die magnetischen Momente auf, handelt es sich um Antiferromagnetismus. Wenn sich diese nur teilweise aufheben, wird es als Ferrimagnetismus bezeichnet.

### 2.1.2 Magnetische Anisotropie ultradünner Schichten

In Experimenten lässt sich beobachten, dass die Magnetisierung bevorzugt in eine bestimmte Richtung zeigt. Diese Richtung wird auch als leichte Richtung bezeichnet. Die Energie, die benötigt wird um die Magnetisierung aus einer leichten Richtung heraus zu drehen, bezeichnet man als magnetische Anisotropieenergie  $E_{ani}$ . Die leichte Richtung wird durch die minimal freie Energie  $F$  gekennzeichnet.

Die Anisotropie kann in 2 Hauptursachen unterteilt werden, die magnetokristalline Anisotropie (MKA), eine intrinsische Materialeigenschaft die aus der Spin-Bahn-Kopplung (SBK) folgt, unter der die Kopplung des Elektronenspins mit dem Bahndrehimpuls des Elektron beschrieben wird. Der zweite Effekt ist die Formanisotropie, die sich aus Dipol-Dipol-Kopplungen (DDK) ergibt und von der expliziten Form des Festkörpers abhängt. Weitere Effekte wie der Exchange Bias, der nur bei Doppelschichten von Ferro- und Antiferromagneten auftritt, und den magnetoelastischen Effekt, welcher die Veränderung der magnetischen Suszeptibilität  $\chi$  beschreibt, sollen nicht weiter erläutert werden. Es ergibt sich so insgesamt für die Anisotropieenergie:

$$E_{ani} = E_{MKA} + E_{form} + \dots \quad (2.7)$$

Zusätzlich kommt bei der magnetischen Flussdichte eines äußeren angelegten Magnetfeld  $\vec{B}_{ext}$  die ZEEMAN-Energie  $E_{Zeeman} = -\vec{M} \cdot \vec{B}_{ext} V$  als weiterer Energiebeitrag dazu. Diese

führt zu einer bevorzugten Ausrichtung der Magnetisierung  $\vec{M}$  parallel zu dem externen Feld  $\vec{B}_{ext}$ . Anhand der Maxima und Minima von  $E_{ani}$  lassen sich die leichten und schweren Richtungen ermitteln. In Kapitel 2.3 werden die energetischen Beiträge genauer betrachtet.

### Formanisotropie

Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung

$$\mathcal{H}_{dip} = -\vec{\mu}_j \cdot \vec{H}_i = \frac{\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j}{|\vec{r}_{i,j}|^3} - \frac{3(\vec{r}_{i,j} \cdot \vec{\mu}_i) \cdot (\vec{r}_{i,j} \cdot \vec{\mu}_j)}{|\vec{r}_{i,j}|^5} \quad (2.8)$$

ist die Ursache für die makroskopische Formanisotropie, welche für eine Vorzugsrichtung der Magnetisierung auf Grund der Form des Festkörpers zuständig ist. Hier sind  $\mu_i$  und  $\mu_j$  lokale magnetische Momente im Gitter und  $r_{i,j}$  die jeweiligen Verbindungsvektoren.

### Magnetokristalline Anisotropie

Bei der Untersuchung der magnetischen Eigenschaften im Vergleich zu der Struktur fällt auf, dass die Anisotropieachsen mit den ausgezeichneten Kristallachsen zusammenfallen. Die Ursache hierfür sind die Spin-Bahn-Kopplungen. Die Elektronenorbitale sind durch die Bindung im Festkörper in ihrer räumlichen Ausrichtung festgelegt, zusammen mit der Symmetrie der Kristallstruktur wird das Bahnmoment für einige Achsen vorgegeben, was sich auf die Spin-Bahn-Kopplung überträgt.

#### 2.1.3 Domänen

In der Theorie besitzen Ferromagneten unterhalb der CURIE-Temperatur  $T_C$  eine spontane Magnetisierung  $M_S$ . In der Praxis lässt sich diese jedoch häufig nicht finden. Grund hierfür ist die Bildung von magnetischen Domänen, auch WEISSsche-Bezirke genannt. In Abb. 2.3 sind diese schematisch dargestellt. Innerhalb einer Domäne sind die magnetischen

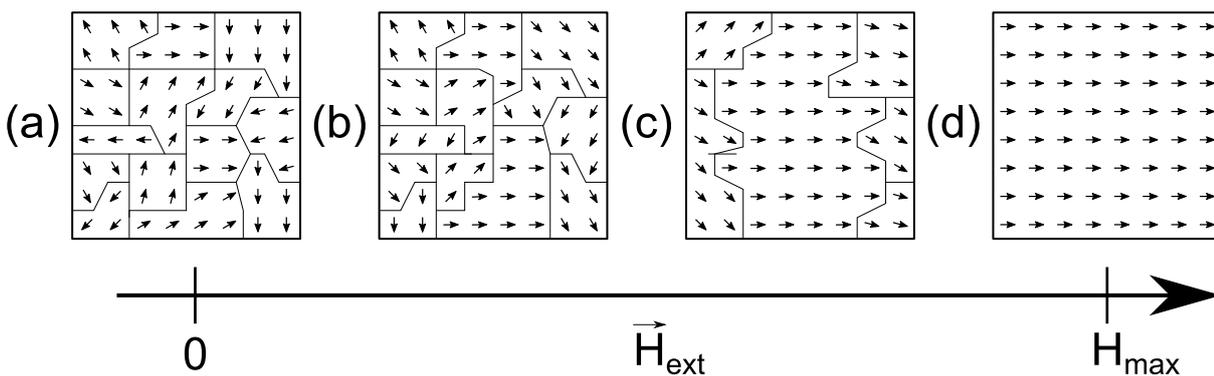


Abbildung 2.3: Darstellung der Änderung der WEISS-Bezirke in einem angelegten äußeren Feld  $\vec{H}$ . Die als WEISS-Bezirk bezeichneten Domänen sind durch BLOCH- oder NEÉL-Wände voneinander abgetrennt. Ohne angelegtes Feld (a) bilden sich viele kleine Domänen. Mit wachsendem  $\vec{H}$  verschieben sich die Domänenwände und die Domänen vergrößern sich durch Ausrichten der einzelnen Magnetisierungen nach  $\vec{H}$  (b) - (c). Bei dem maximalen Feld  $\vec{H}_{max}$  besteht gesamte Probe aus einem Bezirk (d).

Momente parallel ausgerichtet. Jedoch sind die einzelnen Domänen zueinander nicht ausgerichtet, wodurch sich auf makroskopischer Ebene die Magnetisierung aufheben kann. Die Domänen bilden sich aus energetischen Gründen, um die innere Energie zu reduzieren [20]. Besteht ein Festkörper aus einer einzigen Domäne wird magnetische Feldenergie benötigt, um das Feld außerhalb des Körpers aufrecht zu halten. Um diese Energie zu minimieren, bilden sich Domänen in entgegengesetzte Richtungen. Die Bildung von separaten Domänen kosten dem System Austauschenergien, jedoch spart es diese Energie ein, indem ein kleineres magnetisches Gesamtfeld vorhanden ist. Domänen treten neben ferromagnetischen Materialien auch in Antiferro- und Ferrimagneten auf.

Zwischen zwei Domänen mit unterschiedlicher Magnetisierung ändert sich die Spin-Richtung in einem Bereich, der als Domänenwand bezeichnet wird. Dies geschieht nicht sprunghaft sondern breitet sich über mehrere Spins aus. Die Dicke der Domänenwand  $d$  wird dabei als das Produkt der Anzahl der beteiligten Spins  $n$  und dem Abstand der Spins  $a$  definiert, es gilt demnach  $d = n \cdot a$ .

Bei den Domänenwänden wird unterschieden, in welcher Ebene die Spins die Drehung durchführen. Bei BLOCH-Wänden verläuft die Änderung parallel zur Domänenwand während bei einer NEÉL-Wand dies senkrecht zur Domänenwand geschieht.

Für beide Arten ergibt sich die Dicke der Wand aus der Betrachtung der Anisotropieenergie und der Austauschkopplung. Mit zunehmender Dicke der Wand erhöht sich der Beitrag der Anisotropie, zugleich nimmt die Austauschkopplung ab. Die Wanddicke hängt von der Kopplungskonstante  $J_A$  und der Anisotropiekonstante  $K$  ab. Es gilt für einfaches kubisches Gitter:

$$d_B = n \cdot a = \left( \frac{\pi^2 J_A S^2}{\hbar 2 K a} \right)^{1/2}. \quad (2.9)$$

Dabei ist  $\hbar$  das reduzierte PLANKsche Wirkungsquantum mit  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ . Für Eisen beträgt die Dicke einer BLOCH-Wand typischer Weise  $d_B^{Fe} = 40$  nm [21]. In dünnen Filmen müssen sich die Spins in einer BLOCH-Wand aus der Filmebene herausdrehen, was zu großen Streufeldern führt. An Stelle dieser bilden sich NEÉL-Wände. In sehr dünnen Schichten können dagegen wiederum BLOCH-Wände auftreten, da hier die Oberflächenbeiträge zur magnetokristallinen Anisotropie sehr groß werden können.

#### 2.1.4 Magnetisierungskurven

Bei maximalen externen Feld  $H_{max}$  sind alle magnetischen Moment eines ferromagnetischen Materials parallel ausgerichtet, in diesen Fall entspricht die Magnetisierung  $\vec{M}$  der Sättigungsmagnetisierung  $M_s$ . Nimmt nun die Stärke des externen Feldes  $\vec{H}$  ab, sinkt die Magnetisierung. Als Remanenz  $M_r$  wird die Magnetisierung bezeichnet, die ohne angelegtes Feld  $\vec{H} = 0$  vorliegt. Wenn das angelegte Feld  $\vec{H}_{ext}$  nun in entgegengesetzte Richtung stärker wird, sinkt die Gesamtmagnetisierung weiter, bis das Koerzitivfeld  $-H_c$  erreicht wird, für das die Gesamtmagnetisierung der Probe sich aufhebt und  $\vec{M} = 0$  gilt. Bei maximalen Feld in entgegengesetzte Richtung wird die Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  mit umgekehrten Vorzeichen erreicht. Nimmt das äußere Feld nun wieder ab bis kein Feld mehr angelegt ist, besitzt die Probe eine die Restmagnetisierung  $\vec{M} = M_r$ . Die Gesamtmagnetisierung beträgt 0, wenn das äußere Feld  $\vec{H}_{ext} = H_c$  erreicht.

Die Aufspaltung der Verläufe für die verschiedene Richtungen der Feldänderung, wird als

Hystere bezeichnet. Zwei solcher Hysterekurven sind in Abb. 2.4 schematisch dargestellt. Die Flächen zwischen den Kurven ist proportional zur benötigten Energie um die Magnetisierung umzudrehen. Anhand der Form der Hysterekurve kann zwischen magnetisch leichten und schweren Materialien bzw. Richtungen unterschieden werden. Für eine magnetisch harte Richtung (Abb. 2.4 (a)) werden größere Koerzitivfelder benötigt als für leichten Richtungen (Abb. 2.4 (b)), um die Gesamtmagnetisierung aufzuheben. Ebenso bleiben in magnetisch harten Materialien ohne externe Feld stärke Remanenzen über. Je schmaler die Magnetisierungskurve desto magnetisch weicher ist die Richtung bzw. das Material.

Materialien für die  $M_r \approx M_s$  gilt, stellen gute Dauermagnete dar. Je nach bevorzugten Bauteil werden magnetisch harte oder weiche Materialien verwendet.

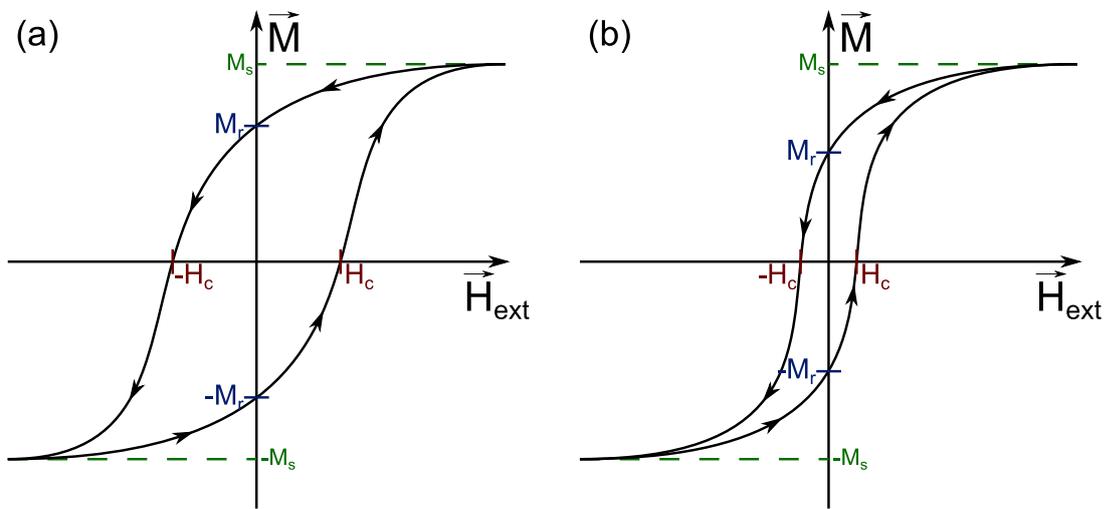


Abbildung 2.4: Darstellung von zwei Hysteresekurven. In (a) ist die Hysteresekurve einer magnetisch harten Richtung dargestellt, in (b) die Kurve einer magnetisch leichten Richtung. In beiden Fällen ist die Sättigungsmagnetisierung die selbe, jedoch sind die Koerzitivfelder und Remanenzen in (a) größer als in (b). Es gilt also:  $M_r^a > M_r^b$  und  $H_c^a > H_c^b$ .

## 2.2 FMR - Ferromagnetische Resonanz

Die FMR beruht auf dem gleichen Grundprinzipien wie die Elektronenspinresonanz (ESR), die für paramagnetische Materialien verwendet wird. Um den Fall der ferromagnetischen Resonanz zu verstehen, ist es daher sinnvoll zuerst die paramagnetische Resonanz zu betrachten.

### 2.2.1 Paramagnetischer Fall

An einem Atom mit dem magnetischen Moment  $\vec{\mu}_J$ , welches in ein magnetisches Feld mit der Flussdichte  $\mu_0 \vec{H}_0$  gebracht wird, wird die ZEEMAN-Aufspaltung sichtbar. In Abb. 2.5 (b) ist dieser Zusammenhang dargestellt. Die Quantenzahl  $m_J$  charakterisiert die Energiewerte dieser Aufspaltung, die mit

$$E_J = -\mu_0 \vec{\mu}_J \cdot \vec{H}_0 = g_J \mu_B m_J \mu_0 H_0 \quad (2.10)$$

beschrieben werden kann. Hierbei ist  $g_J$  der g-Faktor, welcher für metallisches Eisen den Wert  $g_{Fe} = 2,08$  und metallisches Nickel den Wert  $g_{Ni} = 2,18$  [18] annimmt. Beide Werte liegen ca. um 2. Mit  $\mu_B$  wird das Bohrsche Magneton bezeichnet. Zwischen den Energieniveaus können magnetische Dipolübergänge angeregt werden. Nach der Auswahlregel für magnetische Übergänge gilt stets  $\Delta m_J = \pm 1$ . So ergibt sich für die Energiedifferenz zweier Zustände:

$$\Delta E_J = g_J \mu_B \mu_0 H_0. \quad (2.11)$$

Dieser Übergang kann durch elektromagnetische Strahlung im Mikrowellenbereich mit einer Energie  $E = \hbar\omega = 1$  und 100 GHz ausgelöst werden, wenn für die Energiedifferenz  $\Delta E_J$

$$\Delta E_J = \hbar\omega \quad (2.12)$$

gilt. Aus den Gleichung 2.11 und 2.12 folgt dann mit konstanter Mikrowellenfrequenz für die Resonanzbedingung:

$$\mu_0 H_{Res} = \frac{\hbar\omega}{g_J \mu_B}. \quad (2.13)$$

Es gibt zwei verschiedene Arten von ESR-Messung, zum einen die 'field sweep'-Methode, in der die Erregerfrequenz konstant gehalten und das angelegte Feld variiert wird. Und zum anderen die 'frequency sweep'-Methode, bei der bei konstantem externen Feld der Frequenzbereich abgefahren wird. So wird die Bedingung aus Gl. (2.11) erfüllt. Aus technischen Gründen ist es einfacher die Frequenz der Mikrowellenstrahlung konstant zu halten, bei dem für die Arbeit verwendeten Gerät handelt es sich um ein 'field sweep'-Gerät. Zusätzlich wird durch das angelegte Magnetfeld ein Drehmoment auf die magnetischen

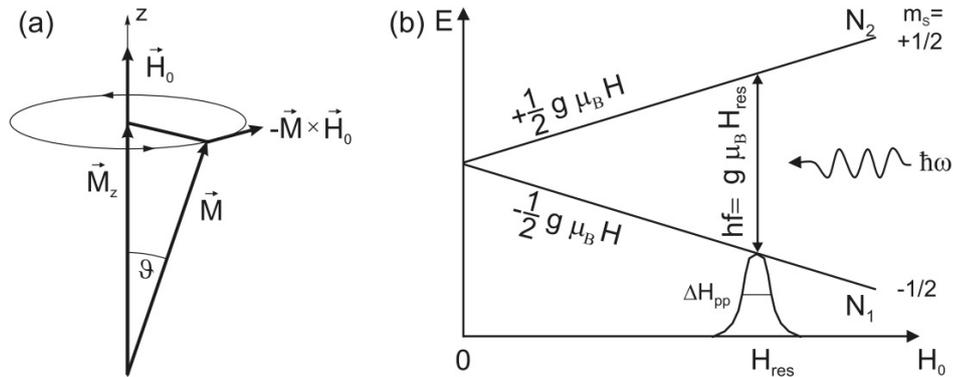


Abbildung 2.5: Darstellung des Grundprinzips der ferromagnetischen Resonanz. (a) Der Präzessionskegel des magnetischen Moments mit angelegtem äußeren Feld  $\vec{H}_0$ . Dabei ist mit  $\vartheta$  der Öffnungswinkel der Präzession beschrieben. (b) Vereinfachtes Energieschema des Übergangs zwischen  $m_s = +\frac{1}{2}$  und  $m_s = -\frac{1}{2}$  bei ESR und FMR. Durch das angelegte Feld wird der ZEEMAN-Effekt ausgelöst. Durch die Mikrowellenstrahlung  $\hbar\omega$  können Dipolübergänge angeregt werden. Entnommen und abgewandelt aus [22]

Momente ausgeübt, wodurch diese um  $\vec{H}_0$  präzedieren. In Abb. 2.5 (a) ist schematisch die

LARMOR-Präzession dargestellt. Die dazugehörige Bewegungsgleichung lautet:

$$\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial t} = -\gamma \left( \vec{\mu} \times \vec{H}_0 \right) \quad \text{mit} \quad \gamma = \frac{g\mu_B}{\hbar} = g \frac{e}{2mc}. \quad (2.14)$$

Dabei ist  $\gamma$  das gyromagnetische Verhältnis. In dünnen ferromagnetischen Schichten richten sich die magnetischen Momente parallel zueinander aus, die gesamte Magnetisierung kann dann mit  $\vec{M}$  beschrieben werden. Löst man die Bewegungsgleichung, erhält man die LARMOR-Frequenz  $\nu_L = \gamma H_0$ , mit der die gesamte Magnetisierung  $\vec{M}$  präzediert.

### 2.2.2 Ferromagnetischer Fall

Im Fall eines ferromagnetischen Materials müssen die Anisotropiefelder  $\vec{H}_{ani}$  berücksichtigt werden. Zusammen mit der Magnetfeldkomponente der Mikrowelle  $h_{rf}$  ergibt sich nach LANDAU und LIFSCHITZ[23] für das effektive Feld:

$$\vec{H}_{eff} = \vec{H}_{rf} + \vec{H}_0 + \vec{H}_{ani}. \quad (2.15)$$

Wird  $\vec{H}_{eff}$  in Gl. (2.13) eingesetzt, ergibt sich gemeinsam mit  $\gamma = \frac{g\mu_B}{\hbar}$  die LARMOR-Frequenz:

$$\nu_L = \gamma \mu_0 H_{eff}. \quad (2.16)$$

Durch die zusätzlichen Felder ändert sich die Achse der Präzession, sodass die Magnetisierung nun um das effektive Feld präzediert.

## 2.3 Energieformulierungen

Die totale freie Energiedichte  $\mathcal{F}_{tot}$  eines dünnen ferromagnetischen Films setzt sich aus mehreren Beträgen zusammen, die in diesem Abschnitt beschrieben werden sollen. Für  $\mathcal{F}_{tot}$  gilt:

$$\mathcal{F}_{tot} = \mathcal{F}_{Zeeman} + \mathcal{F}_{Entmag} + \mathcal{F}_{Aniso}. \quad (2.17)$$

Wobei  $\mathcal{F}_{Zeeman}$  den Beitrag der ZEEMAN-Energie,  $\mathcal{F}_{Entmag}$  die Entmagnetisierungsenergie und  $\mathcal{F}_{Aniso}$  die Anisotropieenergie darstellt. Die einzelnen Beiträge sind im Folgenden unter Berücksichtigung des Koordinatensystems aus Abb. 2.1 beschrieben.

### 2.3.1 Energiebeiträge

#### Zeeman-Beitrag

Die ZEEMAN-Energie ist die potentielle Energie eines magnetischen Objektes in einem externen Magnetfeld. Es gilt:

$$\mathcal{F}_{Zeeman} = -\mu_0 \vec{M} \cdot \vec{H}. \quad (2.18)$$

In dem Koordinatensystem (vgl. Abb. 2.1) ergibt sich hieraus:

$$\mathcal{F}_{Zeeman} = -\mu_0 M H (\sin \theta \sin \phi \sin \theta_H \sin \phi_H + \cos \theta \cos \theta_H + \sin \theta \cos \phi \sin \theta_H \cos \phi_H). \quad (2.19)$$

Im Gegensatz zu den anderen Beiträgen versucht der ZEEMAN-Beitrag die Magnetisierung nach dem externen Magnetfeld auszurichten.

### Entmagnetisierungbeitrag

Die Formanisotropie, welche in Kap. 2.1.2 beschrieben wurde, trägt in Form einer Entmagnetisierung zu  $\mathcal{F}_{tot}$  bei. An der Oberfläche eines Ferromagneten gilt für den Energiebeitrag  $\mathcal{F}_{Entmag}$ :

$$\mathcal{F}_{Entmag} = \frac{\mu_0}{2} \vec{M} \cdot \mathcal{N} \vec{M}. \quad (2.20)$$

Dabei ist  $\mathcal{N}$  der Entmagnetisierungstensor, welcher von der Form der Probe abhängt. Für dünne Schichten, wie sie in dieser Arbeit verwendet werden, vereinfacht sich der Tensor zu einem Skalar [24]. Für die verwendeten (001)-orientierten Schichten bleibt nur eine Komponente mit  $N_{xx} = 1$  [25] und es folgt:

$$\mathcal{F}_{Entmag,[001]} = \frac{\mu_0}{2} M^2 \sin^2 \theta \sin^2 \phi. \quad (2.21)$$

Aus dieser Gleichung folgt, dass durch die Beiträge der Entmagnetisierung magnetisch leichte Richtungen entlang der Filmebene favorisiert werden.

### Magnetokristalliner Anisotropiebeitrag

Für den magnetokristallinen Anisotropiebeitrag muss, wie in Abschnitt 2.1.2 beschrieben, die kristalline Struktur des Films betrachtet werden. Dabei werden die Richtungskosinus  $\sin(\alpha_i)$  mit  $\alpha_i = \frac{M_i}{M}$  ( $i \in \{x, y, z\}$ ) der Magnetisierung relativ zu den Achsen phänomenologisch in Potenzen entwickelt. Aus Symmetriegründen fallen die  $\alpha_i$  mit ungeraden Potenzen weg, ebenso die Mischglieder der Art  $\alpha_i \alpha_j$ . Aufgrund des kubischen Systems fallen die Potenzen der Art  $\alpha_i^2$  ebenfalls weg. Für ein kubisches Kristallgitter ergibt sich:

$$\mathcal{F}_c = K_{c1} (\alpha_x^2 \alpha_y^2 + \alpha_y^2 \alpha_z^2 + \alpha_z^2 \alpha_x^2) + K_{c2} (\alpha_x^2 \alpha_y^2 \alpha_z^2) \quad (2.22)$$

Die ersten Terme die nicht verschwinden, sind Terme der 4ten und 6ten Ordnung. Für metallisches Eisen und metallisches Nickel ist die Gl. (2.22) eine gute Beschreibung.  $K_{c1}$  ist die kubischen Anisotropiekonstanten in erster Ordnung und  $K_{c2}$  die der zweiten Ordnung. Während metallisches Eisen entlang der Kristallkanten die leichten Richtungen besitzt, ist sind bei metallischem Nickel die magnetisch harten Richtungen entlang der Kristallachsen. Es gilt also,  $K_{c1}^{Fe} > 0$  &  $K_{c2}^{Fe} < 0$  und  $K_{c1}^{Ni} < 0$  &  $K_{c2}^{Ni} > 0$  [25].

Durch das gewählte Koordinaten System ergibt sich:

$$\mathcal{F}_c = \frac{1}{4} K_{c1} (\sin^2 2\theta + \sin^4 \theta \sin^2 2\phi) + \frac{1}{16} K_{c2} \sin^2 \theta \sin^2 2\phi + \dots \quad (2.23)$$

In dieser Arbeit werden höhere Ordnungen als die 4te Ordnung der Richtungskosinus nicht betrachtet, es wird daher  $K_{c2} = 0$  angenommen.

### Uniaxiale Beiträge

Die Spannungsanisotropie oder auch magnetoelastische Anisotropie tritt bei einer uniaxialen Verspannung in [001]-Richtung in der Form [26]

$$\mathcal{F}_{uni} = P \epsilon_{zz} \alpha_z^2 \quad (2.24)$$

auf.  $P$  ist dabei eine Proportionalitätskonstante und  $\epsilon_{zz}$  die  $zz$ -Komponente des Dehnungstensors. Im Vergleich zu Gl. (2.22) fallen hier die Terme 2. Ordnung nicht weg. Mit

dem gebrauchten Koordinatensystem folgt:

$$\mathcal{F}_{uni,spann} = K_{uni,spann} \left( \frac{1}{2} - \sin^2 \theta \cos^2 \phi \right). \quad (2.25)$$

Dabei ist  $K_{uni,spann}$  die uniaxiale Anisotropiekonstante.

Ein weiterer uniaxialer Beitrag ist durch die Oberflächenanisotropie zu erklären. In ihrer niedrigsten Ordnung kann sie durch [26]

$$F_s = \frac{1}{d} K_{s1} \left( \frac{1}{2} - \sin^2 \theta \cos^2 \phi \right) \quad (2.26)$$

mit der Oberflächenanisotropiekonstanten  $K_{s1}$  und der Filmdicke  $d$  beschrieben werden. Beide Anisotropiearten wirken in den gleichen uniaxialen Richtungen, weswegen beide Beiträge zu einem Term zusammengefasst werden können. Aus den Gleichungen (2.25) und (2.26) ergibt sich somit:

$$F_{uni} = K_{uni,[001]} \left( \frac{1}{2} - \sin^2 \theta \cos^2 \phi \right). \quad (2.27)$$

Dabei wurde  $K_{uni,[001]} = K_{uni,spann} + \frac{1}{d} K_{s1}$  als effektive uniaxiale Anisotropiekonstante zusammengefasst.

### Die totale freie Energiedichte

Aus den Gleichungen (2.19), (2.21), (2.23) und (2.27) ergibt sich die totale freie Energiedichte  $\mathcal{F}_{tot}$ :

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{tot} &= \mathcal{F}_{Zeeman} + \mathcal{F}_{Entmag,[001]} + \mathcal{F}_C + \mathcal{F}_{uni,[001]} \\ &= -\mu_0 M H (\sin \theta \sin \phi \sin \theta_H \sin \phi_H + \cos \theta \cos \theta_H + \sin \theta \cos \phi \sin \theta_H \cos \phi_H) \\ &\quad + \frac{1}{4} K_{c1} (\sin^2 (2\theta) + \sin^4 \theta \sin^2 (2\phi)) + \frac{1}{16} K_{c2} \sin^2 \theta \sin^2 (2\theta) \sin^2 (2\phi) \\ &\quad + \frac{1}{2} \mu_0 M^2 \sin^2 \theta \sin^2 \phi + K_{u,[001]} \left( \frac{1}{2} - \sin^2 (\theta) \cos^2 (\phi) \right). \end{aligned} \quad (2.28)$$

### 2.3.2 Bewegungsgleichung

Eine Herleitung der Bewegungsgleichung soll im Zuge dieser Arbeit nicht durchgeführt werden. Diese kann ausführlich in [25] nachvollzogen werden. Mit der Resonanzbedingung der Energieformolierung ergibt sich:

$$\left( \frac{\omega}{\gamma} \right)^2 = \frac{1}{M_s^2 \sin^2 (\theta)} \left( \left( \frac{\partial^2 \mathcal{F}_{tot}}{\partial \theta^2} \right) \left( \frac{\partial^2 \mathcal{F}_{tot}}{\partial \phi^2} \right) - \left( \frac{\partial^2 \mathcal{F}_{tot}}{\partial \theta \partial \phi} \right)^2 \right). \quad (2.29)$$

Die Auswertung der Gleichung findet dabei in der Gleichgewichtsorientierung statt, mit  $\theta = \theta_0$  und  $\phi = \phi_0$ . Um die Gleichgewichtsbedingungen der Magnetisierung zu erfüllen, muss eine Minimierung der freien Energiedichte  $\mathcal{F}_{tot}$  bezüglich der beiden Winkel vorliegen. Es muss also

$$\left. \frac{d\mathcal{F}_{tot}}{d\theta} \right|_{\theta=\theta_0} = \left. \frac{d\mathcal{F}_{tot}}{d\phi} \right|_{\phi=\phi_0} = 0 \quad (2.30)$$

gelten.

