

Charakterisierung des Exchange Bias-Systems Fe₃O₄/CoO mit SQUID und VSM

Master-Arbeit vorgelegt im Rahmen der Prüfung Studiengang Master Physik Matrikel-Nummer: 957094

Osnabrück, 8. Oktober 2018

Autor: Kevin RUWISCH

Erstprüfender: Prof. Dr. Joachim WOLLSCHLÄGER

Zweitprüfender: Dr. Karsten KÜPPER

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung						
2	The	Theoretische Grundlagen					
	2.1	Struktur von Kristallen	3				
		2.1.1 Kristallgitter und Kristallstrukturen	3				
		2.1.2 Gitterebenen und Miller-Indizes	4				
		2.1.3 Das reziproke Gitter	5				
		2.1.4 Wachstumsmodi dünner Schichten	6				
	2.2	Magnetismus	7				
		2.2.1 Grundlagen	7				
		2.2.2 Magnetismus in Festkörpern	8				
		2.2.3 Magnetisierungskurven	11				
		2.2.4 Magnetische Domänen	12				
		2.2.5 Exchange-Bias	15				
	2.3	SQUID - Supraleitender Quanteninterferenzdetektor	18				
		2.3.1 Supraleitung	19				
		2.3.2 Flussquantisierung	20				
		2.3.3 JOSEPHSON-Effekt	21				
	2.4	VSM - Vibrationsmagnetometer	21				
	2.5	XPS - Röntgenphotoelektronenspektroskopie	23				
	2.6	LEED - Beugung niederenergetischer Elektronen	24				
	2.7	XRR - Röntgenreflektometrie	26				
3	Mat	erialsystem	29				
5	3.1	Magnesiumovid	29				
	3.2	Cobaltoxid	$\frac{20}{30}$				
	3.3	Eisenovid	30				
	0.0	3.3.1 Wüstit	30				
		3.3.2 Magnetit	31				
		3.3.3 Hämatit und Maghemit	31				
			-				
4	Exp	erimentelle Grundlagen	33				
	4.1	Ultrahochvakuumkammer	33				
	4.2	Probenpräparation	34				
	4.3	XPS-Messanlage	35				
	4.4	LEED-Messanlage	36				
	4.5	XRR-Messanlage	37				
	4.6	SQUID-Messanlage	37				
	4.7	VSM-Messanlage	38				
	4.8	Verarbeitung der Messdaten	40				

5	Erge	ebnisse und Diskussion	41		
	5.1	Probenherstellung	41		
		5.1.1 Substratpräparation	41		
		5.1.2 Cobaltoxidwachstum	42		
		5.1.3 Cobaltoxid- und Eisenoxidwachstum	46		
	5.2	VSM-Messungen	51		
		5.2.1 Exchange Bias in Abhängigkeit der Temperatur	51		
		5.2.2 Koerzitivfeld in Abhängigkeit der Temperatur	54		
		5.2.3 Trainingseffekt	55		
	5.3	SQUID-Messungen	59		
		5.3.1 ZFC und FC	59		
		5.3.2 Hysteresen \ldots	65		
	5.4	Vergleich SQUID und VSM	68		
	5.5	Diskussion	70		
6	Zusa	ammenfassung und Ausblick	75		
7	Sum	nmary	77		
Literaturverzeichnis					
Abbildungsverzeichnis					
Tabellenverzeichnis					

1 Einleitung

Der Exchange Bias-Effekt ist ein magnetischer Grenzflächeneffekt zwischen ferro- (FM) und antiferromagnetischen (AFM) Materialien, der aufgrund der Austauschwechselwirkung zustande kommt [1, 2]. Aus dieser Wechselwirkung entsteht eine Verschiebung der Hysteresekurve entlang der magnetischen Feldachse, die zu einer permanenten, ausgezeichneten Magnetisierungsrichtung führen kann [3]. Der Effekt wurde als erstes im Jahre 1956 von MEIKLEJOHN und BEAN an Co/CoO-Nanopartikeln entdeckt [1].

Magnetische Eigenschaften von Materialien finden in vielen industriellen Themengebieten Anwendung. Der Bereich der Spintronik ist insbesondere bei der Verwendung von Magnetit interessant, da ihm eine 100 % Spinpolarisation an der Fermikante prognostiziert wird und die CURIE-Temperatur mit 858 K sehr hoch ist [4].

Nach der Entdeckung des Riesenmagnetwiderstandes (en.: giant magneto resistance, kurz: GMR) durch Peter Grünberg und Albert Fert in den 1980er Jahren wurde dem Exchange Bias wieder mehr Aufmerksamkeit zu teil [5]. Für die Anwendung des GMR-Effekts in Bauteilen wird in der Regel ein *spin valve* genutzt, bei dem Doppelschichten aus ferromagnetischen und antiferromagnetischen Materialien eine wichtige Rolle spielen. Durch das Zusammenspiel der verschiedenen Materialien ist es möglich, die Magnetisierung des Ferromagneten entlang einer gewünschten Achse auszurichten und so einen asymmetrischen Magnetwiderstand zu erhalten [6, 7, 8].

Heutzutage werden Doppelschichten aus Ferromagneten und Antiferromagneten vornehmlich in der Spintronik bzw. in deren Bauteilen eingesetzt. Dazu zählen unter anderem Festplattenleseköpfe und magnetische Datenspeicher, sogenannte MRAMs (en.: magnetoresistive random access memory). Um den Effekt in industriellen Anwendungen gut nutzen zu können, wird ein hoher Exchange Bias, ein geringes Koerzitvfeld sowie eine gute thermische Stabilität gewünscht [7].

Aus diesem Grund beschäftigt sich die vorliegende Arbeit mit der Untersuchung des Exchange Bias-Effekts an Magnetit/Cobaltoxid-Schichten auf Magnesiumoxid. Für die Messung der magnetischen Eigenschaften werden ein supraleitender Quanteninterferenzdetektor (SQUID) sowie ein Vibrationsmagnetometer (VSM) genutzt. Der Fokus der Untersuchungen liegt dabei