## 2.4 VSM - Vibrating Sample Magnetometrie

Die Funktionsweise einer VSM-Apparatur lässt sich durch die von FARADAY entdeckte elektromagnetische Induktion beschreiben. Untersucht wird die Magnetisierung  $\vec{M}$  des magnetischen Materials in dem in Spulen eine Spannung induziert wird.

Der schematische Aufbau ist in Abb. 4.3 gezeigt. Der Probenstab oszilliert in einem äußeren Magnetfeld  $\vec{H}$  senkrecht zu diesem mit einer konstanten Frequenz  $\omega$ . Durch die Oszillation der magnetischen Probe ändert sich der magnetische Fluss  $\Phi$  der Probe, wodurch in den Aufnehmerspulen eine Spannung  $U_{ind}$  induziert wird, die von der Änderung des magnetischen Flusses abhängt. Für  $U_{ind}$  gilt:

$$U_{ind} = -\frac{\partial\Phi}{\partial t}. \quad (2.31)$$

Unter dem magnetischen Fluss  $\Phi$  wird das magnetische Feld welches durch eine Fläche fließt beschrieben. Für die Aufnehmerspulen mit der Querschnittsfläche  $A$  und der Anzahl an Windungen  $N$  gilt dann:

$$U_{ind} = -NA\frac{\partial\vec{B}}{\partial t}. \quad (2.32)$$

Das angelegte Feld  $\vec{H}$  dient dabei nur zur Magnetisierung der Probe und führt keine Änderung der Spannung herbei. Das Feld der Probe, welches von den Spulen wahrgenommen wird hängt von der Stärke der Magnetisierung so wie von der Frequenz  $\omega$  und der Amplitude  $S$  der Auslenkung ab.

Beim Vergleich der einzelnen Hysteresekurven in Abhängigkeit des Winkels der Probe zum Feld  $\vec{H}$  werden Unterschiede in den Koerzitivfeldern und Remanenzen deutlich, welche auf harte oder weiche Richtungen des Materials hinweisen.

## 2.5 XRR - X-Ray Reflectometry

Die Röntgenreflektometrie (XRR) ist eine Messmethode zur Bestimmung der Dicke von Filmen ohne diese dabei zu zerstören. Dabei fällt Röntgenstrahlung unter einem Winkel  $\alpha_e \leq 5^\circ$  auf die Probe ein. Anders als bei anderen Messmethoden, wird hier der Einfallswinkel als Winkel zwischen der einfallenden Strahlung und der Probenoberflächen definiert (vgl. Abb. 2.6). Während der Messung wird der Einfallswinkel  $\alpha_e$  variiert und unter dem Ausfallswinkel mit  $\alpha_r = \alpha_e$  die Intensität in Abhängigkeit des Reflexionswinkels gemessen. Ein solcher Verlauf ist beispielhaft in Abb. 2.7 dargestellt.

Für Röntgenstrahlung wird der Brechungsindex  $n$  als komplexe Größe bestimmt mit:

$$n = 1 - \delta + i\beta. \quad (2.33)$$

Für Röntgenstrahlung liegen die Dispersion  $\delta$  und die Absorption  $\beta$  in der Größenordnung von  $10^{-5}$  und  $10^{-6}$ . Ab einem kritischen Winkel  $\alpha_c$  bzw. kritischen Streuvektor  $q_c$  wird die Strahlung nicht mehr komplett reflektiert und dringt in die Probe ein. Ein Teil dieser Strahlung wird zwischen Film und Substrat reflektiert. Diese reflektierte Strahlung

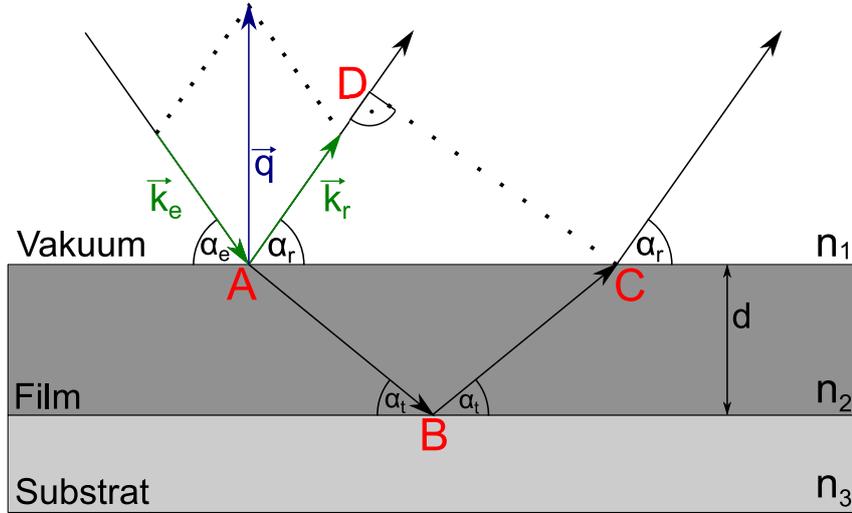


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Strahlenganges der XRR-Messung. Eingehende Röntgenstrahlung  $\vec{k}_e$  trifft die Probe unter dem Winkel  $\alpha_e$  und wird an der Grenzfläche zwischen Vakuum und Film reflektiert  $\vec{k}_r$ . Ein Teil der Strahlung wird transmittiert und an der Grenzfläche zwischen Film und Substrat reflektiert. Die reflektierten Strahlen überlagern sich, diese Strahlung wird unter dem Reflektionswinkel  $\alpha_r = \alpha_e$  detektiert. Der Streuvektor  $\vec{q}$  steht senkrecht zur Probenoberfläche.

interferiert nach dem Austritt aus dem Material mit der Strahlung, die direkt auf der Probenoberfläche reflektiert wird. Für die Differenz  $\Delta s$  der Weglänge gilt:

$$\Delta s = n_2 \cdot (\overline{AB} + \overline{BC}) - n_1 \cdot \overline{AD}. \quad (2.34)$$

Für die Brechungsindizes  $n_1$  und  $n_2$  gilt nach Gl. (2.33) in Annäherung  $n_1 \approx n_2 \approx 1$ . Die Wegdifferenz kann dann vereinfacht unter geometrischen Betrachtungen als

$$\Delta s \approx 2 \cdot d \cdot \sin(\alpha_e) \quad (2.35)$$

mit der Schichtdicke  $d$  beschrieben werden. Aus der Differenz zweier benachbarter Maxima unter den Winkeln  $\alpha_{e,m}$  und  $\alpha_{e,n}$  folgt die verwendete Wellenlänge  $\lambda$ :

$$\lambda = 2d (\sin(\alpha_{e,n}) - \sin(\alpha_{e,m})). \quad (2.36)$$

Unter Winkeln  $\alpha_e$ , unter denen  $\Delta s = n\lambda$  mit  $n \in \mathbb{N}$  erfüllt wird, tritt konstruktive Interferenz auf. Für destruktive Interferenz muss  $\Delta s = \frac{2n-1}{2} \cdot \lambda$   $n \in \mathbb{N}$  gelten. Zu jedem Einfallswinkel gibt es einen Streuvektor  $\vec{q} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\alpha_e)$ , der senkrecht zur Oberfläche steht. Dieser ergibt sich aus dem einfallendem Strahl  $\vec{k}_e$  und dem reflektierten Strahl  $\vec{k}_r$ . Für zwei benachbarte Maxima ergibt sich aus der Differenz  $\Delta q = q_n - q_m$  mit Gl. (2.36) für die Schichtdicke:

$$d = \frac{2\pi}{\Delta q}. \quad (2.37)$$

Die Dicke der Schicht kann also bei einer Auftragung der Intensitäten gegen den Streuvektor anhand der Periodizität ermittelt werden. Die entstehenden Oszillationen werden als KIESSIG-Fringes bezeichnet.

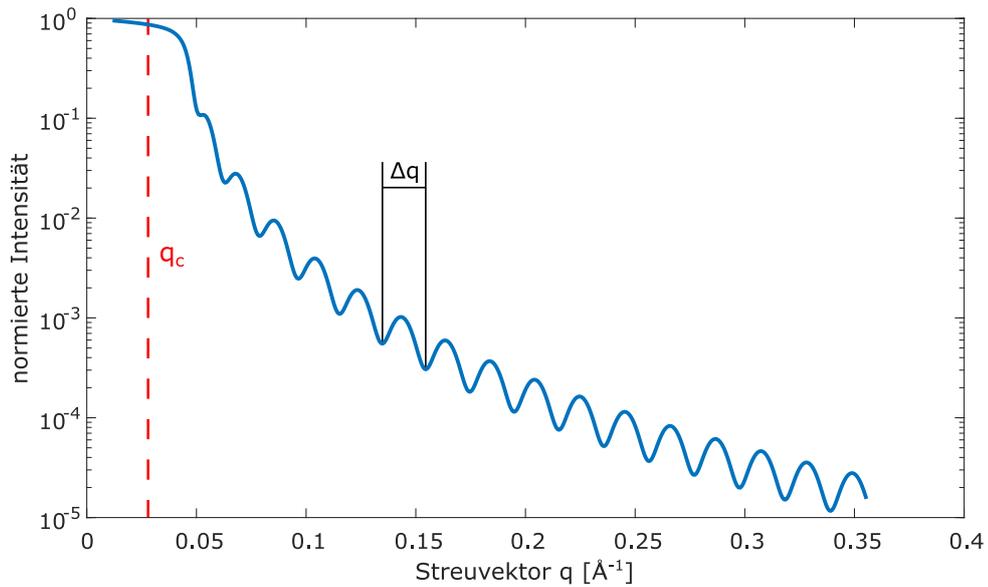


Abbildung 2.7: Simulation des Verlaufs einer XRR-Messung einer NiFeO-Schicht auf MgO. Bis zu dem kritischen Winkel  $\alpha_c$  tritt Totalreflexion auf. Ab dem kritischen Streuvektor  $q_c$  von ca.  $0,03\text{\AA}^{-1}$  wird ein Teil der Strahlung transmittiert. Die Oszillation der Messdaten entstehen durch konstruktive und destruktive Interferenz zwischen der an der Grenzfläche und der Oberfläche reflektierten Strahlung. Aus der Differenz der Minima lässt sich die Dicke der Schicht herleiten.

## 2.6 LEED - Low Energy Electron Diffraction

Mit Hilfe von LEED lässt sich die Oberflächenstruktur einer Probe charakterisieren. Für die Wellenlänge von Elektronen gilt nach DE-BROGLIE:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE_{kin}}}, \quad (2.38)$$

mit  $m$  der Masse eine Elektron und der kinetischen Energie  $E_{kin}$  der Elektronen. Die Strecke die Elektronen im Mittel in einem Medium zurücklegen können, bevor es zu einen Stoß kommt, wird mittlere freie Weglänge  $\Lambda$  genannt. Diese ist von der kinetischen Energie der Elektronen abhängig. Die freie Weglänge in Festkörpern kann mit der „Universal Kurve“ abgeschätzt werden, die Kurve ist in Abb. 2.8 dargestellt. Für Energie im Bereich von etwa  $E = 50$  eV bis 500 eV ergibt nach Gl. (2.38) eine Wellenlänge in Größenordnung der Gitterabstände. So kommt es zur Beugung der Elektronen an der Oberfläche des Festkörpers. Bei dieser Methode wird das Beugungsmuster analysiert, das bei der Interferenz der Elektronen als Elektronenwellen entsteht. Elektronen mit diesen Energien besitzen eine kleine mittlere freie Weglänge von ca.  $\Lambda(E) = 1 - 2\text{\AA}$ , wodurch sie nur wenige Monolagen in die Filme eindringen.

Für diese Methode wird das Konzept des reziproken Raums verwendet. In dem zweidimensionalen Modell sind die reziproken Gittervektoren in Abhängigkeit zum reellen Gitter

definiert mit:

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

$$\vec{b}^* = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{n}}{\vec{b} \cdot (\vec{a} \times \vec{n})}.$$

Die Gitterpunkte sind durch die reziproken Gittervektoren  $\vec{G}$  gegeben, die durch die kristallografischen reziproken Gittervektoren  $\vec{a}^*$  und  $\vec{b}^*$  mit

$$\vec{G}_{hk} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* \quad (2.39)$$

beschrieben sind, wobei  $h, k \in (0, \pm 1, \pm 2, \dots)$  den MILLERSchen-Indizes entsprechen. Die reziproken Vektoren folgen aus den realen 3-dimensionalen Raumvektoren und den Normalenvektor. Nach der LAUE-Gleichung gilt für konstruktive Interferenz:

$$\vec{q} \cdot \vec{a}^* = 2\pi h \quad (2.40)$$

$$\vec{q} \cdot \vec{b}^* = 2\pi k \quad (2.41)$$

Dabei ist  $\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_j$  der Streuvektor und als Differenz zwischen den Wellenvektoren der einfallenden  $\vec{k}_i$  und der reflektierenden Welle  $\vec{k}_j$  gegeben.

Aufgrund der Oberflächensensitivität, kann das Gitter rein zweidimensional betrachtet werden. Es entfällt im Vergleich zu einem dreidimensionalen Gitter die Interferenzbedingungen in der dritten Dimension, senkrecht zur Oberfläche. Die Streuzentren in Richtung des Vakuums liegen so unendlich weit voneinander entfernt, wodurch die Beugungsreflexe unendlich nah zusammen rücken und sogenannte Beugungsstangen bilden.

Zur Veranschaulichung der LAUE-Bedingung wird die EWALD-Kugel verwendet. Dazu wird die Annahme betätigt, dass die Stöße der Elektronen elastisch stattfinden und daher die Beträge der Wellenvektoren  $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_j|$  gleich sind. Der Radius der Kugel entspricht dabei diesem Betrag. Die LAUE-Bedingungen können nur erfüllt werden, wenn die EWALD-Kugel die Beugungsstangen schneidet. Der beschriebene Zusammenhang ist in Abb. 2.9 dargestellt.

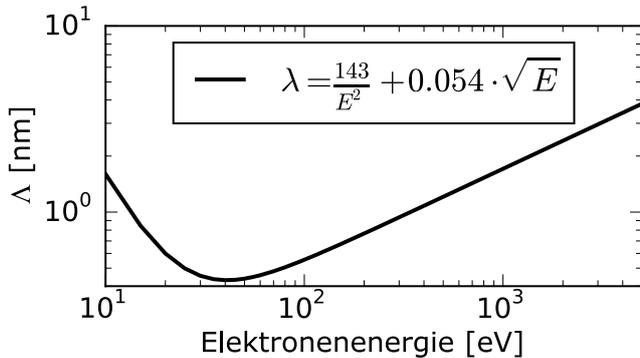


Abbildung 2.8: Darstellung der Universalen Kurve für die inelastische mittlere freie Weglänge von Elektronen in Festkörpern in Abhängigkeit von der Energie der Elektronen. Entnommen aus [27].

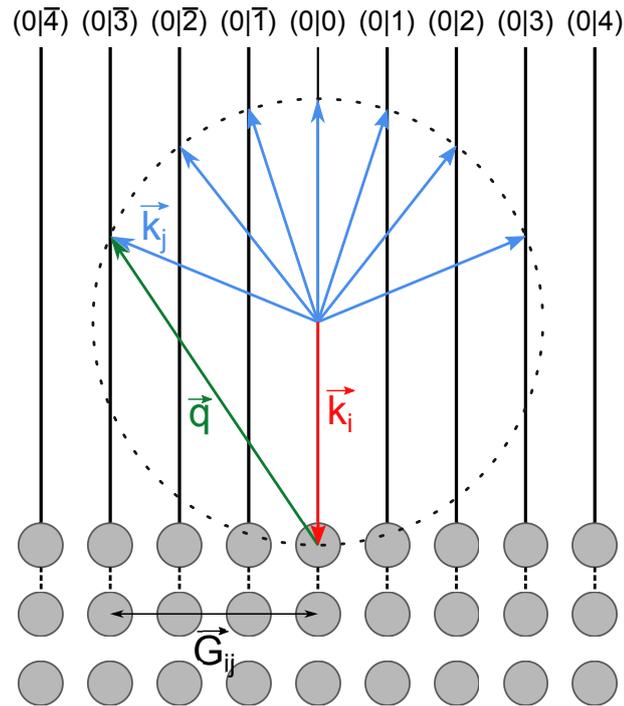


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der 2D-Konstruktion der EWALD-Kugel im reziproken Raum. Der Streuvektor  $\vec{q}$  ergibt sich aus der Differenz des einfallenden Wellenvektor  $\vec{k}_i$  und des Wellenvektor der reflektierten Welle  $\vec{k}_j$ . Der Rand der Ewaldkugel ergibt sich aus allen möglichen Richtungen des gestreuten Wellenvektor, ihr Radius aus dem Betrag des Vektors  $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_j|$ . Dort, wo der Wellenvektor  $\vec{k}_j$  Beugungsgittern schneidet, befinden sich im LEED Beugungsreflexe, die mit  $G_{i,j}$  übereinstimmen. Graphik angelehnt an [28].

## 2.7 XPS - X-Ray Photoelectron Spectroscopy

### 2.7.1 Theoretischer Hintergrund

XPS wird zur Untersuchung der elektronischen Struktur der besetzten Zustände der Oberfläche eingesetzt. In dieser Arbeit wird die Methode genutzt um die Stöchiometrie der hergestellten Filme zu bestimmen und um auf die Oxidationszustände von Nickel und Eisen zu schließen. Der Grundeffekt dieser Messmethode ist der von Einstein beschriebene photoelektrische Effekt.

Elektronen mit der Bindungsenergie  $E_B$  absorbieren Photonen mit der Energie  $E_{Ph} = \hbar\omega$  und werden mit der kinetischen Energie

$$E_{kin} = \hbar\omega - E_B - \Phi_S \quad (2.42)$$

herausgelöst, wenn die Energie des Photons  $E_{Ph}$  höher als die Bindungsenergie  $E_B$  und die Austrittsarbeit  $\Phi_S$  des Materials ist. Die Austrittsarbeit lässt sich aus der Differenz der Fermi-Energie  $E_F$  und dem Energieniveau des Orbitals, aus dem das Elektron herausgelöst wurde, bestimmen. Der Analysator besitzt ebenfalls eine Austrittsarbeit  $\Phi_A$ , sodass eine korrigierte kinetische Energie  $E'_{kin}$  mit

$$E'_{kin} = \hbar\omega - E_B - \Phi_A \quad (2.43)$$

gemessen wird. In Abb. 2.10 ist der in Gl. (2.42) und (2.43) beschriebene Zusammenhang dargestellt.

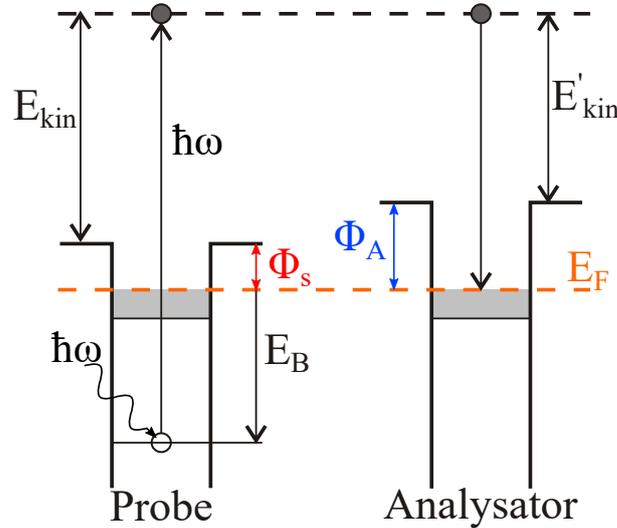


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der Energieniveaus. Ein Elektron mit der Bindungsenergie  $E_B$  wird von einem Photon der Energie  $E_{Ph} = \hbar\omega$  herausgelöst und hat danach die Energie  $E_{kin}$ , welche der Differenz zwischen  $E_{Ph}$ , der Austrittsarbeit  $\phi_S$  und  $E_B$  entspricht. Das Elektron wird von einem Analysator mit der Austrittsarbeit  $\phi_A$  aufgenommen. Abgewandelt entnommen aus [28].

Die Eindringtiefe der Röntgenphotonen liegt für Festkörper bei  $1 - 10\mu\text{m}$  und ist somit deutlich größer als die freie Weglänge der Elektronen  $\Lambda_{El}$  (vgl. Abb. 2.8). Diese beträgt ca.  $\Lambda(E) = 10\text{\AA}$  besitzen. Daher können nur Elektronen aus der obersten Schicht des Films mit XPS untersucht werden. Durch inelastische Stöße verlieren die Elektronen Energie und werden so von dem Analysator höheren Bindungsenergien zugeordnet. Dieser Effekt führt zu einem Hintergrundsignal, welches abgezogen werden muss. Für die Analysen in dieser Arbeit wurde ein Shirley-Untergrund [29] berechnet und abgezogen.

### 2.7.2 Quantitative Auswertung der Spektren

Die Intensität  $I_A$  eines Elements  $A$  kann durch

$$I_A = \frac{A_A^j}{\sigma_A^j(\hbar\omega) \cdot \Lambda(E) \cdot K(E) \cdot J} \quad (2.44)$$

berechnet werden. Dabei ist  $A_A^j$  die Fläche unter den Untergrund korrigierten Peaks des Orbitals  $j$ ,  $\sigma_A^j(\hbar\omega)$  steht für die Wirkungsquerschnitte bei der Photonenenergie  $\hbar\omega$ ,  $\Lambda(E)$  beschreibt die mittlere freie Weglänge der Elektronen bei der Energie  $E$ ,  $J$  ist der Photonenfluss und unter  $K(E)$  sind alle geometrischen oder maschinellen Faktoren zusammengefasst, welche ebenfalls von der kinetischen Energie  $E_{kin}$  der Elektronen abhängen. Zur Bestimmung des Nickelanteils wird das Verhältnis der Nickelatome im Vergleich zu der Gesamtanzahl der Kationen bestimmt, dafür wird das Verhältnis  $\frac{\text{Ni}}{\text{Ni} + \text{Fe}}$  berechnet. Mit

Gl. (2.44) folgt:

$$\frac{I_{Ni}}{I_{Fe} + I_{Ni}} = \frac{A_{Ni}^j / (\sigma_{Ni}^j(h\nu) \cdot \Lambda(E) \cdot K(E))}{A_{Ni}^j / (\sigma_{Ni}^j(h\nu) \cdot \Lambda(E) \cdot K(E)) + A_{Fe}^j / (\sigma_{Fe}^j(h\nu) \cdot \Lambda(E) \cdot K(E))}. \quad (2.45)$$

Bei der Betrachtung von zwei Orbitalen, die energetisch nach aneinander liegen, sind die mittleren freien Weglängen  $\Lambda(E)$  und instrumentellen Faktoren  $K(E)$  sehr ähnlich. Daher können diese Faktoren aus der Gleichung 2.45 gekürzt werden und man erhält so die vereinfachte Gleichung:

$$\frac{I_{Ni}}{I_{Ni} + I_{Fe}} = \frac{A_{Ni}^j / \sigma_{Ni}^j(h\nu)}{A_{Ni}^j / \sigma_{Ni}^j(h\nu) + A_{Fe}^j / \sigma_{Fe}^j(h\nu)} = \frac{A_{Ni}^j}{A_{Ni}^j + \frac{\sigma_{Ni}^j}{\sigma_{Fe}^j} \cdot A_{Fe}^j} \quad (2.46)$$

Zur Bestimmung des Nickelanteils benötigt man nur noch die Flächen  $A_{Ni}^j$  und  $A_{Fe}^j$ , sowie die photoelektrischen Wirkungsquerschnitte, welche den Berechnungen von SCOFIELD entnommen werden [30]. Um die Flächen zu bestimmen, werden die einzelnen XP-Spektren können durch GAUSS- oder LORENTZkurven angepasst.

### 2.7.3 Deutung der Spektren

XP-Spektren enthalten viele Informationen über die elektronische Struktur der besetzten Zustände. Freigesetzte Elektronen können neben dem in Gleichung (2.43) berechneten Effekt auch durch die AUGER-Elektronen erzeugt werden. Beim AUGER-Effekt werden Löcher in der Elektronenstruktur durch Elektronen aus höheren Energieniveaus gefüllt. Die dadurch freigesetzte Energie wird auf ein leichtgebundenes Elektron übertragen und dieses mit der resultierenden kinetischen Energie freigesetzt. Da die Energien der einzelnen Niveaus charakteristisch sind, ist auch die Energie des freigesetzten Elektrons charakteristisch für das Element, aus welchem es stammt. Es ergibt sich:

$$E_{\alpha\beta\gamma}^{kin} = E_{\alpha} - E_{\beta} - E_{\gamma} - \phi_H. \quad (2.47)$$

Dabei sind  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  die beteiligten Schalen aus denen Elektronen an dem Prozess teilnehmen.  $E_{\alpha}$ ,  $E_{\beta}$  und  $E_{\gamma}$  sind die Energieniveaus der jeweiligen Schalen und  $\phi_H$  die Austrittsarbeit. Häufig stammen die beiden sekundären Elektronen aus der selben Schale, wodurch  $\beta = \gamma$  gilt. AUGER-Elektronen werden nach den Schalen benannt, dessen Elektronen am Prozess teilgenommen haben, z.B.  $KL_1L_{2,3}$  deutet auf ein fehlendes Elektron in der  $K$ -Schale, das mit einem Elektron aus  $L_1$  aufgefüllt wird. Die dabei freigesetzte Energie wird zur Auslösung des AUGER-Elektrons aus der  $L_{1,2}$ -Schale genutzt.

Durch die charakteristischen Energien und der Unabhängigkeit der kinetischen Energie von der eingehenden Strahlung (vgl. Gl. (2.47)) liegen die AUGER-Spektren für verschiedene Strahlungsquellen bei den gleichen kinetischen Energien. Dies hat zur Folge, dass bei der Auftragung gegen die Bindungsenergie, die AUGER-Spektren bei unterschiedlichen Photonenenergien nicht bei den gleichen Energien liegen.

Isolierende Materialien, wie das gebrauchte Substrat MgO, werden häufig während der XPS-Messung durch Verluste von Elektronen aufgeladen. Dadurch ändern sich die Bindungsenergien einzelner Orbitale. Um den Wert dieser Aufladung zu bestimmen kann

ein Peak mit der Position in der Literatur verglichen werden. In Ferritproben eignet sich hierfür der O1s-Peak besonders [31], der bei  $E_{O1s} = 530 \pm 0.1$  eV liegt und in der Regel nicht von anderen Signalen überlagert wird. In dem gebrauchten Messprogramm ist es möglich diese Verschiebung heraus zurechnen, in dem die Spektren so verschoben werden, dass der O1s Peak auf den Literaturwert trifft.

Weitere Effekte die in XP-Spektren auftreten können, können [28, 32, 33] entnommen werden.

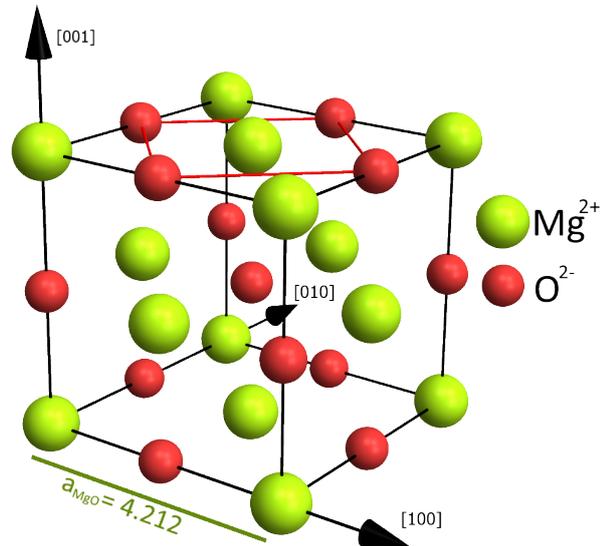
### 3 Materialsysteme

In diesem Kapitel sollen die in dieser Bachelorarbeit behandelten Materialien beschrieben werden. Für alle Proben wurde Magnesiumoxid als Substrat verwendet. Darauf wurde die zu untersuchenden Schichten aufgedampft. Im Rahmen dieser Arbeit sind dies  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_2$ -Schichten mit  $0 \leq x < 1$ .

#### 3.1 Magnesiumoxid

Das Salz Magnesiumoxid besteht aus Sauerstoff- ( $\text{O}^{2-}$ ) und Magnesiumionen ( $\text{Mg}^{2+}$ ) im Verhältnis 1:1. Es kristallisiert in der kubisch flächenzentrierten Struktur (fcc), der Natriumchlorid-Struktur und hat die Gitterkonstante  $a_{\text{MgO}} = 4.212 \text{ \AA}$  [34]. In dieser Arbeit werden die Substrate in der [001]-Oberflächenorientierung verwendet. Magnesiumoxid ist ein isolierendes und für sichtbares Licht transparentes Material. Es gilt als nicht magnetisch, zeigt jedoch  $d^0$  Ferromagnetismus [35]. In Abb. 3.1 ist die Gitterstruktur dargestellt.

Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Gitterstruktur von Magnesiumoxid. Die Gitterkonstante beträgt  $a_{\text{MgO}} = 4.212 \text{ \AA}$ . In rot ist die quadratische ( $1 \times 1$ ) Flächeneinheit dargestellt.



#### 3.2 Magnetit

Magnetit ist ein Eisenoxid, welches die Summenformel  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  besitzt und in der inversen Spinellstruktur kristallisiert. Dabei besteht der Eisenanteil zu einem Drittel aus  $\text{Fe}^{2+}$ - und zu zwei Dritteln aus  $\text{Fe}^{3+}$ -Kationen. Als Spinelle werden chemische Verbindungen der Art  $\text{AB}_2\text{X}_4$  bezeichnet, wobei  $A$  und  $B$  Metallkationen und  $X$  vorwiegend Sauerstoff darstellen. Bei inversen Spinellen sind die  $A$ -Kationen und die Hälfte der  $B$ -Kationen auf Oktaeder-Plätzen, die verbleibenden  $B$ -Kationen befinden sich auf Tetraeder-Plätzen. Es lässt sich die Struktur generell als  $B[\text{AB}]\text{X}_4$  darstellen, dabei werden die Kationen aufgrund ihrer Gitterplätze geordnet. Die chemische Zusammensetzung von Magnetit lautet  $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}]\text{O}_4$ . Die Gitterkonstante beträgt  $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 8.396 \text{ \AA}$  [34] und besitzt im Vergleich zu  $a_{\text{MgO}}$  eine Gitterfehlانpassung von 0,3%. Durch den Superaustausch zwischen den  $\text{Fe}^{3+}$ -Kationen auf den Tetraeder- und Oktaeder-Plätzen ergibt sich eine antiferromagnetische Kopplung. Aus dem Doppelaustausch folgt zwischen den  $\text{Fe}^{2+}$ - und

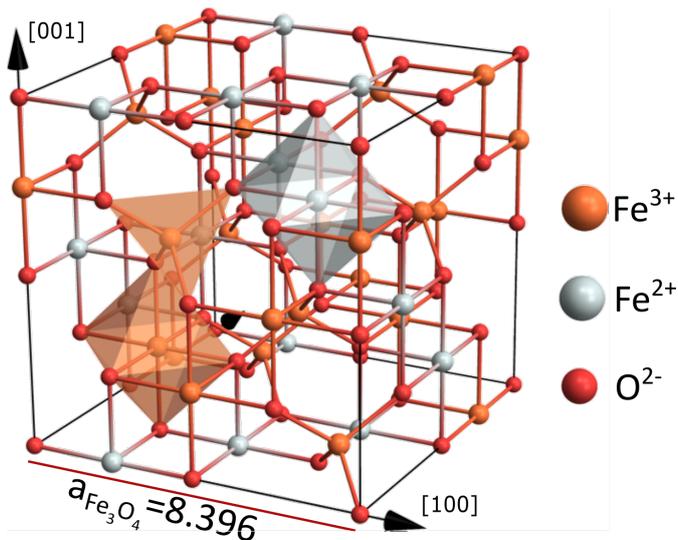


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Gitterstruktur von Magnetit. Die Gitterkonstante beträgt  $a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 8.396 \text{ \AA}$ . Die  $\text{Fe}^{2+}$ -,  $\text{Fe}^{3+}$ - und  $\text{O}^{2-}$ -Ionen bilden einen inversen Spinell. Neben den Ionen der Verbindung sind der Oktaeder-Platz der  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationen und jeweils der Oktaeder- und Tetraeder-Platz der  $\text{Fe}^{3+}$ -Kationen hervorgehoben.

$\text{Fe}^{3+}$ -Kationen auf den Oktaeder-Plätzen eine ferromagnetische Kopplung. Insgesamt ergibt sich so ein ferrimagnetisches Material. In Abb. 3.2 ist die Gitterstruktur dargestellt.

### 3.3 Nickelferrit

Nickelferrit (NFO) hat die gleiche Kristallstruktur wie Magnetit, hierbei sind die  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen durch  $\text{Ni}^{2+}$ -Kationen ersetzt. Es besitzt die Strukturformel  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Die Gitterkonstante beträgt  $a_{\text{NiFe}_2\text{O}_4} = 8.342 \text{ \AA}$  [36], somit ergibt sich im eine Gitterfehlانpassung von 1% im Bezug zu dem MgO-Substrat. Genauso wie Magnetit ist Nickelferrit ein ferrimagnetisches Material. In Abb. 3.3 ist die Gitterstruktur dargestellt.

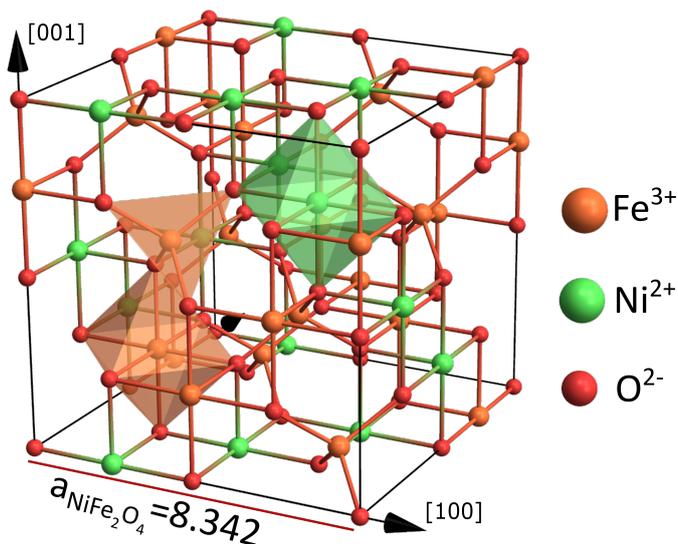


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Gitterstruktur von Nickelferrit. Die Gitterkonstante beträgt  $a_{\text{NiFe}_2\text{O}_4} = 8.342 \text{ \AA}$ . Die  $\text{Ni}^{2+}$ -,  $\text{Fe}^{3+}$ - und  $\text{O}^{2-}$ -Kationen bilden einen inversen Spinell. Neben den Ionen der Verbindung sind ein Oktaeder-Platz der  $\text{Ni}^{2+}$ -Kationen und jeweils einer der Oktaeder- und Tetraeder-Plätze der  $\text{Fe}^{3+}$ -Kationen hervorgehoben.

## 4 Experimentelle Grundlagen

In diesem Kapitel sollen die experimentellen Grundlagen genauer betrachtet werden. Die Proben wurden in der Ultrahochvakuum-Kammer (UHV-Kammer) hergestellt. Der erste Teil dieses Kapitels soll daher den Aufbau dieser Anlage gewidmet werden. Anschließend werden die verwendeten Messmethoden der Ferromagnetischen Resonanz (FMR) und der Vibrating Sample Magnetometrie (VSM) nach der theoretischen Betrachtung nun experimentell beschrieben.

### 4.1 Ultrahochvakuumkammer

Die Kammer ist schematisch in Abb. 4.1 dargestellt.

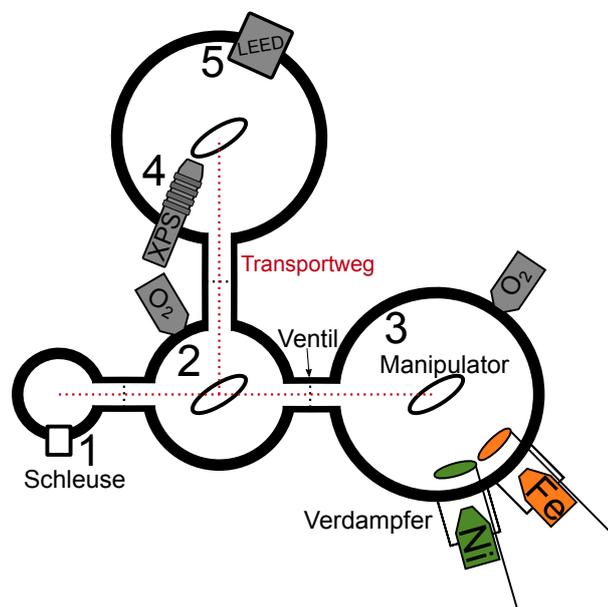


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Ultrahochvakuumkammer. Die Proben werden über die Schleuse (1) in die Kammer eingeführt bzw. aus dieser entnommen. Über Transferstäbe können die Probe zwischen den Kammern transportiert werden. Die UHV-Kammer beinhaltet zwei Präparationskammern, in denen Schichten hergestellt werden können. Die kleinere der beiden Kammern (2) dient als Schnittstelle zwischen der großen Präparationskammer (3) und der Analyse- und Messkammer und wird zur Reinigung der Substrate verwendet. In der großen Präparationskammer werden die Schichten hergestellt. In der Analyse- und Messkammer befindet sich neben einem Röntgenspektrometer (4) zusätzlich ein LEED-Aufbau. Entnommen und abgewandelt aus [37].

Die Herstellung der Proben und die in-situ Untersuchungen benötigen ein Ultrahochvakuum (UHV) im Bereich von  $10^{-7}$  bis  $10^{-12}$  mbar, um Verunreinigungen der Probe zu verhindern. Zusätzlich wird für die beiden Messmethoden (XPS und LEED) ebenfalls UHV benötigt, um die Detektion der Photoelektronen und reflektierten Elektronen zu gewährleisten. Das System besteht aus 4 Kammern, die durch Ventile von einander getrennt sind. Alle Kammern werden durch eine Drehschiebepumpe auf einen Vordruck von ca.  $10^{-3}$  mbar gepumpt. Die Turbomolekularpumpen in den einzelnen Kammern benötigen

zudem diesen Startdruck, um in den Kammern selbst einen Druck von bis zu  $10^{-9}$  mbar zu erlangen. In der XPS- und der Präparations-Kammer sind zusätzlich Ionengetter Pumpen eingebaut um einen Druck von bis zu  $10^{-10}$  mbar zu erreichen.

Mit einem System aus Transferstäben können die Proben im Inneren der Kammer bewegt werden. Dazu dient die kleine Präparationskammer als Schnittstelle, um die Proben von und in die Analysekommer zu befördern. Diese Stäbe sind magnetisch gelagert.

In der kleinen und der großen Präparationskammer befindet sich ein Manipulator mit Probenhalterung, mit dem die Proben aufgeheizt werden können. Dazu ist knapp hinter der Probe ein Filament verbaut, zusätzlich kann eine Hochspannung angelegt werden. In beiden Kammern können über Feindosierventile der Sauerstoffpartialdruck kontrolliert werden. In der großen Präparationskammer sind zudem Eisen- und Nickelverdampfer eingebaut, die verwendet werden um die Schichten herzustellen.

## 4.2 Probenpräparation

Die Herstellung der Proben geschieht in mehreren Schritten. Zuerst muss das Substrat gereinigt werden, dazu wird in der kleinen Präparationskammer der Probenhalter mit dem Substrat für eine Stunde bei  $T = 400^\circ\text{C}$  geheizt. Zeitgleich herrscht ein Sauerstoffpartialdruck von  $P_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-4}$  mbar, um mögliche Sauerstofffehlstellen zu verhindern und die Desorption von Verunreinigung wie z.B. Kohlenstoff zu erleichtern. Nach der Reinigung wird mittels XPS- und LEED-Messungen die chemische Reinheit und die Struktur der Oberfläche kontrolliert.

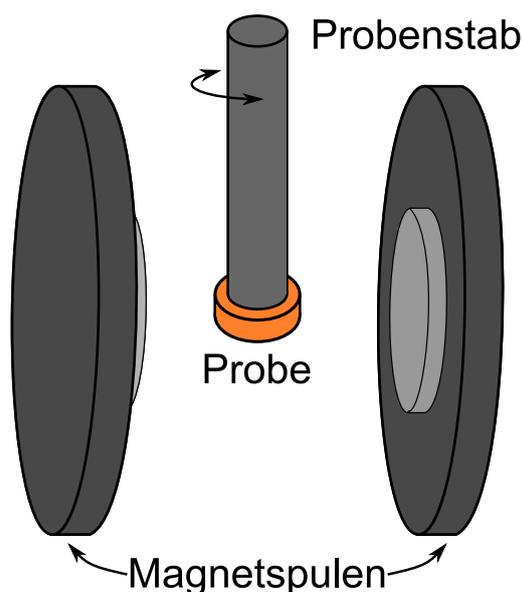
Nachdem die Reinigung des Substrates durch die beiden Messungen bestätigt wurde, werden die  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ -Schichten mit  $0 \leq x < 1$  aufgetragen. Hierfür wird das Molekularstrahlepitaxie-Verfahren (en: molecular beam epitaxy, kurz: MBE) verwendet. Über zwei Verdampfer werden die Schichten in der Präparationskammer (siehe Abb. 4.1) aufgedampft. In den Verdampfern ist eine Patrone aus den jeweiligen Materialien eingesetzt, welche mechanisch weiter in den Verdampfer rein oder raus gedreht werden kann. Um die Spitze der Patrone herum liegt ein Wolframfilament, welches durch das Anlegen einer Spannung diese erhitzt. Bei genügend hoher Temperatur gehen die Metallatome in die Gasphase über und treten aus dem Verdampfer aus. Während des Herstellungsprozesses wird das Substrat auf  $250^\circ\text{C}$  geheizt und ein Sauerstoffpartialdruck von  $P_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-6}$  mbar aufrecht gehalten. Diese Werte wurden in [38] und [39] als die optimalen Parameter der Herstellung angegeben und für diese Arbeit übernommen.

## 4.3 Ferromagnetische Resonanz

Die Messung zur ferromagnetischen Resonanz wurden an einer herkömmlichen ESR-Messapparatur durchgeführt. Eine Skizze des Aufbaus ist in 4.2 dargestellt.

Die Probe wird an einem Glasstab befestigt und in einem Hohlraumresonator eingeführt. Über einen Goniometerkopf mit einer angebrachten Winkelskala kann die Probe um die Probennormale gedreht werden. Die Probe ist zwischen zwei wassergekühlten Elektromagneten so platziert, dass sie sich genau in der Mitte beider befindet und die Probenoberfläche parallel zur Ausrichtung des Magnetfeldes verläuft. Die Magneten werden über

Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der gebrauchten Messapparatur. Zwischen zwei Magnetspulen wird die zu untersuchende Probe an einem Probenstab aus Glas platziert.



einen Computer angesteuert und können Felder von bis zu  $B_{MAX} = 6000$  G erreichen. Der Resonator ist an eine Mikrowellenbrücke angeschlossen, welche aus einer Mikrowellenquelle, einem Referenzarm und einem Mikrowellendetektor besteht. Aus der Mikrowellenquelle wird ein Teil der Strahlung über den Referenzarm zum Detektor geleitet. Ein anderer Teil, der durch einen Abschwächer (maximal 60 dB) geführt wird, wird über einen Zirkulator zum Resonator und anschließend ebenfalls zum Detektor geleitet. Das Signal das direkt zum Detektor geleitet wurde dient hierbei zur Einstellung des Arbeitspunktes.

Zusätzlich ist zur exakten Einstellung der Frequenz ein Oszilloskop angeschlossen. Bei passender Frequenz bildet sich im Resonator eine Schwingungsmode, die für jeden Winkel neu eingestellt werden muss. Durch die Änderungen des Magnetfeldes ändert sich auch die Resonanzfrequenz der Probe, sodass ein Teil der Strahlung absorbiert wird. Die reflektierte Strahlung trifft auf den Detektor, der ein Signal ausgibt, dass durch einen Lock-In-Verstärker verstärkt wird.

Es ist möglich über die Software Messwerte über mehrere Messungen zu mitteln. Diese Einstellung wurde aus Zeitgründen nicht verwendet, da zur Untersuchung der magnetischen Anisotropie für viele Winkel eine einzelne Messung durchgeführt werden muss. Dabei muss die Apparatur per Hand verstellt werden und anschließend die neu kalibriert werden um ein bestmögliches Signal zu garantieren. Zudem ist das untersuchte Signal stark genug, sodass eine Mittelung über mehrere Messungen nicht nötig ist.

#### 4.4 Vibrating Sample Magnetometer

Neben den Untersuchungen mittels FMR, werden Messungen an einem Vibrationsmagnetometer (VSM) durchgeführt. Das gebrauchte VSM ist ein Gerät des Typs 7407 von der Firma LakeShore. Es besteht aus zwei Elektromagneten, zwei Messspulen und einem Head-Drive, mit Probenhalter und Rotationseinheit. In Abb. 4.3 ist der Aufbau schematisch dargestellt.

Die Probe wird an einem Quarzstab festgeklebt und über den Head-drive in Schwingung

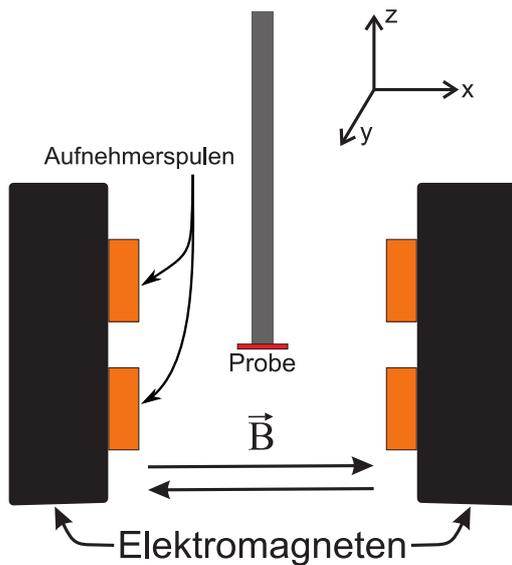


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der gebrauchten Messapparatur. Zwischen zwei Magnetspulen wird die zu untersuchende Probe an einem Probenstab platziert. Die Magnetisierung der Probe wird über die Aufnehmerspulen (orange) detektiert. Entnommen und abgewandelt aus [40].

gebracht. Es gibt zwei verschiedene Stäbe mit denen in-plane oder out-of-plane Messungen möglich sind. Bei einer in-plane Messung wird die Probe parallel zu dem äußeren Magnetfeld platziert, während bei out-of-plane Messungen die Probe senkrecht zum Feld angeordnet wird. Im Zuge dieser Arbeit wurden lediglich in-plane Messungen durchgeführt. Der Stab schwingt dabei in  $z$ -Richtung, also senkrecht zum magnetischen Feld der Elektromagneten. Durch dieses wird die Probe magnetisiert. Der Abstand der Spulen kann dabei so eingestellt werden, dass ein maximales Feld von  $B_{max} = 2.62$  T möglich ist. Die Schwingungen der magnetisierten Probe resultieren in einer Änderung des magnetischen Flusses, welche nach Gl. 2.31 durch Induktion einen Strom in den Aufnehmerspulen verursachen der aufgezeichnet wird. Dabei wird das äußere Feld variiert und anschließend die Magnetisierung gegen die Feldstärke aufgetragen. Eine solche Hysterekurve kann beispielhaft in 5.17 betrachtet werden.

Der Head-Drive beinhaltet zudem eine Rotationseinheit, die elektronisch von der Messsoftware auf einen Winkel von  $\theta = -10^\circ - 730^\circ$  eingestellt werden kann. Dabei liefert die Software eine Winkelauflösung von weniger als einem Grad.

Der Aufbau erlaubt den Einsatz eines Kryostats um Messungen bei tiefen Temperaturen durchzuführen. Für diese Arbeit werden lediglich Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt, daher soll dies nicht weiter beschrieben werden.

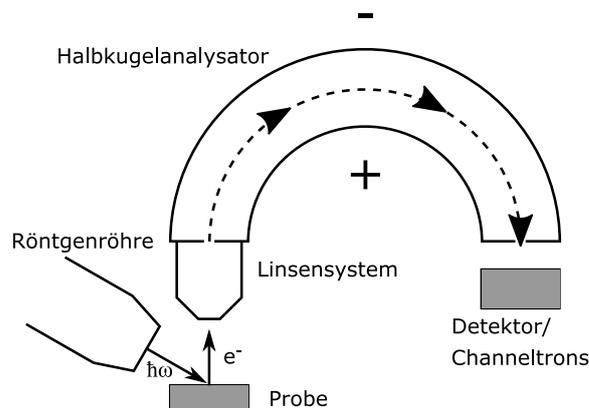
## 4.5 XPS-Anlage

Die verwendete XPS-Messanlage stammt von der Firma Specs und befindet sich gemeinsam mit der LEED-Messanlage in der Analysechamber der UHV-Anlage (vgl. Abb. 4.1). Die Anlage besteht aus vier Teilen, der Röntgenquelle, einem Halbkugelanalysator, einem Linsensystem und Channeltrons. Als Quelle der Röntgenstrahlen kann zwischen zwei Materialien unterschieden werden. Die Aluminium-Quelle liefert mit der  $K_{\alpha,1/2}$ -Linie eine Energie von 1486,6 eV, die aus Magnesium liefert eine Energie von 1253,6 eV. Neben der  $K_{\alpha,1/2}$ -Linie ist die nächst intensive Linie die  $K_{\alpha,3}$ -Linie, die um 9,8 eV von der Hauptlinie verschoben ist und eine Intensität von 6,4% im Vergleich zu dieser besitzt. In dieser

Arbeit werden primär diese beiden Linien beachtet. Die  $K_{\alpha,4}$  mit einer Verschiebung von 11,8 eV und einer Intensität von 3,2% wird nur vereinzelt verwendet.

Die Photonen werden in den Quellen erzeugt und auf die Probe gelenkt. Die durch den Photoelektrischen Effekt freigesetzten Elektronen gelangen über ein Linsensystem und ein variables elektrisches Feld in den Analysator. Das elektrische Feld dient dazu die Elektronen so abzubremesen oder zu beschleunigen, dass alle eine feste kinetische Energie besitzen. Dadurch kann eine konstante Energieauflösung für die Elektronen erreicht werden. Nach Durchlaufen des Halbkugelanalysators erreichen die Elektronen eine Reihe an Channeltrons, die energieaufgelöst die Zählraten bestimmen. In Abbildung 4.4 ist der schematische Aufbau der XPS-Messanlage dargestellt.

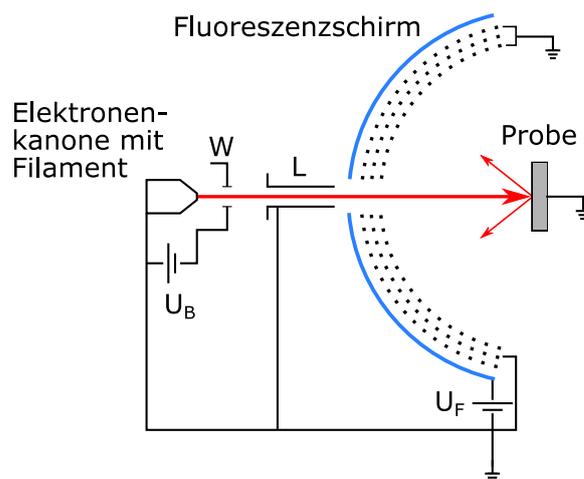
Abbildung 4.4: Schematischer Aufbau der XPS-Messanlage. Röntgenphotonen werden aus der Röntgenröhre emittiert und treffen auf die Probe. Die herausgelösten Photoelektronen werden über ein System aus Linsen und einem variablem Feld in einen Halbkugelanalysator geleitet. Am Ende des Analysators treffen die Photoelektronen auf eine Reihe an Channeltrons und werden detektiert. Entnommen und abgewandelt aus [28].



## 4.6 LEED-Anlage

Das LEED-System ist von der Firma Specs und ist neben der XPS-Anlage in der Analysekammer der UHV-Anlage verbaut (vgl. Abb. 4.1).

Abbildung 4.5: Schematische Darstellung des LEED-Systems. Aus einem Filament werden Elektronen emittiert und in einem WEHNELT-Zylinder  $W$  mit der Spannung  $U_B$  beschleunigt. Der kollimierte Elektronenstrahl wird durch ein Linsensystem  $A$  fokussiert und auf die Probe geleitet. An der Oberfläche dieser werden die Elektronen gebeugt und nach dem Durchlaufen der 3-Gitter-LEED-Optik auf einem Fluoreszenzschirm abgebildet. Das resultierende Bild wird mit einer Kamera hinter der Elektronenkanone aufgenommen. Entnommen und abgewandelt aus [28].



Der Aufbau des LEED-Systems ist schematisch in Abb. 4.5 dargestellt. Die Elektronen werden durch ein Filament in einer Elektronenkanone erzeugt und über eine einstellbare

Spannung  $U_B$  zwischen Filament und Wehnelt-Zylinder auf bis zu 1000 eV beschleunigt. Der aus dem Wehneltzylinder austretende Elektronenstrahl Strahl wird durch ein Linsensystem auf die Probe fokussiert. Die Elektronen die an der Oberfläche der Probe gebeugt werden, passieren eine 3-Gitter-LEED-Optik bevor sie auf einem Leuchtschirm detektiert werden. Die beiden äußeren Gitter sind auf das Erdpotential gelegt und dienen dazu den Bereich zwischen der Probe und dem Gitter möglichst feldfrei zu halten. Dabei dient das dritte Gitter zur Abschirmung der Hochspannung des Fluoreszenzschirms. Das mittlere Gitter ist auf ein Potential gelegt, das knapp unter dem des Filaments liegt um inelastisch gestoßene Elektronen herauszufiltern. An den Fluoreszenzschirm kann eine Spannung von bis zu 7,5 kV angelegt werden um die Elektronen nach dem Passieren der Gitter wieder zu beschleunigen. Bei den Messungen dieser Arbeit wird eine Spannung von 6 kV verwendet. Eine Kamera hinter der Elektronenkanone ist dazu in der Lage das Beugungsmuster aufzuzeichnen, welches in dieser Arbeit in Abhängigkeit der Elektronenenergie in 1 eV-Schritten erzeugt wird.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel sollen die Messergebnisse vorgestellt und ausgewertet werden. Dazu soll als erstes die Herstellung der  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ -Schichten auf MgO beschrieben werden. Anschließend werden diese qualitativ ausgewertet, mithilfe von XPS-Messungen wird die chemische Zusammensetzung und die Oxidationszustände der Kationen betrachtet. Im Anschluss wird die Struktur der Oberfläche mit LEED-Bilder untersucht und die Schichtdicke mithilfe von XRR-Messungen ermittelt. Darauf soll der Einfluss des Nickel-Anteils auf die magnetische Anisotropie untersucht werden. Dazu werden zuerst die Messungen mit FMR und VSM ausgewertet und anschließend miteinander verglichen.

### 5.1 Probenherstellung

In diesem Abschnitt wird die Probenherstellung qualitativ beschrieben. Dies wird mit Hilfe von LEED-Bilder und XPS-Messungen getan. Dabei soll das Wachstum der Schichten genauer betrachtet werden. Es werden zudem beispielhaft LEED-Bilder und XP-Spektren verschiedener Proben dargestellt und beschrieben.

#### 5.1.1 Substratpräparation

In Kapitel 4.2 wird die Reinigung der Substrate beschrieben. In Abbildung 5.1 sind das LEED-Bild und XP-Spektrum eines gereinigten Substrats der Probe mit  $x = 0,24$  dargestellt. Im LEED-Bild sind scharfe Reflexe erkennbar, was auf eine kristalline Oberfläche mit wenigen Defekten hindeutet. Zudem ist die quadratische ( $1 \times 1$ )-Oberflächenstruktur zu erkennen, welche in rot dargestellt ist. In dem dazu gehörigen XP-Spektrum sind die Signale von Sauerstoff (O 1s) und von Magnesium (Ni 1s, Ni 2s & Ni 2p) gekennzeichnet. Zusätzlich sind die AUGER-Peaks O KLL und Mg KLL sichtbar. Die Abwesenheit des C 1s Peaks, welcher bei  $E_B = 283.80$  eV [41] auftritt, deutet darauf hin, dass keine Adsorbate auf der Oberfläche vorhanden sind.

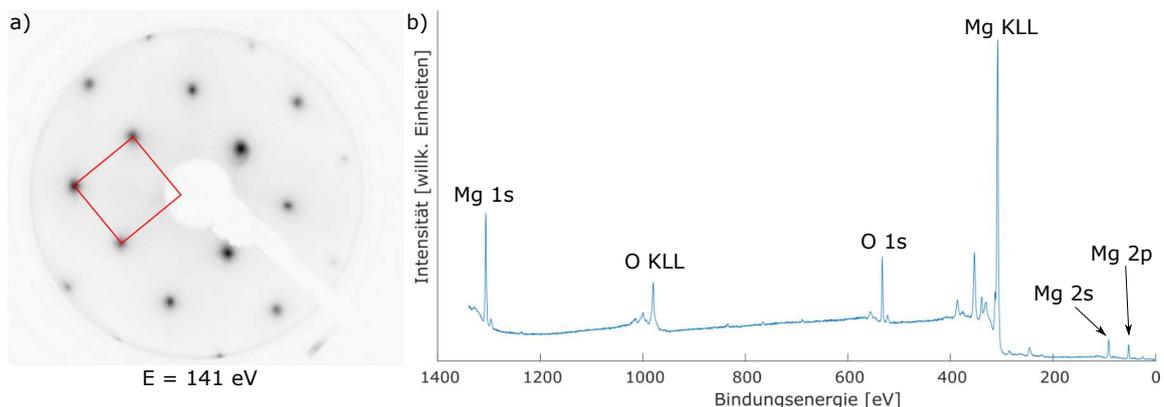


Abbildung 5.1: a) LEED-Bild bei  $E = 141$  eV des gereinigten MgO-Substrates. Zusätzlich ist die quadratische ( $1 \times 1$ )-Oberflächenstruktur in rot eingezeichnet. b) Beispiel eines XP-Spektrums des verwendeten Substrats. Zu erkennen sind die Peaks der Magnesium- und Sauerstoff-Signale, sowie die AUGER-Peaks von Mg und O.

### 5.1.2 $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ -Wachstum

Nach der Reinigung werden die zu untersuchenden Schichten aufgetragen. Die Herstellung wird dabei in Kapitel 4.2 beschrieben. Bei der Herstellung der Proben wurde angestrebt möglichst konstante Dicken  $d$  zu erhalten.

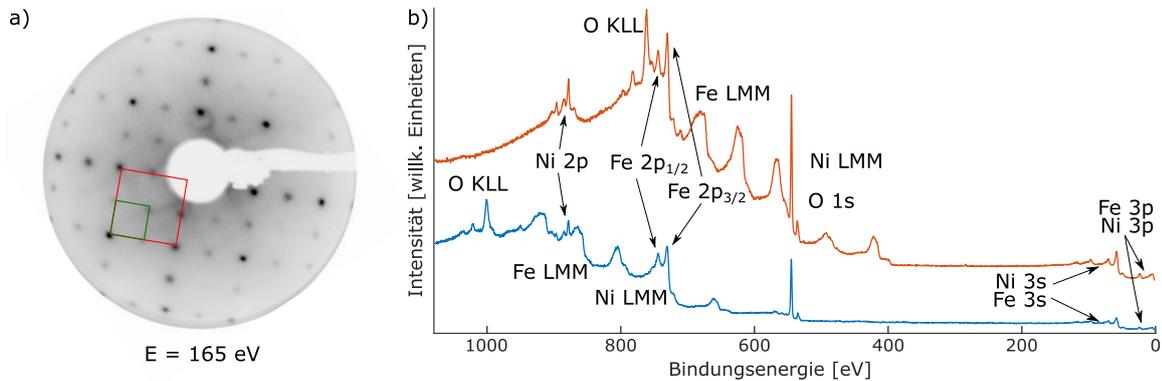


Abbildung 5.2: a) LEED-Bild bei  $E = 165$  eV der Probe mit einem Nickel-Gehalt von  $x = 0,82$ . In grün ist die quadratische  $(1 \times 1)$ -Oberflächenstruktur dargestellt. Zusätzlich ist in rot die quadratische  $(1 \times 1)$ -Struktur des Substrats eingezeichnet. b) Ausschnitt des XP-Spektrums der Schicht. In blau ist das Spektrum dargestellt, das mit einer Aluminium-Quelle gemessen wurde. In rot ist das Spektrum, das mit einer Magnesium-Quelle gemessen wurde dargestellt. Zusehen sind die Peaks von Sauerstoff (O 1s), von Eisen (Fe 2p, Fe 3s, Fe 3p) und von Nickel (Ni 2p, Ni 3s, Ni 3p). Zusätzlich sind die Augerpeaks von Sauerstoff (O KLL), Eisen (Fe LMM) und Nickel (Ni LMM) sichtbar. Im mit Aluminium gemessenen Spektrum (blau) wird das Ni 2p Signal durch die FE LMM AUGER-Peaks überlagert. Bei der Messung mit der Magnesium-Quelle (rot) wird das Fe 2p Signal durch die O KLL Peaks überlagert.

In Abbildung 5.2 sind ein LEED-Bild und zwei XP-Spektrum für die Probe mit einem Nickelgehalt von  $x = 0,82$  und einer Dicke  $d = 24,4$  nm, dargestellt. Neben der verwendeten Aluminium-Quelle (blau) ist hier außerdem ein XP-Spektrum mit einer Magnesium-Quelle (rot) aufgezeichnet. Da die Ni 2p Peaks sich im Bereich von  $840 - 880$  eV befinden [41], werden die Signale in einer XPS-Messung mit einer Aluminium-Quelle von den Eisen AUGER-Peaks Fe LMM überdeckt. Bei der Messung mit der Magnesium-Quelle liegen die Fe LMM Peaks bei einer geringeren Bindungsenergie, daher wird zu der Analyse der Ni 2p Signale das Spektrum der Messung mit der Magnesium-Quelle verwendet. Das Fe 2p Signal wird bei der Messung mit der Magnesium-Quelle durch den Nickel AUGER-Peaks Ni LMM überlagert. Im Vergleich zu den kinetischen Energien der herausgelöst Elektronen, sind die AUGER-Peaks nicht von der Eingangsenergie abhängig. Bei der Auftragung gegen die Bindungsenergie liegen die AUGER-Signale bei unterschiedlichen Bindungsenergien. Im XP-Spektrum können neben den Signalen von Sauerstoff (O 1s) und Eisen (Fe 2p, Fe 3s, Fe 3p), die Nickel-Signale (Ni 2p, Ni 3s, Ni 3p) betrachtet werden. Zusätzlich fallen die AUGER-Peaks von Sauerstoff (O KLL), Eisen (Fe LMM) und Nickel (Ni LMM) auf. In der Abb. 5.2 (a) wurde die quadratische  $(1 \times 1)$ -Oberflächenstruktur (grün) hervorgehoben. Zusätzlich kann die quadratische  $(1 \times 1)$ -Struktur der Einheitszelle des MgO Substrats (rot) erkannt werden.

Im folgenden Kapitel sollen die einzelnen  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ -Proben auf ihren Nickelgehalt hin untersucht werden.

Insgesamt wurden im Laufe dieser Arbeit sieben Proben  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  mit unterschiedlichen Werten für  $x$  im Bereich  $0 \leq x \leq 1$  hergestellt. Ziel war es die Dicke bestmöglich konstant zu halten, um lediglich eine Veränderung an  $x$  zu untersuchen. Die einzelnen Proben und die in den folgenden Kapiteln bestimmten Werte sind in Tabelle 5.1 dargestellt.

Probenname	Ni/(Ni+Fe) [%]	Anteil $x$	$d$ [nm]	$A$ [nm <sup>2</sup> ]
FeOMgO_171006	$0,00 \pm 8$	0,00	35,6	40,2
NFOMgO_180201	$3,01 \pm 8$	0,09	24,1	100
NFOMgO_171024	$7,91 \pm 8$	0,24	37,8	10,23
NFOMgO_180418	$12,57 \pm 8$	0,37	24*	100
NFOMgO_171109	$17,23 \pm 8$	0,52	37,7	9,57
NFOMgO_171206	$25,37 \pm 8$	0,76	37,7	100
NFOMgO_180315	$27,49 \pm 8$	0,82	24,4	100

Tabelle 5.1: Übersicht über die hergestellten Proben und deren gemessenen Werte. Aufgelistet sind die berechneten Nickelgehalte (Ni/(Ni+Fe)), die Aufladung der Probe bei der XPS-Messung, die Dicke  $d$ , die Fläche  $A$  und das Volumen  $V$  der Proben.

\*Die Dicke der letzten Probe ist lediglich eine Annahme, da diese nicht mit XRR vermessen wurde (vgl. Abschnitt 5.4).

## 5.2 XPS-Ergebnisse

In diesem Teil sollen die Untersuchungen der Proben mithilfe der XP-Spektren dargestellt werden. Zuerst soll dabei gezeigt werden, wie anhand der Auswertung O 1s-Signale die Aufladung der Proben bestimmt und damit die Annäherung der späteren Signale vereinfacht werden kann. Anschließend wird, mit Hilfe der Fe 3p und Ni 3p Signale, auf die Hauptuntersuchung zur Bestimmung der Stöchiometrie eingegangen. Anschließend werden anhand der Ni 2p- und Fe 2p-Signale die Oxidationszustände der Nickel- und Eisen-Kationen untersucht.

### 5.2.1 Analyse der O1s-Signale

Wie in Kapitel 2.7.3 beschrieben, wurden die O 1s-Signale benutzt um die Aufladung zu bestimmen. Die Verschiebung der XP-Spektren kann so bestimmt und so korrigiert, dass die Bindungsenergie des O 1s-Signals bei  $E_{O1s} = 530 \pm 0.1$  eV liegt. In Abb. 5.3 ist beispielhaft die Annäherung eines O 1s-Peaks dargestellt. Neben dem intensivsten Signal durch die  $K_{\alpha,1/2}$ -Linie, sind die weniger intensiven  $K_{\alpha,3}$ - und  $K_{\alpha,4}$ -Linien bei 9,8 eV bzw. 11,9 eV weniger zusätzlich zu erkennen. Die  $K_{\alpha,3}$ -Linie besitzt im Vergleich zur  $K_{\alpha,1/2}$ -Linie eine Intensität von 6,4%. Die  $K_{\alpha,4}$ -Linie eine Intensität von 3,2%. Anhand der Parameter die sich für die exakte Position des Peaks, welcher vom nicht aufgeladenen Teil der Oberfläche stammt, und dem prozentuale Anteil dieses Signals ergeben, wurden für

die weiteren Auswertungen der selben Probe durchgeführt. Für alle hergestellten Proben ergibt sich eine Aufladung in Bereich von 9 – 10 eV.

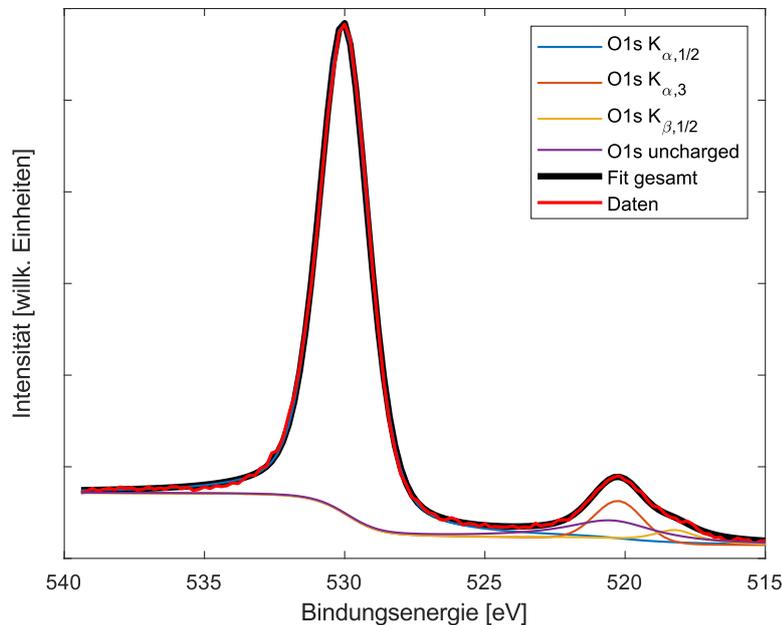


Abbildung 5.3: Beispielhafte Annäherung eines O 1s-Spektrums. Die gemessenen Werte (rot) wurden aus 4 Kurven angenähert (schwarz). Neben dem primären  $K_{\alpha,1/2}$  Peak (blau), ist zusätzlich noch der  $K_{\alpha,3}$  (orange),  $K_{\alpha,4}$  (gelb) und der durch die Aufladung entstehende Peak (violett) dargestellt.

### 5.2.2 Analyse der Fe 3p- und Ni 3p-Signale

Wie in Abschnitt 2.7 beschrieben kann die energetische Nähe der Peaks benutzt werden um die Mengen von Nickel und Eisen in der Probe abzuschätzen. Die folgenden Fe 3p- und Ni 3p-Spektren wurden mit einer Al-Quelle aufgenommen und anschließend mit dem Programm XPSPEAK41 ausgewertet. Da die Aufdampfparameter während der Messung konstant gehalten wurden, kann davon ausgegangen werden, dass die Stöchiometrie nicht nur an der Oberfläche, sondern über die gesamte Schichtdicke konstant ist. Die Fe 3p- und Ni 3p-Peaks liegen bei Bindungsenergien von ca. 55,8 eV und 67,7 eV. Diese wurden genauso angenähert wie die O 1s Peaks. Jedoch wurden hier die Parameter des Peaks vom nicht aufgeladenen Teil der Oberfläche, die aus der Annäherung des O 1s-Signals folgen, für die entsprechenden Peaks der Fe 3p- und Ni 3p-Spektren festgesetzt.

Nach der Theorie der XP-Spektren sollte der 3p-Peak aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung in zwei separate Signale aufgeteilt sein. Da die beiden Signale energetisch sehr nah aneinander liegen und das gebrauchte Spektrometer die benötigte Auflösung nicht besitzt, um diesen Unterschied zu verdeutlichen, ist nur ein Peak sichtbar. Zur Annäherung werden jedoch zwei Peaks angefitet.

Neben den beiden Hauptpeaks, sowie den dazugehörigen  $K_{\alpha,3}$  und aufgeladenen Peaks, befinden sich für den Ni 3p-Peak zwei *shake-up/shake-off*-Satelliten bei den Bindungsenergien von ca. 80 eV und 71 eV. Diese Satelliten sind ein Phänomen, das auftritt, wenn Valenzelektronen durch die Photoelektronen in einen höheren Zustand angeregt werden,

und dadurch einen Teil der Energie der Photoelektronen abgegeben wird [33]. Der *shake-up/shake-off*-Satellit vom Ni 3p-Signal mit der höheren Energie ist dabei schwierig bei der Annäherung korrekt zu bestimmen, da das Signal des Fe3s Peaks bei ca. 101 eV [41], bzw. die  $K_{\alpha,3}$  und ungeladene Peaks das Signal zum Teil überlappen. Die beiden zusätzlichen Satelliten-Peaks des Eisens wurden aus [28] übernommen und liegen bei ca. 63 eV und 58 eV.

In Abb. 5.4 ist die Auswertung der Ni 3p- und Fe 3p-Peaks exemplarisch dargestellt. Es wurden insgesamt zehn Peaks verwendet, um die Annäherung zu bestimmen. Nach den Ergebnissen der O 1s-Untersuchung wurden die Peaks der  $K_{\alpha,3}$ -Linie aus dem nicht aufgeladenen Teil der Probe im Bezug auf den Hauptpeak in ihrer Position, Halbwertsbreite und prozentualer Intensität für die Annäherung konstant gehalten.

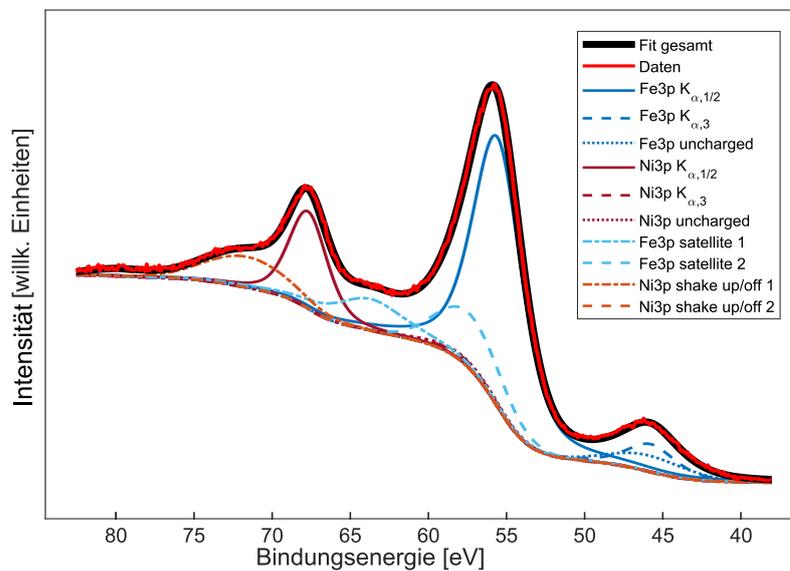


Abbildung 5.4: Beispielhafte Darstellung der Annäherung der Ni 3p- und Fe 3p-Peaks. Die Daten der Messung (rot) wurden durch insgesamt 10 Peaks (schwarz) angenähert. Dazu gehören der Fe 3p  $K_{\alpha,1/2}$  Peak (dunkel blau) und die dazu gehörigen  $K_{\alpha,3}$  (gestrichelt) und nicht aufgeladene Peak (gepunktet), die selbigen Peaks für den Ni 3p Peak (dunkel rot), sowie die zwei Fe 3p Satelliten (hellblau) und die beiden shake-up/shake-off Satelliten von Ni 3p (orange).

Zur Bestimmung der Stöchiometrie werden die gesamten Intensitäten der einzelnen Elemente benötigt. Dazu wurden die Flächen der Peaks nach Abzug des *Shirley*-Untergrunds, mit Ausnahme der  $K_{\alpha,3}$  und aufgeladenen Peaks, zusammengefasst und mit den zugehörigen Wirkungsquerschnitten nach Gl. (2.46) verrechnet. Die Wirkungsquerschnitte für Fe 3p und Ni 3p, bei der gebrauchten Photonenenergie der Al-Quelle von 1486,6 eV sind in Tabelle 5.2 aufgelistet. Trotz der Anpassungen der einzelnen Peaks anhand der Auswertung des O 1s-Signals, führt die Bestimmung der Stöchiometrie durch die 10 Peaks zu Ungenauigkeiten in dem prozentualen kationischen Nickelanteil von ca.  $\pm 5 - 8\%$ . Die berechneten Nickelanteile  $x$  bzw. prozentuale kationische Anteile ( $\frac{\text{Ni}}{\text{Ni}+\text{Fe}}$ ) sind in Tabelle 5.1 angegeben.

In Abbildung 5.5 sind die Ni 3p- und Fe 3p XP-Spektren im Vergleich mit absteigendem Nickelgehalt von  $x = 0,82$  bis zu  $x = 0$  dargestellt. Um die Form der Peaks zu verdeutli-

Peak	Bindungsenergie [eV]	Wirkungsquerschnitt
Ni 3p	67,8	2,22
Fe 3p	55,8	1,67

Tabelle 5.2: Wirkungsquerschnitte für Elektronen der Ni 3p- und Fe 3p-Spektren bei einer Photonenenergie von  $E(Al_{K_{\alpha,1/2}}) = 1486,6$  eV nach *Scofield* [30].

chen, wurden die  $K_{\alpha,3}$  und ungeladenen Peaks vom Gesamtspektrum abgezogen und die einzelnen Annäherungen nicht mit abgebildet. Mit steigendem Nickelanteil steigt auch die Intensität des Ni 3p-Peaks im Vergleich zum Fe 3p-Peak, was den Erwartungen entspricht.

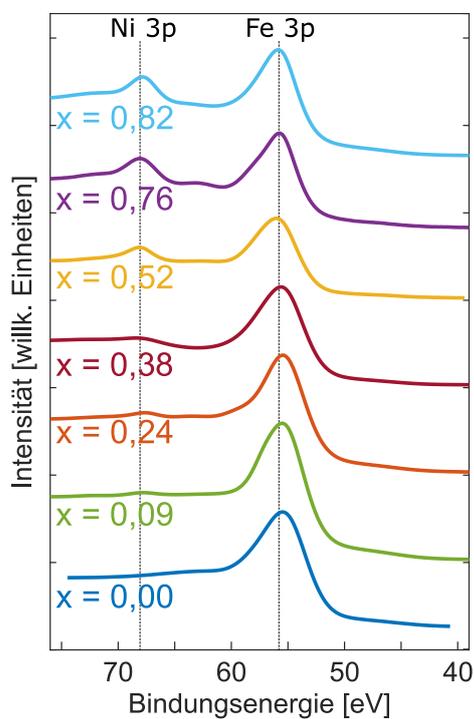


Abbildung 5.5: XP-Spektren der Ni 3p- und Fe 3p-Peaks für verschiedene Nickelanteile. Mit steigendem Nickelgehalt steigt der Ni 3p-Peak bei 67,7 eV und der Fe 3p-Peak bei 55,8 eV nimmt ab. Zur besseren Vergleichbarkeit der Peak-Form wurden die  $K_{\alpha,3}$  und die ungeladenen Peaks von dem Gesamtspektrum abgezogen.

### 5.2.3 Analyse der Ni 2p-Signale

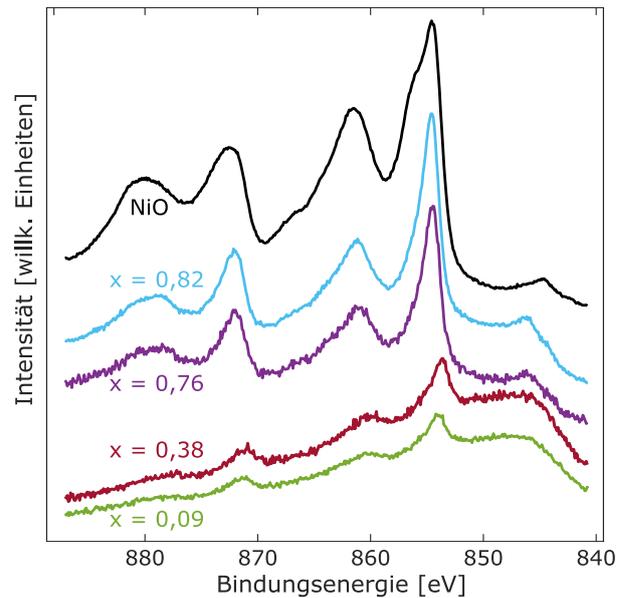
Zur Aufnahme der Ni 2p-Spektren wurde die Mg-Quelle verwendet. Wie zuvor in Kapitel 5.1.2 beschrieben, liegen bei der Verwendung dieser Quelle keine AUGER-Peaks in dem Bereich des Ni 2p-Spektrums.

In Abbildung 5.6 sind XP-Spektren der Proben mit den Nickelgehalten  $x = 0,09$  (grün),  $x = 0,38$  (rot),  $x = 0,76$  (lila) und  $x = 0,82$  (blau). Zusätzlich ist zum Vergleich das Ni 2p Spektrum eine Nickeloxid (NiO) Schicht dargestellt (schwarz). Bei den verbleibenden Proben wurde das Ni 2p-Signal nicht genauer betrachtet. In allen Spektren sind mehrere Peaks deutlich zu erkennen. Neben den Ni  $2p_{1/2}$  und Ni  $2p_{3/2}$  Signalen sind zwei *shake-up*-Satelliten ca. 7 eV über den Hauptpeaks vorhanden [42]. Zusätzlich tritt bei ca. 845 eV eine Überlagerung durch den Fe 2s-Peak auf.

Bei den hergestellten Schichten soll sichergestellt werden, dass bei dem Aufdampfen der Schichten kein Nickeloxid (NiO) entstanden ist. Dazu kann der Ni2p Peak untersucht

werden, in [43] und [44] wird beschrieben, dass bei dem Vorkommen von  $\text{NiO}_6$ -Clustern eine Schulter etwa 1,5 eV über dem  $\text{Ni}2p_{3/2}$  vorhanden ist. Bei  $\text{NiO}_6$ -Clustern führen Abschirmungseffekte zwischen den einzelnen Clustern zu der Bildung der Schulter [45]. Wie in Abbildung 5.6 zu erkennen ist, ist diese charakteristische Schulter in den hergestellten Nickelferrit Schichten nicht vorhanden. Im Vergleich dazu ist diese Schulter deutlich bei der NiO-Vergleichsschicht erkennbar. Durch die Form des  $\text{Ni}2p_{3/2}$ , vielmehr der Abwesenheit einer Schulter, kann auf die Bildung von  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  geschlossen werden. Zusätzlich ist die Bindungsenergie von  $855,6 \pm 0,2$  eV ein weiterer Hinweis auf die Bildung von  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  [46].

Abbildung 5.6: Darstellung des  $\text{Ni}2p$  Signals für die Proben mit den Nickelanteilen,  $x = 0,09$  (grün),  $x = 0,38$  (rot),  $x = 0,76$  (lila) und  $x = 0,82$  (blau). Zusätzlich ist als Vergleich das Spektrum einer NiO Schicht (schwarz) dargestellt. In den Spektren der Nickelferrit-Schichten können neben den  $\text{Ni} 2p_{1/2}$ - und  $\text{Ni} 2p_{3/2}$ -Peak mehrere *shake-up*-Satelliten erkannt werden. Die Abwesenheit einer Schulter bei ca. 1,5 eV mehr als der  $\text{Ni} 2p_{3/2}$ -Peak, weist darauf hin, dass kein Nickeloxid Cluster während des Aufdampfprozesses entstanden ist. Die Schulter ist in dem Spektrum der NiO Schicht deutlich vorhanden.



#### 5.2.4 Analyse der Fe 2p Signale

Die Fe 2p-Spektren wurden mit der Al-Quelle aufgenommen. Im Vergleich zu der nicht messbaren Aufspaltung der 3p-Signale ist das Fe 2p-Signal aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung deutlich aufgespalten. Es können zwei separate Peaks erkannt werden, der Fe  $2p_{1/2}$ -Peak bei ca. 723 eV und der Fe  $2p_{3/2}$ -Peak bei ca. 711 eV. In Abbildung 5.7 sind die Fe 2p-Spektren mit abnehmenden Nickelgehalt dargestellt.

Für die Magnetit- und Nickelferritschichten mit  $x \leq 0,38$  sind die Positionen der beiden Peaks bei den gleichen Bindungsenergien ( $710,7 \pm 0,2$  eV für Fe  $2p_{3/2}$  und  $723,7 \pm 0,2$  eV für Fe  $2p_{1/2}$ ). Für die Schichten mit höheren Nickelanteilen liegen die Peaks jeweils bei höheren Bindungsenergien ( $711,1 \pm 0,2$  eV für Fe  $2p_{3/2}$  und  $724,0 \pm 0,2$  eV für Fe  $2p_{1/2}$ ). In Abbildung 5.8 die ungefähren Positionen der beiden Peaks in Abhängigkeit des Nickelanteils  $x$  dargestellt. Für den Fe  $2p_{1/2}$  ergibt sich für die Probe mit dem höchsten Nickelanteil mit  $x = 0,82$  (hell blau) eine Verschiebung von ca. 0,5 eV. Der gleiche Wert ergibt sich für die Differenz der Position des Fe  $2p_{3/2}$  zwischen der Magnetit Probe (dunkel blau) und der Schicht mit  $x = 0,82$ . Diese Verschiebungen treffen mit den Untersuchungen zu Positionsunterschieden der Fe 2p-Spektren für  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  aus [31] überein. In Magnetit ist Eisen sowohl im 2+- sowie im 3+-Oxidationszustand vorhanden. Aus den Ergebnissen

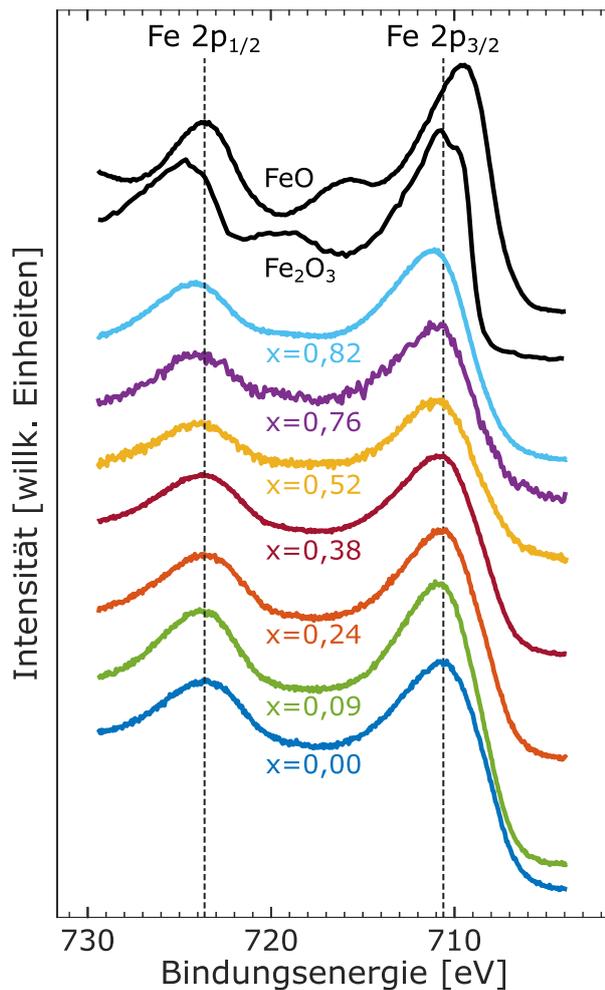


Abbildung 5.7: Vergleich der Fe 2p-Signale der Proben. Mit steigendem Nickelanteil verschieben sich die Fe 2p<sub>1/2</sub>- und Fe 2p<sub>3/2</sub>-Peaks zu höheren Bindungsenergien. Für die Nickelferritschichten mit  $x \leq 0,52$  kann der für  $x = 0$  zu erwartende Sattel zwischen den beiden Peaks beobachtet werden. Für die beiden Proben mit höherem Nickelanteil deutet sich leicht ein Satellit bei ca. 719 eV an. Zusätzlich sind zwei Referenzspektren (schwarz) von FeO und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dargestellt. Bei diesen Proben befinden sich alle beteiligten Eisenkationen in einem der Oxidationszustände. Für FeO sind die Eisenkationen im 2+- und für Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im 3+-Oxidationszustand vorhanden.

lässt sich daraus schlussfolgern, dass der Fe<sup>2+</sup>- Anteil der Eisenkationen (welcher für Magnetit ein Drittel beträgt), mit steigendem Nickelanteil in den Schichten sinkt. Aus dem steigenden Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>-Verhältnis bei steigendem Nickelanteil (die in Ni<sup>2+</sup>-Valenz vorliegen), lässt sich davon ausgehen, dass die Ni<sup>2+</sup>- die Fe<sup>2+</sup>-Kationen ersetzen. Somit würde bei stöchiometrischen NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> die Eisenkationen nur noch im Fe<sup>3+</sup>-Oxidationszustand vorliegen.

Ein weiterer Unterschied in den XP-Spektren zwischen den beiden Oxidationszuständen ist die Position eines Satelliten zwischen den beiden Peaks. Dem Vergleich wurden zwei Referenzspektren hinzugefügt. Bei FeO befindet sich das Eisen ausschließlich im 2+- und bei Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im 3+-Oxidationszustand. Für Eisen in dem 2+-Oxidationszustand ergibt sich ein Satellit bei einer Bindungsenergie von ca. 714,7 eV, im 3+-Zustand bei einer Bindungsenergie von ca. 719 eV [31]. In dem Fall von Magnetit bildet sich ein Sattel als Kombination aus den beiden Satelliten. In den aufgenommenen XP-Spektren ist für die Proben mit  $x \leq 0,52$  dieser Sattel zwischen den Fe 2p-Peaks sichtbar. Die beiden Proben mit höheren Nickelanteilen von  $x = 0,76$  und  $x = 0,82$  zeigen eine lediglich sehr leichte Erhöhung bei ca. 719 eV. Ein eindeutiger Satellit kann aber nicht ausgemacht werden. Im Referenzspektrum einer Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht (schwarz) kann der Sattel betrachtet werden. Die dargestellten XP-Spektren wurden vorher nicht von dem durch die K<sub>α,3</sub>-Linie entstehenden Peak oder dem Peak des nicht aufgeladenen Teils der Probe bereinigt. Mit

Aufladungen von ca. 10 eV liegen die Fe  $2p_{1/2}$ -Peaks des nicht aufgeladenen Teils der Probe in dem Bereich des Sattels, wodurch diese mit den Satelliten zwischen den Fe  $2p_{1/2}$ - und Fe  $2p_{3/2}$ -Peaks überlagern. Eine genauere Betrachtung dieser Satelliten konnte im Laufe dieser Arbeit deshalb nicht durchgeführt werden.

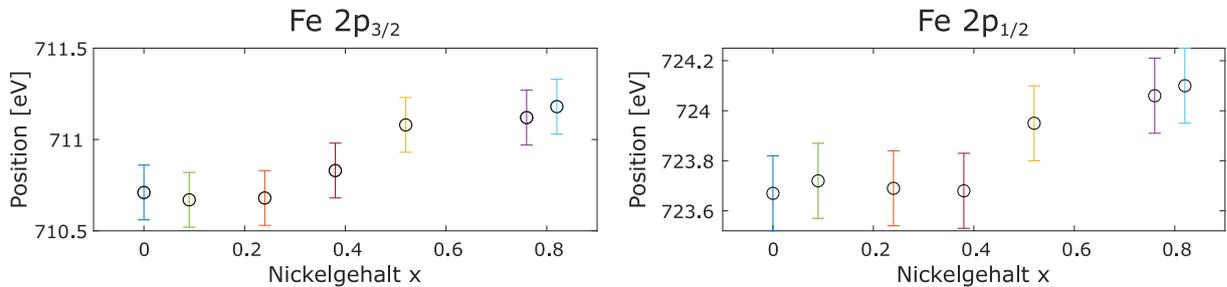
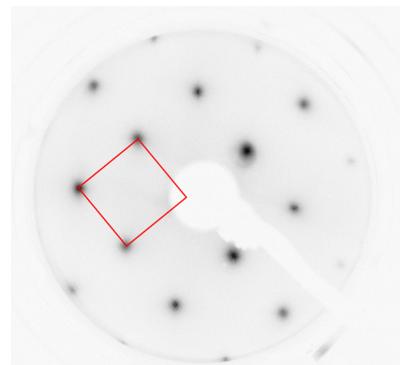


Abbildung 5.8: Position der Fe  $2p_{1/2}$ - und Fe  $2p_{3/2}$ -Peaks in Abhängigkeit des Nickelanteils  $x$ . Mit steigendem Nickelanteil verschieben sich die Peaks zu höheren Bindungsenergie, dabei werden die Referenzpositionen von Eisen im 3+-Oxidationszustand erreicht.

### 5.3 LEED-Ergebnisse

Wie bereits in Abschnitten 4.2 und 5.1.1 beschrieben, wurden LEED-Bilder von jeder Probe nach der Reinigung des Substrats und nach dem Aufdampfen der Schicht im Bereich von 110 eV bis 340 eV aufgenommen. Diese wurden benutzt, um die Struktur der Oberfläche zu untersuchen und dadurch die kristalline Qualität der Schicht zu bestimmen. Die entstandenen LEED-Bilder der Substrate sind dabei so ähnlich, dass exemplarisch nur eines der Bilder in Abbildung 5.9 bei 141 eV dargestellt ist. Das Bild zeigt die quadratische ( $1 \times 1$ )-Struktur der Einheitszelle, wie es für MgO zu erwarten ist. Da die einzelnen Reflexe scharf und klar zu erkennen sind, kann von davon ausgegangen werden, dass eine glatte Oberfläche mit wenigen Defekten vorliegt und damit eine hohe kristalline Qualität der Oberfläche der Substrate gegeben ist.

Abbildung 5.9: Beispielhaftes LEED-Bild eines MgO(001) Substrats nach der Reinigung. Das Bild wurde bei  $E = 141$  eV aufgenommen und zeigt die quadratische ( $1 \times 1$ )-Struktur (rot) der reziproken Oberflächen-Einheitszelle.



Die LEED-Bilder der verschiedenen  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ -Schichten weisen deutliche Ähnlichkeiten auf. In Abb. 5.10 sind exemplarisch 4 LEED-Bilder für Proben mit unterschiedlichem Nickelgehalt dargestellt. Die Anteile reichen von reinem Magnetit ( $x = 0$ ) in (a) bis zu der Probe mit dem höchstem Nickelanteil von  $x = 0,82$  in (d).

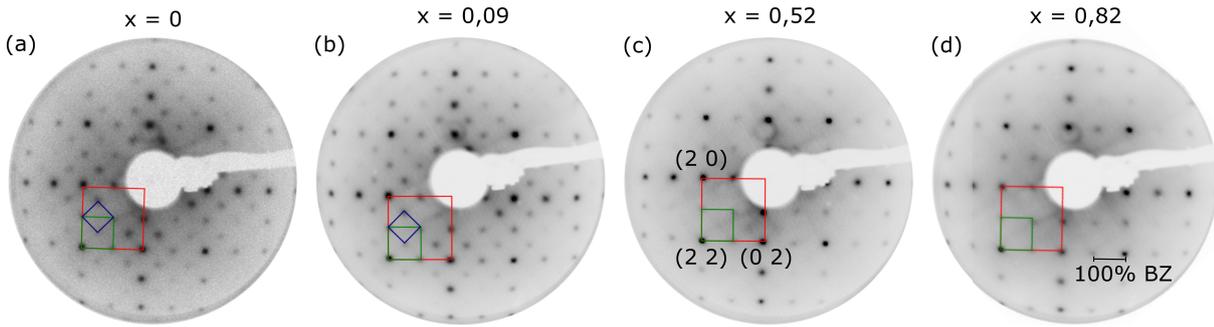


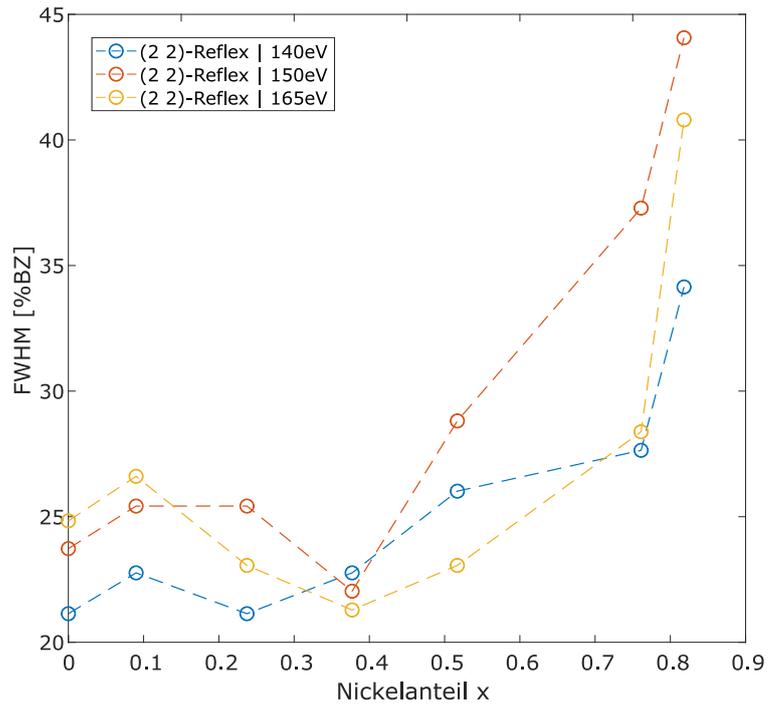
Abbildung 5.10: LEED-Bilder von einer Auswahl an Proben mit den Nickelanteilen  $x = 0,00$  (a),  $x = 0,09$  (b),  $x = 0,52$  (c) und  $x = 0,82$  (d) bei  $E = 165$  eV. In allen Oberflächen ist die quadratische  $(1 \times 1)$ -Struktur (grün) der reziproken Oberflächeneinheitszelle der inversen Spinellstruktur sichtbar. Zusätzlich wurde die Einheitszelle des MgO Substrats (rot) eingezeichnet, dieses hat die vierfache Größe, da die Gitterkonstanten im realen Raum nur halb so groß sind. In den beiden Proben mit geringerem Nickelanteil ist zusätzlich die  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Überstruktur (blau) markiert. Diese ist für Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) charakteristisch [47].

In allen Filmen ist die quadratische  $(1 \times 1)$ -Struktur (grün) der reziproken Oberflächeneinheitszelle klar erkennbar. Zusätzlich ist die Einheitszelle des MgO Substrats (rot) eingezeichnet, welche hier viermal so groß, wie die der Filme ist, da im realen Raum die Gitterkonstante von MgO ca. halb so groß ist wie die von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  oder  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . In Schichten ohne Nickel (a) oder geringem Nickelgehalt (b) ist zusätzlich die für  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  charakteristische  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Überstruktur (blau) vorhanden [47]. In den hergestellten Proben war ab einem Nickelgehalt von  $x = 0,52$  diese Struktur nicht mehr erkennbar, bei einem Gehalt von  $x = 0,37$  hingegen noch. Da bei den Proben mit geringem Nickelanteil die  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Überstruktur noch zu erkennen ist, kann davon ausgegangen werden, dass noch  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  an der Oberfläche vorhanden ist.

Neben der Struktur eines LEED-Bildes kann zusätzlich die Halbwertsbreite (FWHM) und Intensität der Reflexe Aufschluss über die Qualität der Schicht geben. Dabei stehen besonders scharfe Reflexe für eine geringere Defektdichte und dadurch für eine höhere kristalline Qualität. In Abbildung 5.11 sind für verschiedene Energien die FWHM des  $(2\ 2)$ -Reflexes in Abhängigkeit des Nickelgehalts dargestellt. Dabei wird die Halbwertsbreite in der prozentualen Größen verglichen zu der BRILLOUIN-Zone % BZ dargestellt. Durch diese Wahl dieser Einheit wird die Größe der BRILLOUIN-Zone bei den verschiedenen verwendeten Energien mit eingerechnet. Zur Bestimmung der FWHM wird die Intensität des  $(2\ 2)$ -Reflexes aufgetragen und anschließend die Halbwertsbreite aus den Daten bestimmt.

Der Vergleich der Daten zeigt einen Trend zu breiteren Peaks in Abhängigkeit des steigenden Nickelgehaltes. Bis auf die Messungen bei 140 eV nimmt die Halbwertsbreite für die Probe mit  $x = 0,38$  ab. Dennoch kann insgesamt eine Steigung der FWHM beobachtet werden und damit auf eine höhere Defektdichte in der Oberfläche bei den Proben mit hohem Nickelwert angenommen werden. In [28] werden ebenfalls Nickelferrit Schichten untersucht, dabei wird beschrieben, dass die NFO-Probe mit einem Nickelanteil von 33% bzw.  $x = 1$  die schärfsten Reflexe aufweist. Dieses Ergebnis ist mit dem erhaltenen Trend der Messwerte aus dieser Arbeit nicht nachzuvollziehen.

Abbildung 5.11: Auftragung der FWHM des (2 2)-Reflexes in %BZ gegen den Nickelanteil  $x$  für verschiedene Energien. Für jede Energie ist eine Entwicklung zu höheren FWHM in Abhängigkeit des Nickelanteils zu erkennen.



## 5.4 XRR-Ergebnisse

Die Auswertung der XRR-Daten wurde mit der Software *ReflFit V2.0* durchgeführt. Dieses Programm berechnet auf Grund der gewählten Einstellung Reflektivitätskurven von gewählten Schichtsystemen auf Basis des Parratt-Algorithmus [48] und des Nevot-Croce Rauheitsmodells [49]. So ist es möglich den komplexen Brechungsindex  $n$  (vgl. Gl. (2.33)), die Rauheit  $\sigma$  und die Dicke  $d$  der Schicht auf dem Substrat zu bestimmen. In Abb. 5.12 sind exemplarisch die Messwerte und die dazugehörigen Fits von sechs Proben nach ihrem Nickelanteil geordnet dargestellt. In Tabelle 5.1 sind die bestimmten Schichtdicken aller  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ -Schichten aufgelistet.

Von den sieben hergestellten Proben wurden nur 6 mit XRR vermessen. Aus den 6 Annäherungen ist zu erkennen, dass die Proben in zwei Serien unterteilt werden können. Vier der Proben ( $x = 0$ ,  $x = 0,24$ ,  $x = 0,52$  und  $x = 0,76$ ) liegen im Schichtdickenbereich von  $d = 35 - 38$  nm, während die beiden verbliebenen Schichten eine Dicke von ca.  $d = 24$  nm aufweisen. Zwischen den Annäherungen der XRR-Messungen der beiden Serien ist deutlich zu erkennen, dass die Schichtdicke an den Abständen der Oszillationen abgelesen werden kann. Die einzelnen Maxima der dickeren Schichten liegen enger aneinander, als die der dünneren Probe. Für alle Proben stimmen die Fits mit den Messdaten überein. Anders als geplant besitzen die hergestellten Schichten nicht die gleiche Dicke, dies liegt vermutlich an dem Austausch der Verdampfer zwischen der Herstellung der Proben mit  $x = 0,76$  und  $x = 0,09$ . Die vorherige Kalibrierung konnte daher nicht mehr verwendet werden, und die Schichtdicken der zuletzt hergestellten Proben sind dadurch geringer. Dennoch werden die Proben als vergleichbar angenommen, sodass keine neue Schichten mit einer Dicke von ca.  $d = 35 - 38$  nm hergestellt wurden. Mit den sieben Proben wurden die Messungen von FMR und VSM durchgeführt. Da innerhalb der Serien die Proben eine annähernd konstante Dicke besitzen und die verbliebene nicht vermessene Probe in der zweiten Serie produziert wurde, wird für diese Schicht eine Dicke von  $d = 24$  nm

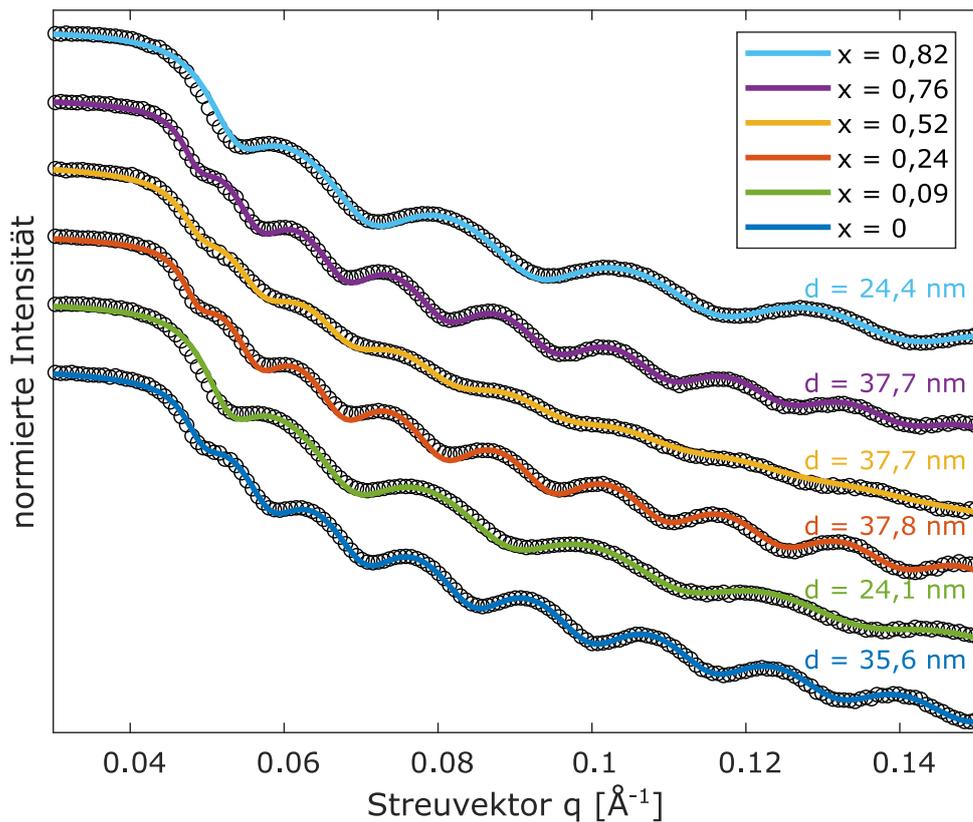


Abbildung 5.12: Darstellung der XRR-Messreihen mit den dazugehörigen Fits. Vier der Schichten (lila, gelb, orange und dunkel blau) besitzen eine Schichtdicke von  $d = 35 - 38$  nm und zwei Schichten (hell blau und grün) eine Dicke von  $d = 24$  nm. Die Abstände der Oszillationen sind bei einer geringen Dicke größer. Die angenäherten Kurven stimmen mit den Messwerten überein.

angenommen.

Die verwendeten Parameter können dem Anhang in Tabelle A.1 entnommen werden. Für die Rauheit der Filme  $\sigma_f$  ergeben sich Werte im Bereich von 0 Å bis 5 Å. Die Werte für die Dispersion der Filme  $\delta_f$  liegen bei  $1,597 \pm 0,03 \cdot 10^{-5}$ .

## 5.5 FMR-Ergebnisse

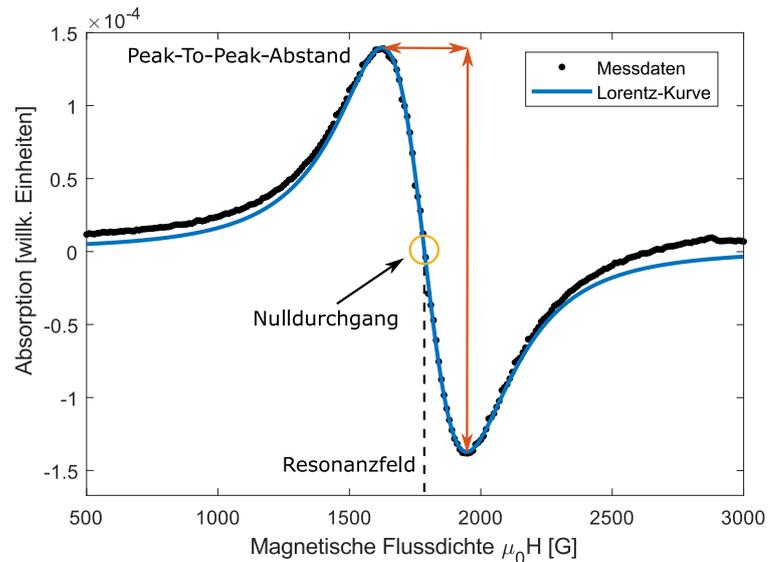
In diesem Abschnitt werden die FMR-Messungen ausgewertet. Zu Beginn einer Messreihe wurde eine Messung durchgeführt, um den Magnetfeldbereich des FMR-Signals zu bestimmen und dieser dann für die komplette Messreihe benutzt. Bei den Messreihen wurde ein angelegtes Feld in dem Bereich von 200 – 3200 G genutzt. Als Schrittgröße des Feldes wurde  $\Delta\mu_0 H = 10$  G gewählt. Zusätzlich wurden mehrere Messungen durchgeführt um die Phase des Lock-In Verstärkers optimal einzustellen. Dazu konnte über die angeschlossene Elektronik beim Durchlaufen des Magnetfeldes der Zeitpunkt des maximalen Signals ausgewählt werden, um die Einstellung zu vereinfachen. Die Mikrowellenfrequenz beträgt mit leichten Abweichungen  $\nu = 9,5$  GHz. Wie in Abschnitt 4.3 beschrieben, wird die Probe an ein Goniometer befestigt und zwischen den einzelnen Messungen manuell um  $5^\circ$  um die Probennormale weiter gedreht.

Der Aufbau erfordert zur Benutzung eine Probengröße von maximal  $3,5 \times 3,5 \text{ mm}^2$ . Die Proben wurden daher für die Messungen auf etwa  $3,3 \times 3,3 \text{ mm}^2$  zerkleinert. Die Proben wurden mit einem Kleber an den Quarzstab befestigt, dabei wurde versucht die Ausrichtung der Probe so zu wählen, dass bei der Messung für  $\alpha = 0^\circ$  das Magnetfeld parallel zur [100]-Richtung des MgO-Substrats bzw. der NFO-Schicht ausgerichtet ist.

### 5.5.1 Annäherung der Messungen

Zur Annäherung der Messwerte wurde eine Lorentzkurve verwendet. Zur Bestimmung der besten Methode zum Annähern, wurden einzelne Spektren mit Gauss-, Lorentzkurven oder einer variablen Kombination der beiden Kurven angefitet. Dies hat gezeigt, dass die Lorentzkurve am besten dafür geeignet ist. Im Idealfall entspricht das Absorptionsspektrum der FMR einer Lorentzkurve [22], dies bestätigt die eigenen Versuche zur Annäherung der Signale. In [50] wurde die Annäherung von FMR-Spektren durch eine Kombination aus Lorentz- und Gauss-Kurve beschrieben, für diese Arbeit genügt es jedoch für die Bestimmungen des Resonanzfeldes und der Halbwertsbreite die Annäherung mit einer Lorentzkurve alleine zu bestimmen.

Abbildung 5.13: Beispielhafte Darstellung einer Messung als Ableitung des Absorptionssignals (schwarz) mit dem dazugehörigen Fit (blau). Die Maxima und Minima, sowie der Nullpunkt der Messpunkte werden von der Lorentzfunktion gut wiedergegeben, sodass das Resonanzfeld und die Halbwertsbreite des Signals durch die Fitfunktion bestimmt werden können.



In Abbildung 5.13 ist exemplarisch eine Messung und der dazugehörige Fit dargestellt. Durch die Verwendung eines Lock-In Verstärkers wird die Ableitung des Signals gemessen. Die Lorentzkurve füllt den Bereich zwischen den beiden Extrema passend aus. Dadurch können die beiden gesuchten Größen, das Resonanzfeld und die Halbwertsbreite aus den Annäherungen entnommen werden. Zusätzlich ist in der Abbildung der Nulldurchgang, das resultierende Resonanzfeld und der Peak-to-Peak-Abstand, der zu der Halbwertsbreite um den Faktor  $\sqrt{3}$  proportional ist, eingezeichnet. Für die folgenden Messungen wurde diese Methode verwendet, um die gesuchten Größen zu bestimmen.

Zur Bestimmung der Anisotropiekonstanten wird das Matlab-Skript *WalterFitter* genutzt, welches im Rahmen der Arbeit [51] verwendet wurde. Dieses Skript ist in der Lage die vier- und achtzählige, sowie die uniaxiale Anisotropie zu berücksichtigen.

### 5.5.2 Auswertung der Ergebnisse

Im Laufe dieser Arbeit wurden lediglich drei der sieben Proben mit Hilfe von FMR untersucht. Die Magnetitschicht, sowie die Nickelferritschichten mit  $x = 0,24$  und  $x = 0,52$ . In den Messungen dieser Arbeit wurde beobachtet, dass ab einem zu hohen Nickelgehalt die Messung mit FMR nicht mehr möglich ist. Dies war bei der Messung der Probe mit  $x = 0,52$  der Fall. Ein Spektrum dieser Messung ist im Anhang in Abb. A.1 dargestellt. Im Vergleich zu den Messungen der anderen Proben mit geringerem Nickelanteil (vgl. Abb. 5.13) kann kein konkretes Signal aus den Messdaten gelesen werden. In Messungen die dieser Arbeit vorausgegangen sind, wurde ein ähnliches Verhalten beobachtet. Da zur gleichen Zeit die FMR-Anlage durch einen Defekt nicht benutzt werden konnte, wurden spätere Proben mit geringerem Nickelanteil nicht untersucht.

In Abbildung 5.14 sind beispielhaft die angenäherten Resonanzkurven der Magnetitschicht in Abhängigkeit des Drehwinkels dargestellt. Wie in [40] bereits beobachtet, ist die magnetische Anisotropie vierzählig. Da die Messsignale der Ableitung der Absorption entsprechen, ist das Maximum der Absorption und damit das Resonanzfeld an der Nullstelle der Messung zu erkennen.

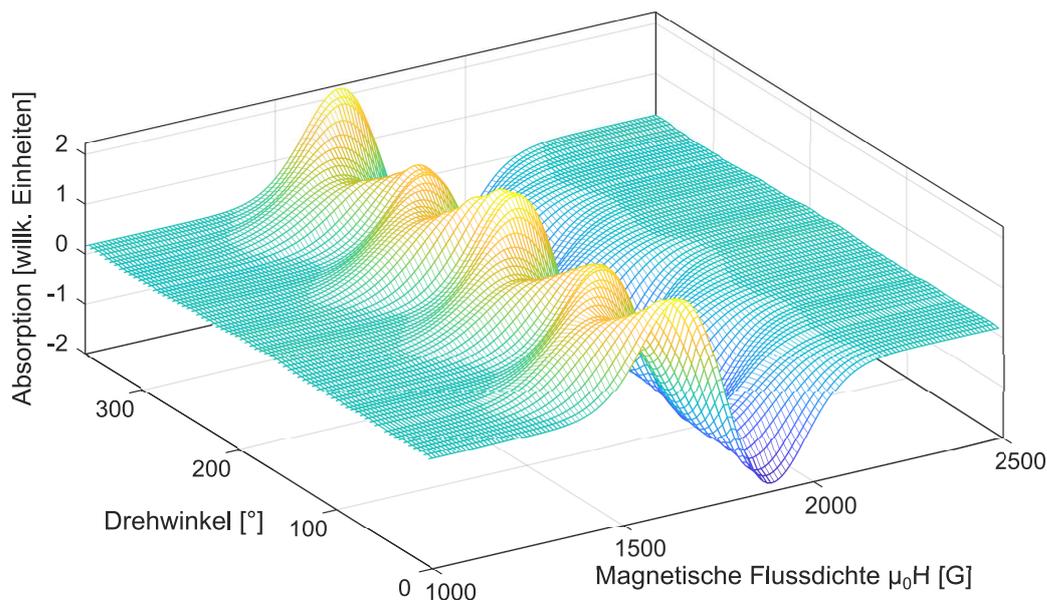


Abbildung 5.14: Darstellung der angenäherten Resonanzkurven der Magnetitschicht. Die Verschiebung der einzelnen Resonanzkurven zueinander ist deutlich zu erkennen. Bei den Drehwinkel  $45^\circ$ ,  $135^\circ$ ,  $225^\circ$  und  $315^\circ$  besitzen die Resonanzfelder die geringsten Werte. Für Magnetit sind bei diesen Winkeln die  $\langle 110 \rangle$ - bzw.  $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ -Richtung, für diese Schicht entsprechen diese Richtungen den magnetisch leichten Achsen.

In Abbildung 5.15 sind die resultierenden Resonanzfelder in Abhängigkeit des Drehwinkels dargestellt. Hierbei sind die Minima der Graphen Indizien für magnetisch leichte Richtungen. Für die Magnetitschicht (vgl. Abb. 5.15 (a)) ist in dem Verlauf eine deutliche Vierzähligkeit mit einer leichten Zweizähligkeit zu erkennen. Das mittlere Resonanzfeld liegt bei ca. 1740 G und die Felder variieren um ca. 100 G. Die Minima des Verlauf liegen bei den Drehwinkeln von  $45^\circ$ ,  $135^\circ$ ,  $225^\circ$  und  $315^\circ$ , was der  $\langle 110 \rangle$ - und  $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ -Richtung

entspricht. Daher liegen die magnetisch leichten Achsen entlang dieser Kristallachsen. Dies wurde in [40] für Magnetitschichten bis zu einer Schichtdicke von 37 nm ebenfalls beobachtet. Zwischen einer Schichtdicke von 37 nm bis 76 nm wechselt das Vorzeichen der  $K_4$  Anisotropie-Konstante, wodurch die magnetisch leichten und schweren Achsen um  $45^\circ$  verschoben werden.

Für die NFO-Schicht mit  $x = 0,24$  (vgl. Abb. 5.15 (b)) ist in dem Verlauf eine vierzählige Struktur zu erkennen, die von einer starken zweizähligen Struktur überlagert wird. Das mittlere Resonanzfeld der Nickelferritschicht mit  $x = 0,24$  liegt dagegen bei ca. 2045 G (vgl. Abb. 5.15 (b)). In dieser Probe variiert das Resonanzfeld um lediglich 40 G, zudem fällt der uniaxiale Beitrag im Vergleich zur Vierzähligkeit stärker aus. Die Minima liegen bei den Drehwinkeln von  $0^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $180^\circ$  und  $270^\circ$ . Die magnetisch leichten Achsen liegen entlang der  $\langle 100 \rangle$ - und  $\langle 010 \rangle$ -Richtung.

Im Vergleich zu der gleich dicken Magnetitschicht sind die magnetisch leichten Achsen um  $45^\circ$  verschoben, da beide Schichten die gleiche Schichtdicke besitzen muss die Verschiebung der magnetisch leichten Achsen durch die Zugabe des Nickels verursacht worden sein. Da mehr Messungen mit FMR nicht gelungen sind, kann an dieser Stelle nicht mehr darüber gesagt werden.

Zusätzlich kann die Halbwertsbreite (Full Width at Half Maximum, FWHM) untersucht werden. In Abbildung 5.16 sind die FWHM der Proben gemeinsam mit den Resonanzfeldern gegen den Drehwinkel aufgetragen. In beiden Graphen kann eine Ähnlichkeit in der Struktur des Verlaufes der Resonanzfelder und der FWHM festgestellt werden. Beide Verläufe sind vierzählig, wobei in (a) eine leichte und in (b) eine stärkere Zweizähligkeit deutlich wird. Entgegen der Beobachtungen in [40] liegt zwischen den beiden Datensätzen jeweils eine Verschiebung. Im Fall des Magnetits (vgl. Abb. 5.16 (a)) beträgt diese  $45^\circ$ , bei der Nickelferritschicht mit  $x = 0,24$  lediglich etwa  $20^\circ$ . Die mittleren FWHM sind bei beiden Proben mit 320 G für die Magnetitschicht und 302 G für die Nickelferritschicht auf einem vergleichbarem Wert. Wie bei den Resonanzfeldern ist die Veränderung der FWHM bei der Magnetitschicht mit ca. 45 G stärker als bei der Nickelferritschicht mit ca. 8 G.

## 5.6 VSM-Ergebnisse

Der Versuchsaufbau des Vibrating Sample Magnetometers (VSM) ist in Abschnitt 4.4 beschrieben, die grundlegende Theorie in Kapitel 2.4.

Im Vergleich zum FMR-Aufbau ermöglicht der VSM Aufbau computergesteuerte Veränderungen des Drehwinkels  $\alpha$ . In dieser Arbeit wurden Hysteresekurven der Proben in  $4^\circ$ -Abständen aufgenommen. Dabei wurde bei jedem Winkel das Magnetfeld von 10000G bis -10000G und wieder zurück zu 10000G variiert. Für die Messung wird keine konstante Schrittgröße des Magnetfeldes verwendet, um die Dauer der Messung minimal zu halten. Dabei wird der Startbereich der Hysteresekurve in 1000 G Schritten und der zentrale Messbereich von  $-1000$  G bis  $1000$  G in 40 G Schritten durchgefahen. Zusätzlich ermöglicht der Aufbau der Apparatur das Vermessen von größeren Proben. Da die Messungen mit Hilfe von FMR vor denen an der VSM-Apparatur durchgeföhrt wurden, konnten Proben nicht in ihrer ursprünglichen Herstellungsgröße von  $(10 \times 10)$  mm<sup>2</sup> verwendet werden. Die Flächen der verwendeten Proben können Tabelle 5.1 entnommen werden.

Analog zu den Messungen mit FMR wird die Probe mit Kleber an einen Probenhalter

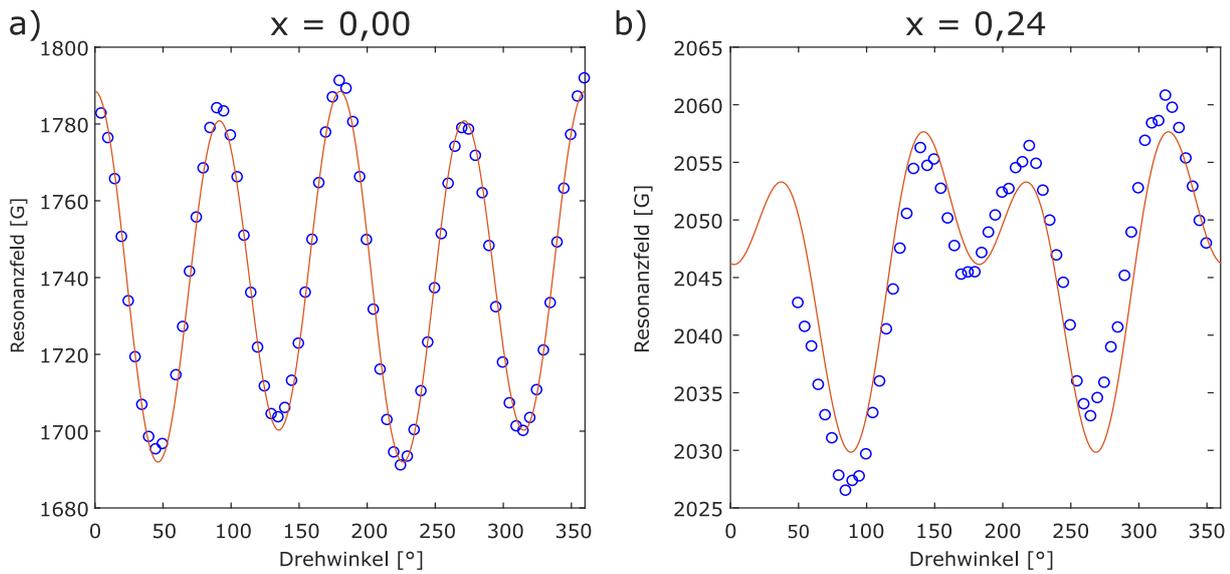


Abbildung 5.15: Darstellung der Resonanzfelder der beiden mit FMR untersuchten Proben und die dazugehörigen Fits. In a) ist die Magnetitschicht und in b) die Nickelferritschicht mit  $x = 0,24$  dargestellt. Die reine Magnetitschicht weist deutlich höhere Differenzen der Resonanzfelder in Abhängigkeit des Drehwinkels auf. Zudem liegt das mittlere Resonanzfeld mit ca. 1740 G unter dem der Nickelferritschicht mit ca. 2045 G. In a) liegen die magnetisch leichten Achsen in der  $\langle 110 \rangle$ - bzw.  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -Richtung, dagegen sind die Achsen der Nickelferritschicht in b) um  $45^\circ$  verschoben und liegen in der  $\langle 100 \rangle$ - und  $\langle 010 \rangle$ -Richtung.

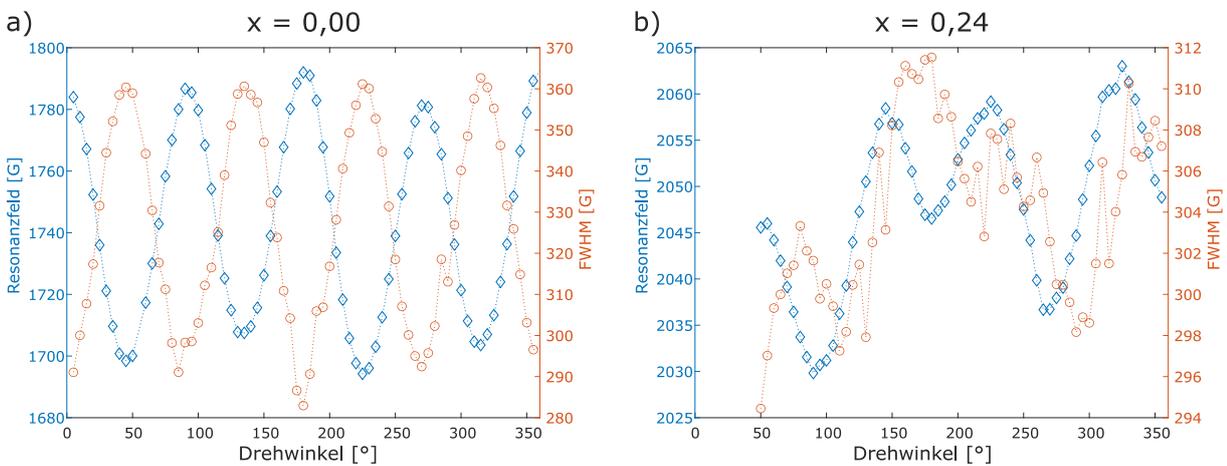


Abbildung 5.16: Darstellung der Resonanzfelder (blau) und Halbwertsbreiten (orange) in Abhängigkeit des Drehwinkels  $\alpha$ . In a) sind die Daten der Magnetitschicht und in b) die von der Probe mit  $x = 0,24$  abgebildet. In beiden Graphen ist eine Verschiebung der Verläufe beider Kurven zueinander festzustellen. In der Magnetitschicht a) liegt dieser bei ca.  $45^\circ$ , bei der Nickelferritschicht bei ca.  $20^\circ$ . In beiden Fällen ähnelt sich zudem der Verlauf der Kurven. Die Halbwertsbreiten der Magnetitschicht liegen im Durchschnitt mit 320 G etwas über dem der Nickelferritschicht mit 302 G, die Änderungen der Magnetitschicht a) sind jedoch mit ca. 45 G deutlich höher, als die der Nickelferritschicht mit ca. 8 G in b).

angebracht, sodass die Probenoberfläche parallel zum Magnetfeld ausgerichtet ist (sog. in-plane-Geometrie). Dabei wird darauf geachtet die [100]-Richtung auf  $\alpha = 0^\circ$  einzustellen.

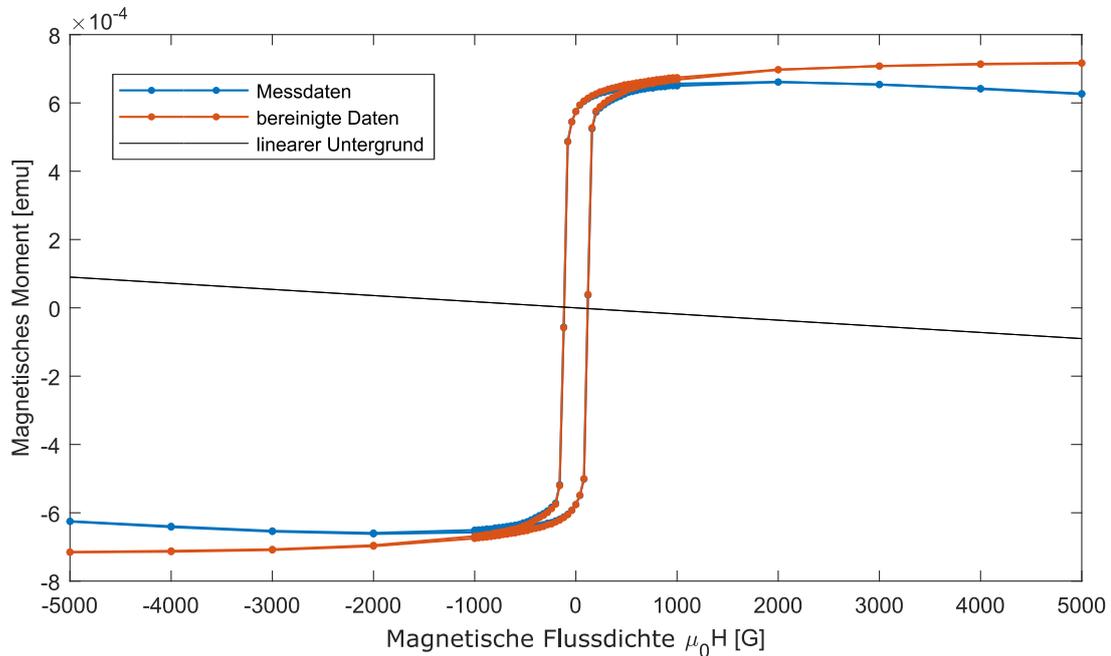


Abbildung 5.17: Beispielhafte Darstellung des Herausfilterns des Untergrundsignals anhand der Magnetitprobe. An den Enden der Messbereiche der Rohdaten (blau) wird mit Hilfe einer linearen Regression die Steigung des Untergrunds (schwarz) bestimmt. Mit dem berechneten Untergrund ergibt sich abgezogen von den Messdaten der bereinigte Verlauf (rot).

Bei den Messungen tritt ein Untergrundsignal durch dia- und paramagnetische Anteile des Substrats und Probenhalters auf, welches für die Auswertung herausgerechnet wurde. In Abb. 5.17 ist der Vergleich der Rohmessdaten zu den bereinigten Messdaten exemplarisch dargestellt. Analog zu [40] und [52] wurde hierfür im Sättigungsbereich außerhalb der Hysteresekurve, am oberen und unteren Ende der Messung, mit Hilfe einer linearen Regression der Untergrund bestimmt und von den Messdaten abgezogen.

Zur Bestimmung des Koerzitivfeldes für den eingestellten Winkel  $\alpha$  wurden ein linearer Fit entlang der beiden Banden der Hysterekurve verwendet. Die aus den Fits bestimmten Nullstellen, bzw. die magnetischen Flussdichten für die die Gesamtmagnetisierung  $\vec{M}$  null ergibt, wurden gemittelt und als Wert für das Koerzitivfeld angenommen. Auf ähnliche Weise, wurde für die Bestimmung der Remanenz der Verlauf der Kurven um den Nullpunkt der magnetischen Flussdichte angenähert und aus den resultierenden Geraden den Schnittpunkt mit der Ordinate ( $\mu_0 H = 0$ ) bestimmt. Aus den daraus bestimmten Werten wurden erneut das Mittel gebildet.

Die Werte der Koerzitivfelder aller untersuchten Proben sind in Abbildung 5.25 dargestellt, die gemessenen Remanenzen in Abhängigkeit des Drehwinkels in Abb. 5.26. Im Folgenden sollen zuerst die Messergebnisse der einzelnen Proben separat beschrieben und im Anschluss miteinander verglichen werden. In Tabelle 5.1 sind die Proben und ihre vermessenen Maße aufgelistet.

**FeOMgO\_171006,  $x = 0,00$ ,  $d = 35,6$  nm**

Die Koerzitivfelder und Remanenzen der Magnetitschicht sind in Abb. 5.18 dargestellt. Beide Verläufe weisen eine Vierzähligkeit auf, die ihre Maxima bei ca.  $45^\circ$ ,  $135^\circ$ ,  $225^\circ$  und  $315^\circ$  besitzen. Die magnetisch leichten Achsen liegen daher entlang der  $\langle 110 \rangle$ - und  $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ -Richtung. Auf diesen Achsen sind zusätzlich scharfe Peaks zu sehen, wie es bereits in anderen Arbeiten für ultradünne Magnetitschichten beobachtet wurde (vgl. [40] und [53]). Das mittlere Koerzitivfeld liegt bei ca. 115 G und variiert um etwa  $\pm 5$  G. Die Remanenzen liegen im Bereich  $(5,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$  emu.

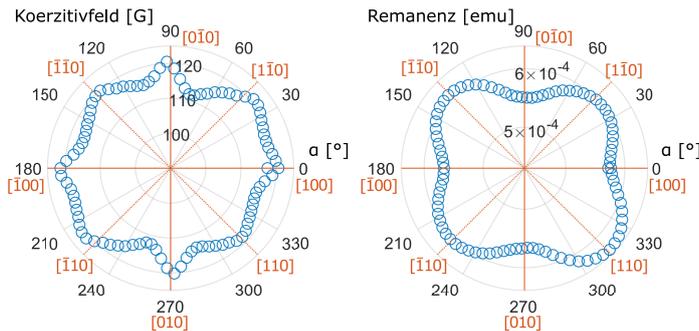


Abbildung 5.18: Koerzitivfeld und Remanenz der Magnetitschicht *FeOMgO\_171006*. In beiden Verläufen ist eine Vierzähligkeit zu erkennen.

**NFOMgO\_180201,  $x = 0,09$ ,  $d = 24,1$  nm**

In Abb. 5.19 sind die Koerzitivfelder und Remanenzen der Probe mit den niedrigsten Nickelanteil von  $x = 0,09$  dargestellt. In der Probe mit dem niedrigsten Nickelanteil von  $x = 0,09$  ist sowohl bei den Koerzitivfeldern, wie auch den Remanenzen ein vierzähliger Verlauf und eine Zweizähligkeit zu erkennen. Die magnetisch leichten Achsen liegen dabei bei ca.  $0^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $180^\circ$  und  $270^\circ$ , was den Kristallachsen in  $\langle 100 \rangle$ - und  $\langle 010 \rangle$ -Richtung entspricht. Das mittlere Koerzitivfeld liegt bei ca. 264 G und variiert davon um  $\pm 5$  G. Die Remanenzen stellen dagegen einen um  $45^\circ$  verschobenen Verlauf dar, weisen also entlang der  $\langle 110 \rangle$ - und  $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ -Kristallachsen Maxima auf. Die Remanenzen variieren um  $(4,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$  emu.

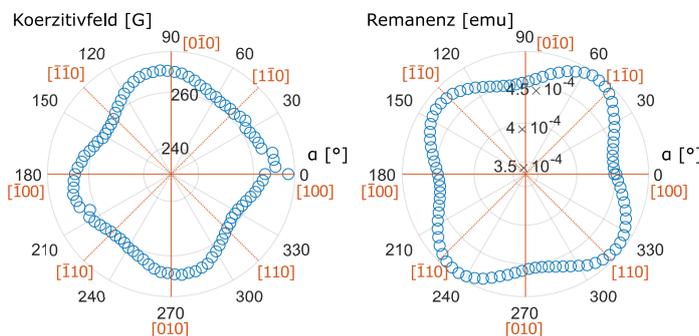


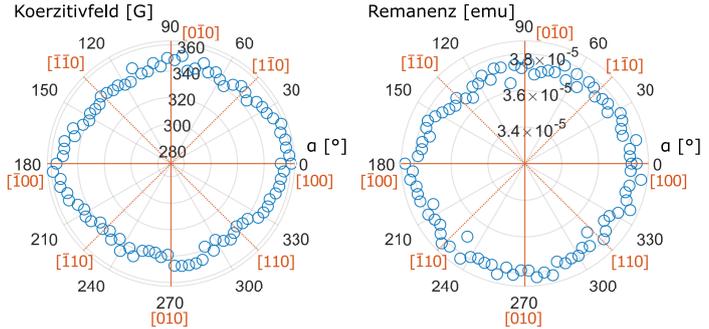
Abbildung 5.19: Koerzitivfeld und Remanenz der Probe *NFOMgO\_180201* mit  $x = 0,09$ . In beiden Verläufen ist eine Vierzähligkeit und eine Überlagerung mit einer Zweizähligkeit zu erkennen, wobei die Maxima und Minima der Verläufe zueinander um  $45^\circ$  verschoben sind.

**NFOMgO\_171024,  $x = 0,24$ ,  $d = 37,8$  nm**

Die Verläufe der Koerzitivfelder und Remanenzen der Nickelferritschicht mit  $x = 0,24$  sind in Abb. 5.20 dargestellt. Das Koerzitivfeld zeigt ein uniaxiales Verhalten mit einem durchschnittlichen Koerzitivfeld von ca. 350 G und Abweichungen von diesem um ca.

$\pm 7$  G. Zusätzlich ist eine leichte Vierzähligkeit vorhanden. Die beiden zentralen Maxima liegen bei  $0^\circ$  und  $180^\circ$ . Gemeinsam mit den Positionen der schwächeren Maxima bei  $90^\circ$  und  $270^\circ$ , lässt sich aussagen, dass die magnetisch leichten Achsen entlang der  $\langle 110 \rangle$ - bzw.  $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ -Kristallachsen liegen. Die Remanenzen zeigen ein isotropes Verhalten bei ca.  $(3,75 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$  emu. Gemeinsam mit der Probe mit  $x = 0,52$  ist diese die kleinste vermessene Probe (vgl. Tabelle 5.1). Das starke Rauschen im Vergleich zum Signal kann auf den geringen Anteil magnetischen Materials zurückzuführen sein. In [52] wurde für kleine Probengrößen ein ebenfalls ein starkes Rauschen festgestellt.

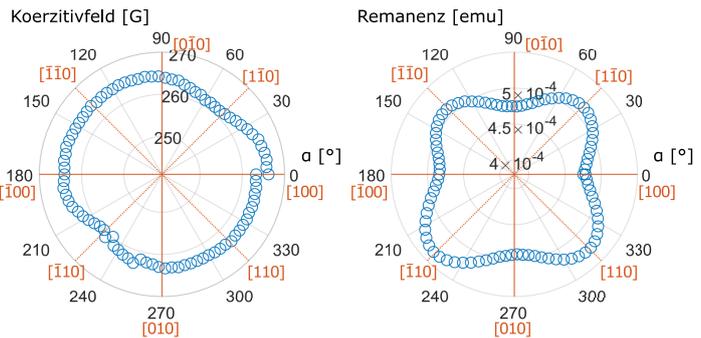
Abbildung 5.20: Koerzitivfeld und Remanenz der Probe *NFOMgO\_171024* mit  $x = 0,24$ . Der Verlauf der Koerzitivfelder zeigt eine uniaxiale Anisotropie, zusätzlich ist eine leichte Vierzähligkeit erkennbar. Die Remanenz zeigt ein isotropes Verhalten.



#### NFOMgO\_180418, $x = 0,38$ , $d = 24$ nm

Abbildung 5.21 zeigt die Koerzitivfelder und Remanenzen der  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ -Schicht mit  $x = 0,38$  in Abhängigkeit des Drehwinkels  $\alpha$ . Der Verlauf der Koerzitivfelder zeigt zwei deutliche Minima bei ca.  $45^\circ$  und  $225^\circ$ . Die Position der Minima deutet auf die Position der magnetisch leichten Achse entlang der  $\langle 110 \rangle$ -Kristallachsen. Das mittlere Koerzitivfeld liegt bei ca. 263 G mit einer Variation von etwa nur  $\pm 3$  G. Der Verlauf der Remanenz weist Minima entlang der  $\langle 100 \rangle$ - und  $\langle 010 \rangle$ -Kristallachsen auf. Die Werte der Remanenz liegen im Bereich von  $(5,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$  emu.

Abbildung 5.21: Koerzitivfeld und Remanenz der Probe *NFOMgO\_180418* mit  $x = 0,38$ . Die Remanenzen zeigen eine Vierzähligkeit, während der Verlauf der Koerzitivfelder eine Zweizähligkeit zeigt.



#### NFOMgO\_171109, $x = 0,52$ , $d = 37,7$ nm

In Abb. 5.22 sind die Verläufe der Remanenzen und Koerzitivfelder der Nickelferritschicht mit  $x = 0,52$  dargestellt. Bei ca.  $90^\circ$  und  $270^\circ$  befinden sich zwei Maxima. Die uniaxiale Struktur resultiert in einer magnetisch leichten Achse entlang der  $\langle 010 \rangle$ -Kristallachse und einer magnetisch schweren Achse entlang der  $\langle 100 \rangle$ -Kristallachse, jedoch kann auf Grund der Ungenauigkeit der Daten, dies nicht gewiss bestätigt werden. Die Remanenzen der einzelnen Messungen liegen im Bereich von  $(5,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$  emu und verlaufen isotrop.

Ein Grund hierfür kann die Probengröße sein. Ein ähnliches Problem trat bei der Probe *NFOMgO\_171024* mit  $x = 0,38$  auf, die ebenfalls eine deutlich geringe Fläche hat.

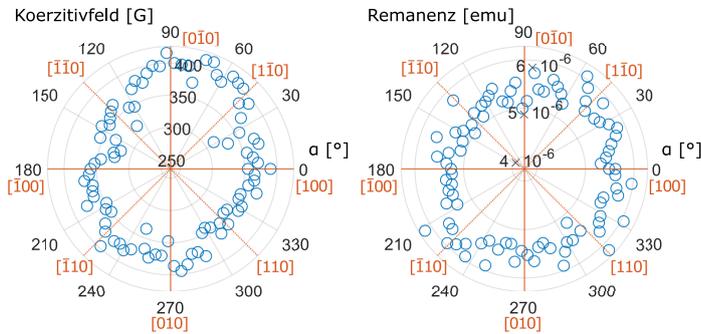


Abbildung 5.22: Koerzitivfeld und Remanenz der Probe *NFOMgO\_171109* mit  $x = 0,52$ . Beide Verläufe zeigen eine nahezu isotrope Struktur. Bei den Koerzitivfeldern lässt sich eine uniaxiale Anisotropie mit magnetisch leichter Achse entlang der  $\langle 010 \rangle$ -Kristallrichtung erahnen.

### NFOMgO\_171206, $x = 0,76$ , $d = 37,7$ nm

Die Probe mit  $x = 0,76$ , dessen Koerzitivfelder und Remanenzen in Abbildung 5.23 dargestellt sind, zeigt eine deutliche zweizählige Struktur, die mit von einer schwächeren Vierzähligkeit überlagert ist. Die uniaxiale Struktur liegt entlang der  $\langle 110 \rangle$ -Kristallachse und ist um  $45^\circ$  zur Vierzähligkeit gedreht. Die Maxima liegen bei ca.  $0^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $180^\circ$  und  $270^\circ$ , somit liegen die magnetisch leichten Achsen entlang der  $\langle 100 \rangle$ - bzw.  $\langle 010 \rangle$ -Kristallachse. Das mittlere Feld liegt dabei bei ca. 500 G und variiert um ca.  $\pm 40$  G. Die Remanenz zeigt eine vierzählige Struktur, mit Minima entlang der  $\langle 100 \rangle$ - und  $\langle 010 \rangle$ -Kristallachsen. Die Werte liegen im Bereich  $(4,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$  emu.

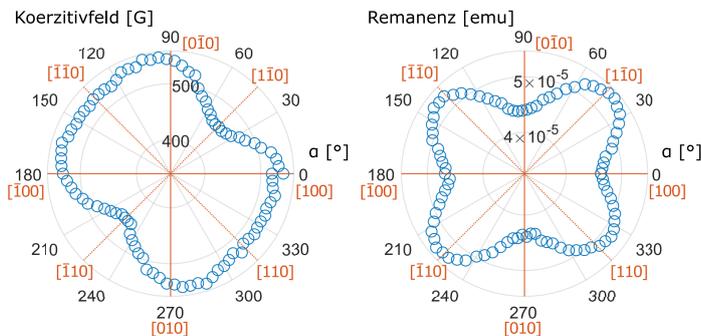
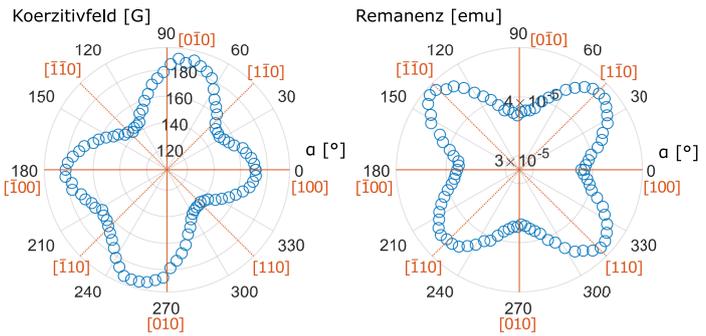


Abbildung 5.23: Koerzitivfeld und Remanenz der Probe *NFOMgO\_171206* mit  $x = 0,76$ . Das Koerzitivfeld zeigt eine vierzählige Struktur mit einer stark ausgeprägten Zweizähligkeit. Die Remanenz ist vierzählig.

### NFOMgO\_180315, $x = 0,82$ , $d = 24,4$ nm

In Abbildung 5.24 ist die Probe mit dem größten Nickelgehalt von  $x = 0,82$  dargestellt. Die Schicht zeigt ein vierzähliges Verhalten überlagert mit einer geringen Zweizähligkeit der Koerzitivfelder und Remanenzen. Bei den Koerzitivfeldern ist neben einer vierzähligen Struktur zusätzlich eine uniaxiale Struktur zu erkennen. Die Maxima und damit die magnetisch leichten Achsen, liegen entlang der  $\langle 100 \rangle$ - und  $\langle 010 \rangle$ -Kristallachsen. Die Koerzitivfelder liegen im Bereich von  $165 \pm 25$  G. Die Remanenz zeigt ebenfalls eine vierzählige Struktur, die im Vergleich zu den Koerzitivfeldern um  $45^\circ$  verschoben ist.

Abbildung 5.24: Koerzitivfeld und Remanenz der Probe *NFOM-gO\_180315* mit  $x = 0,82$ . Sowohl das Koerzitivfeld, als auch die Remanenz weisen eine vierzählige Struktur auf die von einer schwächeren Zweizähligkeit überlagert ist. Die beiden Verläufe sind zueinander um  $45^\circ$  verschoben.



### Vergleich der Proben

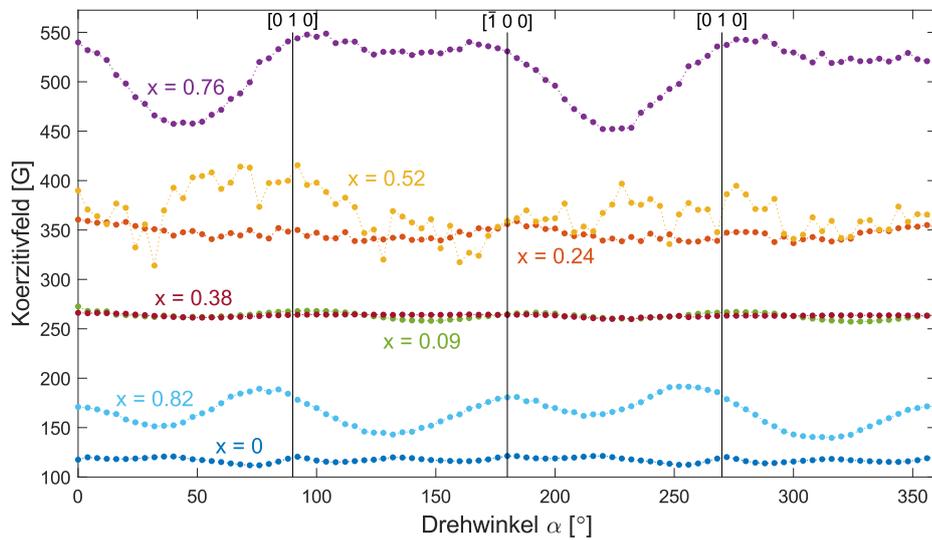


Abbildung 5.25: Vergleich der Koerzitivfelder der vermessenen Proben in Abhängigkeit des Drehwinkels  $\alpha$ . In allen nickelhaltigen Proben bis auf die Schichten mit  $x = 0,38$  und  $x = 0,52$  ist, wie bereits bei den FMR-Messungen festgestellt, eine vierzählige magnetische Anisotropie zu erkennen. Die magnetisch leichten Achsen liegen dabei ebenfalls entlang der  $\langle 100 \rangle$ - und  $\langle 010 \rangle$ -Kristallachsen. Die Magnetit Probe weist neben einer um  $45^\circ$  verschobenen Vierzähligkeit scharfe Peaks entlang der  $\langle 100 \rangle$ - und  $\langle 010 \rangle$ -Kristallachsen auf. Zwischen dem Nickelgehalt und der Verläufen der Koerzitivfelder fällt kein Zusammenhang auf.

Abb. 5.25 zeigt die Koerzitivfelder in Abhängigkeit des Drehwinkels  $\alpha$  der verschiedenen Proben. Die Magnetitschicht ( $x = 0$ ) ist die einzige der Proben, deren magnetisch schweren Achsen entlang der  $\langle 100 \rangle$ - und  $\langle 010 \rangle$ -Kristallachsen liegen. Zudem ist es die einzige Probe, die scharfe Peaks als Teil der Vierzähligkeit entlang der magnetisch schweren Achsen zeigt. In den beiden Proben mit der geringsten Probengröße ( $x = 0,24$  &  $x = 0,52$ ) kann eine isotrope Struktur erkannt werden. Diese beiden Schichten bilden eine Ausnahme insofern, dass keine Anisotropie aufgrund ihrer Probengröße und dem daraus resultierenden Rauschen festgestellt werden kann. Alle anderen Proben mit einem Zusatz von Nickel zeigen Maxima in ihrem Verlauf bei ca.  $0^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $180^\circ$  und  $270^\circ$ , sowie Minima die um  $45^\circ$

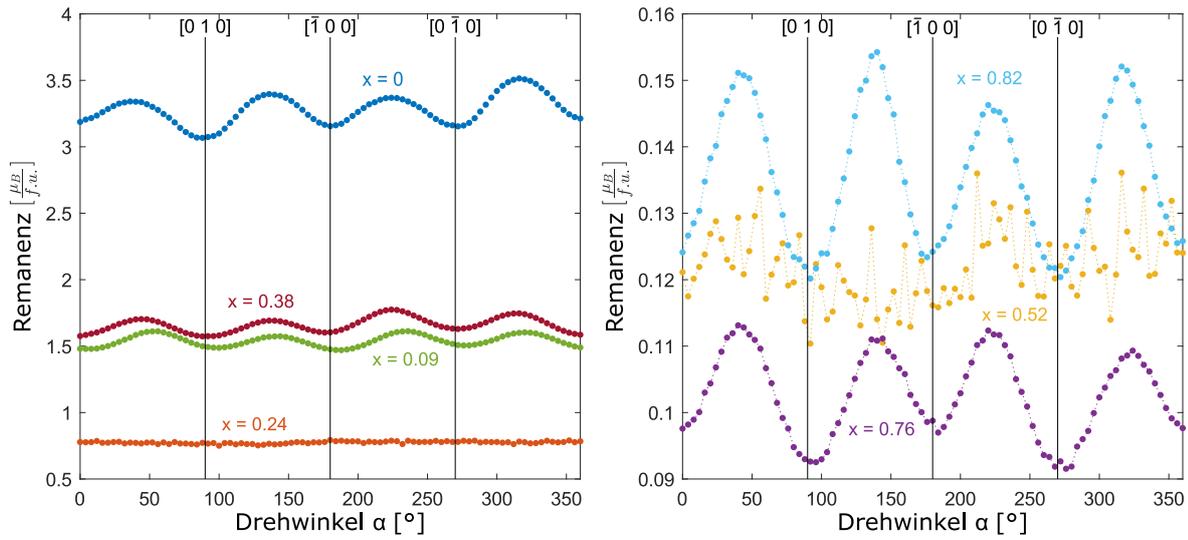


Abbildung 5.26: Vergleich der Remanenzen  $[\frac{\mu B}{f.u.}]$  der Nickelferritschichten gegen den Drehwinkel  $\alpha$ . In allen Proben, mit Ausnahme von den Proben mit  $x = 0,24$  (orange) und  $x = 0,52$  (gelb), ist eine Vierzähligkeit der Remanenz zu erkennen. Im Gegensatz zu den Koerzitivfeldern, sind keine der Verläufe im Bezug auf die Kristallachsen zu einander verschoben.

dazu verschoben sind. Dennoch kann ausgesagt werden, dass durch die Zugabe von Nickel die magnetisch leichten Achsen nun entlang der  $\langle 100 \rangle$ - und  $\langle 010 \rangle$ -Kristallachsen liegen, es also eine Verschiebung um  $45^\circ$  gab. In [52] wurde für Magnetitschichten gezeigt, dass die Probengröße keinen Einfluss auf die Koerzitivfelder haben. Die Schichtdicke hingegen kann einen Einfluss auf die Werte der Koerzitivfelder haben [40].

Die Proben können, aufgrund ihrer unterschiedlichen Schichtdicken, in zwei Gruppen eingeteilt werden. Die Proben mit  $x = 0,24$ ,  $x = 0,52$  und  $x = 0,76$  besitzen eine Dicke von ca. 37,7 nm. In [40] wurde an Hand von Magnetitschichten gezeigt, dass die Koerzitivfelder mit der Probendicke zunehmen. Dieses Verhalten kann mit diesen Messungen bestätigt werden. Diese drei dickeren Proben zeigen höhere Koerzitivfelder als die verbliebenen Proben, die eine Dicke von ca. 24 nm besitzen. Dabei weist die Probe mit dem höchsten Nickel-Anteil ( $x = 0,76$ ) die höchsten Koerzitivfelder auf, mit sinkendem Nickelanteil sinken zusätzlich die Koerzitivfelder. In den dünneren Proben kann jedoch nicht die gleiche Abhängigkeit der Koerzitivfelder vom Nickelgehalt erkannt werden. Hier besitzt die Probe mit dem höchsten Nickel-Anteil ( $x = 0,82$ ) die geringsten Felder und die beiden anderen Proben ( $x = 0,38$  und  $x = 0,09$ ) zeigen geringere, aber in etwa gleichstarke Felder.

Die beiden kleinen Proben ( $x = 0,24$  &  $x = 0,52$ ) ausgenommen, zeigen alle nickelhaltigen Schichten eine Überlagerung zwischen einer Vierzähligkeit und einer uniaxialen Anisotropie. Diese ist für die Proben mit  $x = 0,38$  und  $x = 0,76$  am stärksten im Vergleich zur Vierzähligkeit, für diese Proben kann ein Plateau in den Bereichen  $90^\circ - 180^\circ$  und  $270^\circ - 360^\circ$  erkannt werden. In drei der Proben ( $x = 0,09, x = 0,38$  und  $x = 0,82$ ) liegen die Maxima der Zweizähligkeit entlang der  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -Richtung, für die Probe mit  $x = 0,76$  liegen die Maxima der Zweizähligkeit entlang der  $\langle 110 \rangle$ -Richtung.

In Abbildung 5.26 sind die Remanenzen gegen den Drehwinkel der Proben dargestellt. Dabei wurde die Grafik in zwei Teile aufgeteilt, um die einzelnen Verläufe besser darzustellen. Da die Remanenz von der Größe der Fläche der vermessenen Probe abhängt, wurde diese dazu in der Einheit  $[\frac{\mu_B}{f.u.}]$  dargestellt. Diese gibt die Stärke des magnetischen Moments in  $\mu_B$  pro Formeleinheit an. Allgemein gilt für das magnetische Moment  $m_{fu}$  pro Formeleinheiten (engl. formula unit, f. u.) der Zusammenhang:

$$m_{fu} = m \frac{V_{fu}}{V_s}. \quad (5.1)$$

Dabei ist  $V_{fu}$  das Volumen der Formeleinheit und  $V_s$  das Volumen der magnetischen Schicht. Das Volumen der Schicht kann aus der Dicke  $d$  und der Fläche  $A$  berechnet werden. Für  $V_{fu}$  gilt für inverse Spinelle, wie Magnetit oder Nickelferrit, dass die Einheitszelle  $V_{EZ}$  aus 8  $fu$  besteht. Mit der Gitterkonstanten  $a$  ergibt sich so insgesamt aus Gl. (5.1):

$$m_{fu} = m \frac{a^3}{8Ad}. \quad (5.2)$$

Bis auf die beiden Proben mit der geringsten Probengröße ( $x = 0,24$  und  $x = 0,52$ ), in denen wie schon im Koerzitivfeld ein isotroper Verlauf festgestellt wird (vgl. Abb. 5.23 und Abb. 5.22), ist in allen Proben eine deutliche Vierzähligkeit sichtbar.

Im Vergleich zu den Koerzitivfeldern findet hier zwischen Magnetit und nickelhaltigen Schichten keine Verschiebung der Verläufe bei der Zugabe von Nickel ab. Die Minima der Remanenzen liegen entlang der  $\langle 100 \rangle$ - und  $\langle 010 \rangle$ -Kristallachsen, die Maxima liegen dagegen um  $45^\circ$  verschoben.

Aufgrund der gewählten Einheit können die Remanenzen unabhängig von den Dimensionen der Probe betrachtet werden. Es lässt sich ein Zusammenhang zwischen den Nickel-Anteil und der mittleren Remanenz feststellen. Die Magnetit Probe besitzt die höchste Remanenz mit ca.  $3,3 \frac{\mu_B}{f.u.}$ , jedoch nimmt diese mit steigendem Nickelanteil nicht stetig ab. Die drei Proben mit dem geringsten Nickel-Anteil ( $x = 0,09$ ,  $x = 0,24$  &  $x = 0,38$ ) haben mit ca.  $1,6 \frac{\mu_B}{f.u.}$  und ca.  $0,8 \frac{\mu_B}{f.u.}$  eine Remanenz die eine Größenordnung über der der Proben mit dem höheren Anteilen ( $x = 0,52$ ,  $x = 0,76$  &  $x = 0,82$ ) liegt. Diese liegen bei ca.  $0,14 \frac{\mu_B}{f.u.}$  ( $x = 0,82$ ),  $0,125 \frac{\mu_B}{f.u.}$  ( $x = 0,52$ ) und  $0,1 \frac{\mu_B}{f.u.}$  ( $x = 0,76$ ). In Abb. 5.27 sind die mittleren Remanenzen in Abhängigkeit des Nickelanteils dargestellt. Bis auf die Probe mit  $x = 0,38$  nimmt die Remanenz mit steigendem Nickelanteil ab.

## 5.7 Diskussion

In diesem Abschnitt sollen die Ergebnisse der vorherigen Kapitel diskutiert werden.

### XPS Untersuchungen zur Stöchiometrie

Nach der Herstellung der Nickelferritschichten auf MgO(001) wurden *in-situ* Untersuchungen mit Hilfe von XPS und LEED durchgeführt. Dazu wurde an Hand der XP-Spektren die atomare Zusammenstellung und der Nickelanteil unter den Kationen der Schichten betrachtet. In den Spektren sind die charakteristischen Signale für Magnetit und Nickelferrit sichtbar. Die Spektren zeigen die charakteristischen Spektren für Magnetit und Nickelferrit. Mit steigendem Nickelanteil steigt die Größe des Ni 3p-Signals im Vergleich

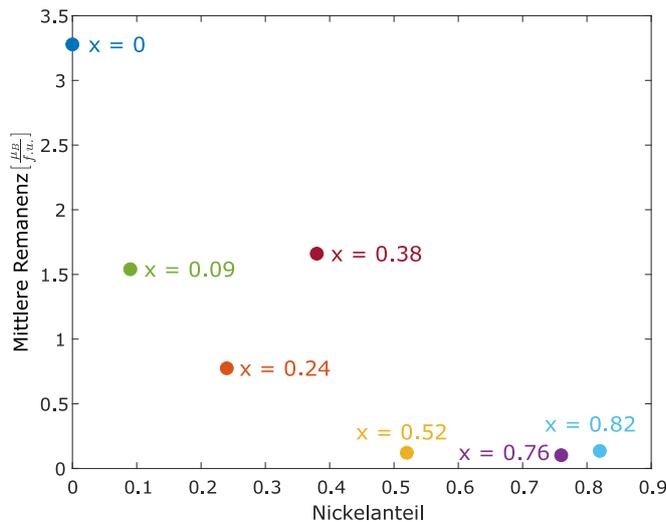


Abbildung 5.27: Mittlere Remanenzen in Abhängigkeit des Nickelgehalts. Mit der Ausnahme des Ausreißers mit  $x = 0,38$  kann eine Abnahme der Remanenz mit der Zunahme von Nickel beobachtet werden.

zum Fe 3p-Signal. Um den kationischen Nickelanteil zu bestimmen, wurden zuerst die O 1s-Signale ausgewertet, um Auskunft über die Aufladung der Proben zu erhalten. Mit diesen wurde die Region der Fe 3p- und Ni 3p-Signale mit insgesamt 10 Kurven angenähert. In den Proben mit einem Nickelanteil von  $x \geq 0,7$  wurde zudem die Anwesenheit einer Schulter im Ni2p Signal überprüft. Diese würde auf die Bildung von Nickeloxid in der Schicht deuten [43, 44]. In den hergestellten Schichten wurde eine solche Schulter nicht festgestellt, wodurch darauf geschlossen werden kann, dass keine NiO-Cluster entstanden sind. So lässt sich darauf schließen, dass die hergestellten Schichten keine Verunreinigungen enthalten und kein Nickeloxid-Cluster in den Schichten entstanden ist. Zusätzlich wurde für die Fe 2p-Signale betrachtet, dass diese zu höheren Bindungsenergien bei steigendem Nickelanteil shiften. Dies ist auf den größeren Anteil der  $\text{Fe}^{3+}$ - im Vergleich zu den  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationen zurückzuführen.

### XRR

Die Proben wurden an der Universität Bielefeld mit einem Röntgendiffraktometer mittels Röntgenreflektometrie auf ihre Schichtdicke untersucht. Dies zeigte, dass die Proben in zwei Serien unterteilt werden können. Die ersten vier Proben besitzen eine Schichtdicke von ca. 37 nm, die drei zuletzt hergestellten Schichten eine Schichtdicke von etwa 24 nm. Dabei wurde die Schichtdicke der zuletzt hergestellten Probe ( $x = 0,38$ ) mit  $d = 24$  nm nur im Vergleich mit den anderen beiden Proben dieser Serie abgeschätzt, da diese nicht vermessen wurde. Da die Dicke der beiden anderen Proben dieser zweiten Serie konstant ist, kann jedoch davon ausgegangen werden, dass die Dicke der letzten Probe mit denen der beiden zuvor hergestellten übereinstimmt.

### LEED

Die LEED-Bilder der Substrate zeigen deutlich die erwartete quadratische ( $1 \times 1$ )-Oberflächenstruktur des MgO(001)-Substrats. In den LEED-Bildern der Nickelferritschichten ist die quadratische ( $1 \times 1$ )-Oberflächenstruktur zu erkennen. Da das LEED-Bild eine Abbildung im reziproken Raum darstellt und die Gitterkonstante der Nickelferritschichten ca. doppelt so groß ist wie von MgO, ist die Oberflächenstruktur der NFO-Schicht halb so groß wie die des MgO Substrats. Zusätzlich kann in den Schichten bis zu einem Nickelanteil

von  $x = 0,38$  die für Magnetit charakteristische  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Struktur [47] erkannt werden. Dies zeigt, dass für diese Schichten in der Oberfläche noch Magnetit vorhanden ist. Eine Analyse der FWHM des (22)-Peaks zeigt, dass die Breite mit steigendem Nickelanteil zunimmt, somit eine höhere Defektdichte an der Oberfläche vorliegt. In allen Bildern sind die einzelnen Peaks dennoch scharf zu erkennen, was auf eine gut geordnete Schicht mit geringer Defektdichte deutet.

### FMR

Nur die drei ersten hergestellten Proben wurden mit FMR vermessen, davon konnte bei wiederum nur zwei die resultierenden Daten ausgewertet werden. Dem Anhang kann Abb. A.1 entnommen werden, in der der Verlauf der fehlgeschlagenen Messung dargestellt wird. In den beiden erfolgreichen Messungen kann eine vierzählige Anisotropie erkannt werden. In der Nickelferritschicht ist zusätzlich eine ausgeprägte uniaxiale Anisotropie vorhanden, für die Magnetitprobe fällt diese im Vergleich zur Vierzähligkeit schwächer aus. Die Resonanzfelder der Nickelferritschicht liegen bei Werten von ca.  $2045 \pm 15$  G, sind somit deutlich über den Resonanzfeldern der Magnetitschicht mit  $1740 \pm 50$  G. Da keine weiteren Proben untersucht werden konnten, kann kein Trend zur Abhängigkeit vom Nickelanteil bestimmt werden.

Für die Magnetitschicht liegen die magnetisch schweren Achsen entlang der  $\langle 100 \rangle$ - und  $\langle 010 \rangle$ -Kristallachsen, dagegen sind diese bei der Probe mit Nickel um  $45^\circ$  dazu verschoben und liegen in den  $\langle 110 \rangle$ - und  $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ -Kristallachsen.

Die Verläufe der FWHM der Signale sind in beiden Fällen von der Form zu denen der Resonanzfelder parallel. In beiden Fällen liegt eine vierzählige und bei der Probe mit Nickel eine deutliche Überlagerung mit einer zweizähligen Anisotropie vor. Im Fall der Magnetitschicht sind die beiden Verläufe jedoch um  $45^\circ$  und bei der Nickelferritschicht um ca.  $20^\circ$  verschoben. Dieses Verhalten wurde in [40] nicht beobachtet, dort lag zwischen den Kurven keine Verschiebung vor. Auf Grund der wenigen erfolgreichen Messungen konnte dieses Verhalten nicht weiter untersucht werden.

### VSM

Die Nickelferritschichten mit  $x = 0,24$  und  $x = 0,52$  sind die einzigen beiden Proben, in der lediglich eine zweizählige Struktur im Verlauf der Koerzitivfelder sichtbar sind. Zusätzlich ist bei der Probe mit  $x = 0,24$  die Variation der Felder am geringsten und der Verlauf ist annähernd isotrop. In der Probe mit einem Nickelanteil von  $x = 0,52$  ist eine deutlich größere Variation in den Feldern zu beobachten. Für beide Proben ist die Probengröße deutlich kleiner als bei den restlichen Schichten. Im Vergleich weicht diese um einen Faktor von 10 ab. Dies erklärt das starke Rauschen in den Messungen und warum keine eindeutige Anisotropie bestimmt werden konnte. Beide Proben besitzen zudem ein mittleres Koerzitivfeld von ca. 360 G.

In allen Proben ist eine Zweizähligkeit vorhanden, die im Vergleich zur Vierzähligkeit unterschiedlich stark ausgeprägt ist. In den Proben mit  $x = 0,38$  und  $x = 0,76$  der uniaxiale Beitrag am stärksten. Mit Ausnahme der beiden Schichten mit der geringen Probengröße ( $x = 0,24$  und  $x = 0,52$ ) weisen die uniaxialen Anisotropien in  $\langle 110 \rangle$ - bzw.  $\langle \bar{1}\bar{1}10 \rangle$ -Richtung. Ursprung dieser uniaxialen Beiträge kann durch den schrägen Winkel sein unter dem die Schichten aufgedampft wurden. Die Verdampfer in der Präparationskammer

sind so platziert, dass die Aufdampfrichtung zu einem geringen Anteil entlang der Oberflächendiagonalen der Schichten (was der  $\langle 110 \rangle$ - bzw.  $\langle \bar{1}10 \rangle$ -Richtung entspricht) verläuft. Bei der Magnetitschicht liegen die magnetisch schweren Achsen entlang der  $\langle 100 \rangle$ - und  $\langle 010 \rangle$ -Kristallachsen. Dagegen verlaufen für die Nickelferritschichten mit  $x > 0$  die magnetisch schweren Achsen um  $45^\circ$  gedreht auf den  $\langle 110 \rangle$ - und  $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ -Kristallachsen. Für die Magnetitschicht sind in der vierzähligen Struktur zusätzlich scharfe Peaks entlang der  $\langle 100 \rangle$ - und  $\langle 010 \rangle$ -Kristallachsen sichtbar, welche auf einen Zerfall der magnetischen Domänen zurückgeführt werden können. Diese wurden in [40] für Magnetitschichten mit den Dicken  $d = 10$  nm und  $d = 19$  nm beobachtet, für eine vergleichbare Schicht mit  $d = 38$  nm jedoch nicht. Die Magnetitschicht besitzt das kleinste mittlere Koerzitivfeld mit ca. 115 G.

Durch die Zugabe von Nickel erhöhen sich die Koerzitivfelder, jedoch ist kein allgemeines Wachstum der Koerzitivfelder in Abhängigkeit des Nickelanteils zu beobachten. So besitzt die Probe mit dem höchsten Nickel-Anteil von  $x = 0,82$  das zweitkleinste mittlere Koerzitivfeld mit ca. 165 G und die Probe mit  $x = 0,76$  das höchste mittlere Feld mit ca. 500 G. Lediglich für die Proben mit größerer Schichtdicke ( $x = 0,24$ ,  $x = 0,52$  und  $x = 0,76$ ) nimmt das mittlere Koerzitivfeld mit steigendem Nickel-Anteil zu. Da alle Nickelferritschichten höhere Koerzitivfelder aufweisen als die Magnetitschicht, kann davon ausgegangen werden, dass durch die Zugabe von Nickel mit  $x \leq 0,82$  die Felder steigen. Über den weiteren Verlauf für Schichten mit  $x > 0,82$  kann keine Aussage getroffen werden. Wie in [40, 52] beschrieben sind die Koerzitivfelder unabhängig von der Schichtdicke, stattdessen wurde in [54] gezeigt, dass das Koerzitivfeld von der lateralen Defektdichte abhängen kann. Die magnetischen Momente können an den Korn- und Antiphasengrenzen pinnen, wodurch ein höheres Magnetfeld benötigt wird bevor sie umpolen. Es kann insgesamt daher gesagt werden, dass die Tendenz zu höheren Koerzitivfeldern mit steigendem Nickelanteil möglicherweise auf die höhere Defektdichte zurückgeführt werden kann. Dies würde für die Nickelferritschichten mit  $x > 0$  bedeuten, dass diese eine größere Defektdichte besitzen.

Analog zu den Verläufen der Koerzitivfelder, kann für die Remanenzen in Abhängigkeit des Drehwinkels keine vierzählige Struktur für die Proben mit  $x = 0,24$  und  $x = 0,52$  erkannt werden. In beiden Fällen ist ein isotropes Verhalten vorhanden, dabei liegt die Remanenz für  $x = 0,24$  bei ca.  $0,8 \frac{\mu_B}{f.u.}$  und für  $x = 0,52$  bei  $0,125 \frac{\mu_B}{f.u.}$ . In den anderen Proben ist in allen Fällen eine deutliche vierzählige Struktur erkennbar, deren Minima unabhängig vom Nickelanteil entlang der  $\langle 110 \rangle$  bzw.  $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ -Kristallachsen liegen, im Vergleich zu den Koerzitivfeldern sind die Verläufe um  $45^\circ$  gedreht. Nur bei der Magnetitschicht stimmen die Richtungen der Maxima bzw. Minima in Koerzitivfeldern und Remanenzen überein. Die Magnetitschicht besitzt die größten Werte für die Remanenzen mit ca.  $3,3 \frac{\mu_B}{f.u.}$ , die Proben mit  $x = 0,38$  und  $x = 0,09$  liegen bei ca.  $1,6 \frac{\mu_B}{f.u.}$ . Die geringsten Remanenzen können bei den drei Proben mit den höchsten Nickelanteilen beobachtet werden. Diese liegen im Bereich von ca.  $0,1 \frac{\mu_B}{f.u.}$  ( $x = 0,76$ ) bis  $0,14 \frac{\mu_B}{f.u.}$  ( $x = 0,82$ ). Die Remanenz nimmt mit steigendem Nickelzusatz ab, dies ist in Abb. 5.27 zu sehen. Nur die Probe mit  $x = 0,38$  passt nicht zu dem Trend.

Die Hysteresekurven der drei Proben mit dem höchsten Nickelanteil besitzen eine Kurvenform die über einen größeren Magnetfeldbereich geöffnet ist, im Anhang in Abb. A.2 ist ein Verlauf beispielhaft dargestellt. Diese Kurvenform mit schwachen Remanenzen im Vergleich zu den Sättigungsmagnetisierungen kann auf mehr antiferromagnetische Kopp-

lungen zurückzuführen sein [55]. Die vergleichsweise rechteckige Form des Magnetits (vgl. Abb. 5.17) deutet stattdessen auf vorzugsweise ferromagnetische Kopplungen. In der inversen Spinellstruktur liegen die magnetischen Momente der beiden  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen in antiferromagnetischer Anordnung und das  $\text{Fe}/\text{Ni}^{2+}$ -Ion in ferromagnetischer Anordnung zum  $\text{Fe}^{3+}$ -Ion auf dem Tetraeder-Platz [56]. In [57] konnte gezeigt werden, dass bei der Herstellung von Nickelferritschichten die  $\text{Ni}^{2+}$ - die  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationen mit steigendem Nickelanteil ersetzen. Das selbe Verhalten konnte bei  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Schichten die mit Co dotiert wurden beobachtet werden [58, 59]. Daher kann für die hergestellten Schichten angenommen werden, dass die  $\text{Ni}^{2+}$ - die  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationen bei dem Aufdampfprozess ersetzen.

Bei Vergleich von idealem  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  bleiben die Relationen der Austauschwechselwirkungen zwischen den verschiedenen Plätzen in der Einheitszelle gleich, für die Tetraederplätze (A) und Oktaederplätze (B) gilt  $J_{AB} > J_{AA} > J_{BB}$  [60, 61]. Daher kann davon ausgegangen werden, dass ein partieller Austausch von  $\text{Fe}^{2+}$ - durch  $\text{Ni}^{2+}$ -Kationen auf den B-Plätzen nicht zu vermehrten (und damit auch nicht zu einem höheren Beitrag von) antiferromagnetischen Kopplungen führt. Der scheinbar stärkere antiferromagnetische Beitrag mit steigendem Nickel-Gehalt kann daher nicht durch den Austausch der  $\text{Fe}^{2+}$ - durch  $\text{Ni}^{2+}$ -Kationen hervorgerufen werden. Ein weiterer Grund können antiferromagnetische Kopplungen an Defekten oder zwischen magnetischen Domänen sein. Bis auf die Probe mit  $x = 0,82$  können die ermittelten Werte der Koerzitivfelder diese Aussage stützen, wenn angenommen wird, dass die Stärke der Koerzitivfelder von der lateralen Defektdichte abhängen. So können die Defekte antiferromagnetische Kopplungen hervorrufen und damit durch Pinning ebenfalls die Koerzitivfelder erhöhen. Ein genereller Trend kann an dieser Stelle jedoch nicht beschrieben werden, da es unklar ist, wie der Verlauf für höhere Nickelanteile weitergeht.

### Vergleich der Messmethoden

Zuletzt sollen die Ergebnisse der beiden Messmethoden FMR und VSM verglichen werden. Nur zwei Proben konnten mit beiden Apparaturen vermessen werden. Für die Magnetschicht zeigt sich eine übereinstimmend vierzählige Anisotropie, die ihre magnetisch schwere Achsen entlang der  $\langle 100 \rangle$ - und  $\langle 010 \rangle$ -Kristallachsen besitzen. Die Nickelferritschicht mit  $x = 0,24$  zeigt beim VSM ein isotropes Verhalten, was auf die kleine Fläche der Probe zurückzuführen ist. In den FMR Messungen konnte eine Überlagerung einer Vierzähligkeit mit einer Zweizähligkeit beobachtet werden. Da die selben Beobachtungen in den VSM-Messungen der anderen Proben zu erkennen ist, kann angenommen werden, dass die Nickelferritschichten mit  $x = 0,24$  und  $x = 0,52$  die gleichen Anisotropien aufweisen wie die anderen Schichten. Aus den Messungen mit FMR und VSM geht hervor, dass die Zugabe von Nickel zu einer Drehung der Anisotropie um  $45^\circ$  führt. Damit verschieben sich die magnetisch leichten Achsen von Magnetit von den  $\langle 100 \rangle$ - und  $\langle 010 \rangle$ -Kristallachsen auf die  $\langle 110 \rangle$ - und  $\langle \bar{1}10 \rangle$ -Kristallachsen für Nickelferrit.

Weiterhin kann in beiden Messungen erkannt werden, dass die Zugabe von Nickel die Koerzitivfelder und Resonanzfelder im Vergleich zu Magnetit erhöht. Dabei kann aus den VSM Messungen keine eindeutige Abhängigkeit der Koerzitivfelder in Abhängigkeit des Nickelanteils festgestellt werden.



## 6 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es die magnetische Anisotropie ultradünner Schichten während des Übergangs von Magnetit zu Nickelferrit zu untersuchen. Dazu wurden  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ -Schichten mit unterschiedlichen Nickelanteilen  $0 \leq x \leq 0,82$  auf  $\text{MgO}(001)$  durch Molekularstrahlepitaxie hergestellt. Mit LEED wurde die Struktur der Oberflächen untersucht, mit XPS die chemische Zusammenstellung überprüft und mit XRR wurde die Schichtdicke der Filme bestimmt. Die magnetischen Eigenschaften wurden mit FMR und VSM untersucht.

In den LEED-Bildern aller Proben kann die  $(1 \times 1)$ -Oberflächenstruktur, wie sie für Nickelferritschichten zu erwarten ist, beobachtet werden. Für die Nickelferritschichten mit  $x > 0,5$  ist zusätzlich die  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{R}45^\circ$ -Überstruktur sichtbar, die charakteristisch für die Anwesenheit von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  an der Oberfläche ist. Zudem haben die Messungen ein kristallines und epitaktisches Wachstum gezeigt. Die XP-Spektren ergeben, dass in keiner der Schichten NiO-Cluster entstanden sind und dass das  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Verhältnis mit steigendem Nickelanteil steigt. Zusätzlich wurden die XP-Spektren verwendet, um die Stöchiometrien der Schichten zu bestimmen. Aus den XRR-Messungen folgt, dass die Proben in zwei separate Reihen nach ihrer Schichtdicke geordnet werden können. Vier der Proben besitzen eine Schichtdicke von ca. 35 – 37 nm die verbleibenden drei eine Schichtdicke von 24 nm.

Es konnten Messung mit FMR nur für drei Schichten mit keinem oder nur geringen Nickelanteil durchgeführt werden. Zum einen konnte für einem Nickelanteil von  $x = 0,52$  kein Signal in den Messung erkannt werden. Zum anderen konnte die Apparatur durch einen Defekt im späteren Verlauf dieser Arbeit nicht mehr verwendet werden. Aus den beiden erfolgreichen Messung folgt, dass das mittlere Resonanzfeld der Magnetitschicht kleiner als das der Probe mit zusätzlichem Nickel ( $x = 0,24$ ) ist. Zudem konnte zwischen dem Verlauf des Resonanzfeldes und der dazugehörigen Halbwertsbreite des Absorptionssignals für die Magnetitschicht eine Verschiebung von  $45^\circ$  festgestellt werden. Diese Verschiebung beträgt für die Nickelferritschicht lediglich ca.  $20^\circ$ . Sowohl für die Resonanzfelder, als auch für die Halbwertsbreiten variiert der Verlauf der Magnetitschicht deutlich stärker als in der Nickelferritschicht. Für Magnetit liegen die magnetisch schweren Achsen entlang der  $\langle 100 \rangle$ - und  $\langle 010 \rangle$ -Kristallachsen. Durch die Zugabe von Nickel verschiebt sich die Anisotropie um  $45^\circ$ , sodass die magnetisch leichten Achsen für Proben mit Nickel auf den  $\langle 100 \rangle$ - und  $\langle 010 \rangle$ -Kristallachsen liegen.

Analog zu den Ergebnissen der FMR Messungen, zeigen die VSM Untersuchungen, dass die magnetischen Achsen durch die Zugabe von Nickel um  $45^\circ$  im Vergleich zu Magnetit gedreht werden. Bei der Magnetitschicht liegen die magnetisch schweren Achsen entlang der  $\langle 100 \rangle$ - und  $\langle 010 \rangle$ -Kristallachsen, dagegen liegen für die Nickelferritschichten die magnetisch leichten Achsen auf den  $\langle 100 \rangle$ - und  $\langle 010 \rangle$ -Kristallachsen. In den Messungen von Proben mit kleiner Fläche konnte keine vierzählige Struktur in den Verläufen der Koerzitivfelder oder Remanenzen erkannt werden. Für diese beiden Proben liegt ein isotroper Verlauf vor. Für die anderen Proben ist eine Vierzähligkeit deutlich sichtbar. In allen Proben ist die Vierzähligkeit von einer Zweizähligkeit überlagert, die unterschiedlich stark im Vergleich zur vierzähligen Struktur ausfällt. Durch die Zugabe von Nickel erhöht sich im

---

Vergleich zu Magnetit das mittlere Koerzitivfeld, es stellt sich jedoch kein klarer Zusammenhang zwischen dem Nickelgehalt und der Stärke der Koerzitivfelder heraus. Dagegen kann bei der Remanenz in Abhängigkeit des Nickelanteils ein Trend erkannt werden. So nimmt die Remanenz mit steigendem Nickelanteil ab. Aus der Form der Hysteresekurven wird deutlich, dass bei hohem Nickelanteil die antiferromagnetische Kopplung stärker wird. Als möglicher Grund für die verstärkten antiferromagnetischen Beiträgen können Kopplungen an Defekten oder zwischen magnetischen Domänen genannt werden. Da keine Proben für  $x > 0,82$  hergestellt wurden, kann keine Aussage über den kompletten Übergang von Magnetit zu Nickelferrit getroffen werden.

## 7 Abstract

The goal of this thesis was the study of the magnetic anisotropy of ultra-thin films during the transition of magnetite to nickel ferrite. Using molecular-beam epitaxy, seven  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ -films with  $0 \leq x \leq 0.82$  on  $\text{MgO}(001)$  were made. LEED-pictures were used to study the structure of the surface, XP-spectra were recorded to determine the chemical composition and the electronic states. XRR was used to obtain the thickness of the films. The magnetic properties were examined using FMR and VSM.

The LEED-pictures show the  $(1 \times 1)$ -surface structure that was expected for the nickel ferrite films. For nickel ferrite films with  $x > 0.5$  additionally the  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})\text{R}45^\circ$ -superstructure can be observed suggesting that  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  formed in the surface of the film. The measurements show a crystalline and epitaxial growth of the material. The XP-spectra show the absence of NiO-cluster in the surface. Additionally, the  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  ratio increases for higher nickel contents. Furthermore, the XP-spectra were used to determine the stoichiometry of the films. The XRR measurements show that the films can be separated into two series according to their layer thickness. Four of the films possess a thickness of 35 – 37 nm, while the other three have a thickness of 24 nm.

Only three films without or with a small nickel content were observable with FMR. The film with  $x = 0.52$  showed no signal and thus could not be analysed. The films that were created later could not be measured due to the apparatus failing and needing to be repaired. The two successful measurements show that the median resonance field of the magnetite film is lower than that of the nickel ferrite film with  $x = 0.24$ . Furthermore, a shift of  $45^\circ$  could be observed between the course of the resonance field and the corresponding FWHM of the absorption signal of the magnetite film. This shift only amounts to about  $20^\circ$  for the nickel ferrite film. For both courses, the resonance field and the FWHM, the ones of the nickel ferrite film show a larger variation. Magnetite shows heavy magnetic axis along the  $\langle 100 \rangle$ - and  $\langle 010 \rangle$ -crystal axis. With the addition of nickel, the anisotropy shifts by  $45^\circ$  resulting in the magnetic easy axis of the nickel ferrite films to align with the  $\langle 100 \rangle$ - and  $\langle 010 \rangle$ -crystal axis.

As seen with the FMR results the VSM studies show a shift of the magnetic axis of the nickel ferrite films by  $45^\circ$  in comparison to the magnetite film. In the magnetite film the magnetic heavy axis align themselves with the  $\langle 100 \rangle$ - and  $\langle 010 \rangle$ -crystal axis while for the nickel ferrite films the magnetic easy axis align themselves with the  $\langle 100 \rangle$ - and  $\langle 010 \rangle$ -crystal axis. For the measurements with a small film area only an isotropic course could be observed. The other films show a fourfold magnetic anisotropy that is layered over a twofold course with varying intensity compared to the fourfold course. The addition of nickel increases the median coercivity but no correlation between the nickel content and the strength of the coercivity can be determined. A clear trend can be observed for the remanence however, with a decreasing nickel content the remanence decreases as well. The form of the hysteresis curves show that the antiferromagnetic couplings grow stronger with higher contents of nickel. One way to explain these strong antiferromagnetic contributions can be to assume they arise due to coupling with defects in the surface or between the domains. Because no films with  $x > 0.82$  were created it is not possible to make an

---

assumption about the whole transition of magnetite to nickel ferrite.

---

## Literatur

- [1] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, and H. Sowers. Layered Magnetic Structures: Evidence for Antiferromagnetic Coupling of Fe Layers across Cr Interlayers. *Physical Review Letters*, 57(19):2442–2445, 1986.
- [2] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Physical Review B*, 39(7):4828–4830, 1989.
- [3] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas. Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices. *Physical Review Letters*, 61(21):2472–2475, 1988.
- [4] A. Hoffmann and S. D. Bader. Opportunities at the frontiers of spintronics. *Physical Review Applied*, 4(4), 2015.
- [5] J. Cibert, J.-F. Bobo, and U. Lüders. Development of new materials for spintronics. *Comptes Rendus Physique*, 6(9):977–996, 2005.
- [6] K.H.J. Buschow, editor. *Handbook of Magnetic Materials*, volume 8. Elsevier, 1995.
- [7] A. Paulraj, Y. Kiros, M. Göthelid, and M. Johansson. NiFeO<sub>x</sub> as a Bifunctional Electrocatalyst for Oxygen Reduction (OR) and Evolution (OE) Reaction in Alkaline Media. *Catalysts*, 8(8):328, 2018.
- [8] V. Vij, S.Sultan, A. M. Harzandi, A. Meena, J. N. Tiwari, W.-G. Lee, T. Yoon, and K. S. Kim. Nickel-Based Electrocatalysts for Energy-Related Applications: Oxygen Reduction, Oxygen Evolution, and Hydrogen Evolution Reactions. *ACS Catalysis*, 7(10):7196–7225, 2017.
- [9] P. R. Kumar and S. Mitra. Nickel ferrite as a stable, high capacity and high rate anode for Li-ion battery applications. *RSC Advances*, 3(47):25058, 2013.
- [10] H. Zhao, Z. Zheng, K. W. Wong, S. Wang, B. Huang, and D. Li. Fabrication and electrochemical performance of nickel ferrite nanoparticles as anode material in lithium ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 9(10):2606–2610, 2007.
- [11] F. Wu, X.Wang, M. L., and H.Xu. A high capacity NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/RGO nanocomposites as superior anode materials for sodium-ion batteries. *Ceramics International*, 42(15):16666–16670, 2016.
- [12] H. Chen, J. Yan, H. Wu, Y. Zhang, and S. Liu. One-pot fabrication of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles on  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> nanosheet for enhanced water oxidation. *Journal of Power Sources*, 324:499–508, 2016.
- [13] A. Sutka. The Role of Stoichiometry on Gas Response of Nanostructured Sol-Gel Auto Combustion Derived Nickel Ferrite. *Sensor Letters*, 11(10):2010–2013, 2013.

- [14] H. Yin, H. P. Too, and G. M. Chow. The effects of particle size and surface coating on the cytotoxicity of nickel ferrite. *Biomaterials*, 26(29):5818–5826, 2005.
- [15] T. Ahmad, H. Bae, Y.f Iqbal, I. Rhee, S. Hong, Y. Chang, J. Lee, and D. Sohn. Chitosan-coated nickel-ferrite nanoparticles as contrast agents in magnetic resonance imaging. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 381:151–157, 2015.
- [16] A. A. Ati, Z. Othaman, and A. Samavati. Influence of cobalt on structural and magnetic properties of nickel ferrite nanoparticles. *Journal of Molecular Structure*, 1052:177–182, 2013.
- [17] A. Brandlmaier. Magnetische Anisotropie in dünnen Schichten aus Magnetit. *Diplomarbeit, Technische Universität München*, 2006.
- [18] J. M. D. Coey. *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge Archaeological Journal, 2009.
- [19] S. Hunklinger. *Festkörperphysik*. De Gruyter, 2014.
- [20] R. P. Feynman, R. B. Leighton, and M. Sands. *The Feynman Lectures on Physics*, volume 2. Addison-Wesley, 1977.
- [21] R. Gross and A. Marx. *Festkörperphysik*. De Gruyter, 2015.
- [22] K. Lenz. Magnetische Anisotropie und Dämpfungsmechanismen in ultradünnen 3d-Ferromagneten: eine FMR-Studie. *Doktorarbeit, Freie Universität Berlin*, 2005.
- [23] L. Landau and E. Lifshitz. On the theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies. *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion*, 8:153, 1935.
- [24] M. J. Schwarz. Aufbau und Charakterisierung eines FMR-Spektrometers für X- und K-Band. *Diplomarbeit, Technische Universität München*, 2008.
- [25] A. H. Morrish. *The principles of magnetism*. IEEE Magnetics Letters, 1980.
- [26] S. T. B. Gönnenwein. *Two-Dimensional Electron Gases and Ferromagnetic Semiconductors: Materials for Spintronics*. PhD thesis, Technische Universität München, 2003.
- [27] M. P. Seah and W. A. Dench. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surface and Interface Analysis*, 1(1):2–11, 1979.
- [28] T. Nordmann. Epitaxy of ultrathin nickel ferrite films on MgO(001) and SrTiO<sub>3</sub>(001). *Masterarbeit, Universität Osnabrück*, 2016.
- [29] D. A. Shirley. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. *Physical Review B*, 5:4709–4714, 1972.
- [30] J. H. Scofield. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 8(2):129–137, 1976.

- 
- [31] T. Yamashita and Peter H. Analysis of XPS spectra of Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> ions in oxide materials. *Applied Surface Science*, 254(8):2441–2449, 2008.
- [32] K. Oura, V. G. Lifshits, A. A. Saranin, A. V. Zotov, and M. Katayama. *Surface Science*. Springer, 2003.
- [33] J. C. Vickerman and I. S. Gilmore. *Surface analysis: the principle techniques*. Wiley, 2009.
- [34] O. Kuschel, R. Buß, W. Spiess, T. Schemme, J. Wöllermann, K. Balinski, A. T. N'Diaye, T. Kuschel, J. Wollschläger, and K. Kuepper. From Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/NiO bilayers to NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-like thin films through Ni interdiffusion. *Physical Review B*, 94(9), 2016. ISSN 2469-9969.
- [35] J. Singh and K. Chae. d<sup>0</sup> Ferromagnetism of Magnesium Oxide. *Condensed Matter*, 2:36, 2017.
- [36] Z. Wang, X. Liu, M. Lv, P. Chai, Y. Liu, and J. Meng. Preparation of Ferrite MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Co, Ni) Ribbons with Nanoporous Structure and Their Magnetic Properties. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(36):11292–11297, 2008.
- [37] T. Nordmann. Anfangsstadium des epitaktischen Wachstums von MgO auf Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (001)-Schichten. *Bachelorarbeit, Universität Osnabrück*, 2014.
- [38] F. Bertram. *The structure of ultrathin iron oxide films studied by x-ray diffraction*. PhD thesis, Universität Osnabrück, 2012.
- [39] B. J. Zimmermann. *Epitaktisches Wachstum und Charakterisierung ultradünner Eisenoxidschichten auf Magnesiumoxid(001)*. PhD thesis, Universität Osnabrück, 2010.
- [40] K. Sprenger. Magnetische Kristallanisotropie epitaktischer, ultradünner Magnetit- und Eisenschichten. *Bachelorarbeit, Universität Osnabrück*, 2016.
- [41] J. F. Moulder. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- [42] X. Li and M. Xin and S. Guo and T. Cai and D. Du and W. Xing and L. Zhao and W. Guo and Q. Xue and Z. Yan. Insight of synergistic effect of different active metal ions in layered double hydroxides on their electrochemical behaviors. *Electrochimica Acta*, 253:302–310, 2017.
- [43] L. Soriano, I. Preda, A. Gutiérrez, S. Palacín, M. Abbate, and A. Vollmer. Surface effects in the Ni 2p x-ray photoemission spectra of NiO. *Physical Review B*, 75: 233417, 2007.
- [44] S. Uhlenbrock, C. Scharfschwerdt, M. Neumann, G. Illing, and H.-J. Freund. The influence of defects on the Ni 2p and O 1s XPS of NiO. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 4(40):7973–7978, 1992.

- [45] D. Alders, F. C. Voogt, T. Hibma, and G. A. Sawatzky. Nonlocal screening effects in 2p x-ray photoemission spectroscopy of NiO (100). *Physical Review B*, 54(11):7716–7719, 1996.
- [46] N. S. McIntyre and M. G. Cook. X-ray photoelectron studies on some oxides and hydroxides of cobalt, nickel, and copper. *Analytical Chemistry*, 47(13):2208–2213, 1975.
- [47] B. Stanka, W. Hebenstreit, U. Diebold, and S.A. Chambers. Surface reconstruction of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(001). *Surface Science*, 448(1):49–63, 2000.
- [48] L. G. Parratt. Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays. *Physical Review*, 95(2):359–369, 1954.
- [49] L. Névot and P. Croce. Characterisation of surfaces by grazing x-ray reflection. Application to the study of polishing some silicate glasses. *Revue de Physique Appliquée*, 15(3):761–779, 1980.
- [50] G. Kupriyanova and A.N. Orlova. Simulation of the FMR Line Shape. *Physics Procedia*, 82:32–37, 2016.
- [51] W. Berg. Ferromagnetische Resonanz an ultradünnen Magnetit-Nickeloxid-Doppelschichten. *Masterarbeit, Universität Osnabrück*, 2015.
- [52] K. Ruwisch. VSM-Untersuchung magnetischer Eigenschaften von epitaktischen Magnetitschichten. *Bachelorarbeit, Universität Osnabrück*, 2016.
- [53] T. Schemme. *Structure and magnetocrystalline anisotropy of interlayer modified ultrathin epitaxial magnetite films on MgO(001)*. PhD thesis, Universität Osnabrück, 2017.
- [54] T. Kuschel. *Magnetic anisotropy of transition metal based thin films investigated by magneto-optic Kerr effect*. PhD thesis, Universität Osnabrück, 2011.
- [55] J. Kohlhepp, F. J. A. den Broeder, M. Valkier, and A. van der Graaf. Apparent strong biquadratic contributions to the interlayer exchange coupling in Fe/Si multilayers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 165(1-3):431–434, 1997.
- [56] M. Hoppe, S. Döring, M. Gorgoi, S. Cramm, and M. Müller. Enhanced ferrimagnetism in auxetic NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in the crossover to the ultrathin film limit. *Physical Review B*, 91(5), 2015.
- [57] S. Larumbe, C. Gomez-Polo, J. I. Pérez-Landazábal, A. García-Prieto, J. Alonso, M. L. Fdez-Gubieda, D. Cordero, and J. Gómez. Ni Doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Magnetic Nanoparticles. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 12(3):2652–2660, 2012.
- [58] D. Tripathy, A. O. Adeyeye, C. B. Boothroyd, and S. N. Piramanayagam. Magnetic and transport properties of Co-doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> films. *Journal of Applied Physics*, 101(1):013904, 2007.

- [59] J. A. Moyer, C. A. F. Vaz, E. Negusse, D. A. Arena, and V. E. Henrich. Controlling the electronic structure of  $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$  thin film through iron doping. *Physical Review B*, 83(3), 2011.
- [60] S. J. Kim, C. S. Kim, and E. J. Hahn. Mössbauer studies on superexchange interactions in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . *Journal of the Korean Physical Society*, 64(6):852–856, 2014.
- [61] S. J. Kim, W. C. Kim, C. S. Kim, and S. W. Lee. Mössbauer studies of superexchange interactions in  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . *Journal of the Korean Physical Society*, 36(6):430–434, 2000.



## A Anhang

### A.1 XRR Parameter

Nickelgehalt $x$	$\sigma_s$ [Å]	$\delta_f$ [ $10^{-5}$ ]	$\delta/\beta_f$	$d$ [nm]	$\sigma_f$ [Å]
0	11,2	1,585	9,96	35,6	5,0
0,09	13,3	1,607	11,51	24,1	3,1
0,24	11,3	1,571	11,46	37,8	2,9
0,52	21,2	1,570	8,70	37,7	4,2
0,76	12,4	1,568	11,36	37,7	1,9
0,82	8,9	1,627	9,93	24,4	0

Tabelle A.1: Übersicht über die Parameter der Reflektivitätskurven.  $\sigma_s$  und  $\sigma_f$  entsprechen den Rauheiten des Substrats (s) und des Films (f),  $\delta_f$  der Dispersion des Films,  $\delta/\beta_f$  dem Verhältnis zwischen der Dispersion und Absorption des Films und  $d$  der Schichtdicke.

### A.2 FMR-Messung der Probe NFOMgO\_171109

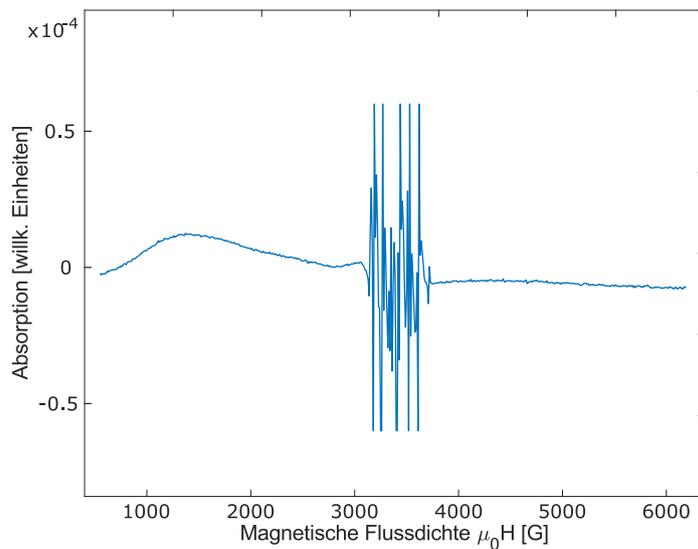


Abbildung A.1: Darstellung der Probe *NFOMgO\_171109* mit  $d = 37,7$  nm und einem Nickelgehalt von  $x = 0,52$ .

### A.3 VSM-Messung der Probe NFOMgO\_180315

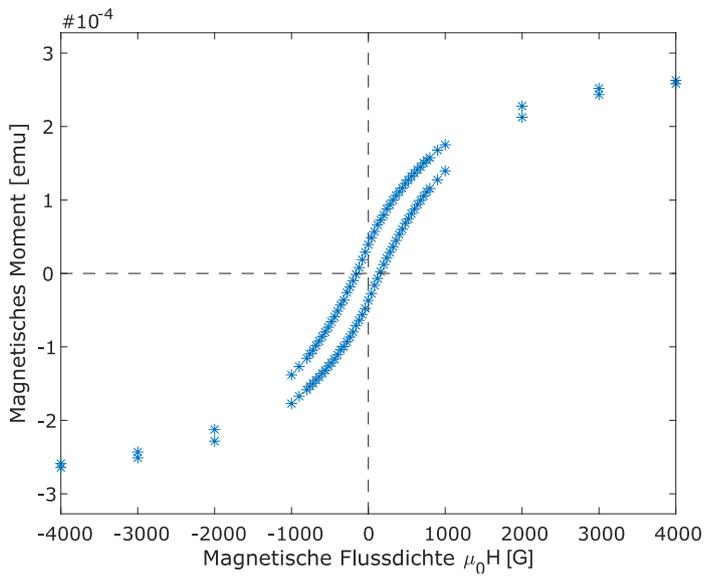


Abbildung A.2: Beispielhafte VSM-Messung der Probe *NFOMgO\_180315* mit  $d = 24,4$  nm und  $x = 0,82$  für den Drehwinkel  $\alpha = 0^\circ$ . Die Remanenz liegt bei ca.  $m_R = 3.81 \cdot 10^{-5}$  emu.

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei den ganzen netten und lieben Menschen bedanken, die mich im Laufe dieser Arbeit unterstützt haben.

Zuerst möchte ich Prof. Dr. Wollschläger dafür danken, dass ich in seiner Arbeitsgruppe *Dünne Schichten und Grenzflächen* die Möglichkeit hatte meine Arbeit anzufertigen. Durch die spontanen Kurzbesuche im Büro und humorvollen Sprüche auf dem Flur herrscht eine entspannte und angenehme Atmosphäre in der Arbeitsgruppe. Außerdem konnten zu jeder Zeit auch thematische Fragen gestellt werden.

Ein weiterer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Steinhoff und seiner Arbeitsgruppe *Makromolekülphysik*, die die Arbeit an der FMR-Apparatur ermöglicht haben und bei Fragen zum Aufbau jeder Zeit da waren.

Zusätzlich gilt mein Dank Herrn Dr. Küpper, der sich bereit erklärt hat den Posten des Zweitprüfers zu übernehmen.

Außerdem möchte ich mich bei meinem Betreuer Jari Rodewald bedanken, für die zahlreichen Hilfestellungen, das Korrekturlesen dieser Arbeit und weitere Unterstützungen. Als nächstes gilt mein Dank den restlichen Mitglieder der AG, die dazu beigetragen haben, die Atmosphäre sehr angenehm zu gestalten und jederzeit bereit waren, Dinge nochmals zu erklären, bei den Auswertungen zu helfen oder bei der Herstellung der Proben zu assistieren.

Ganz besonderen Dank gilt dabei den anderen Mitglieder des inoffiziellen Fachschafts-Büros und all den Leuten, die sich dort immer wieder eingenistet haben. Jederzeit waren diese für interessante Gespräche da, sei es thematisch wichtig oder eher weniger.

Ein weiterer Dank gilt meinen Freunden, sei es in der Uni oder außerhalb, die während der Zeit für mich da waren und bei denen man sich immer gut von der Arbeit ausruhen konnte.

Anschließend möchte ich meiner Familien für die Unterstützung jeglicher Art danken. Ohne euch wäre ich nicht soweit gekommen.

Last but certainly not least gilt mein Dank meiner Freundin Louisa, die wirklich immer für mich da war und mich in jeder Situation unterstützt hat und mir Motivation und Stärke gegeben hat. Danke



Ich versichere, dass ich die eingereichte Bachelor-Arbeit selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe verfasst habe. Anderer als der von mir angegebenen Hilfsmittel und Schriften habe ich mich nicht bedient. Alle wörtlich oder sinngemäß den Schriften anderer Autoren entnommenen Stellen habe ich kenntlich gemacht.

Osabrück, 25. Mai 2020

---

Simon Spiller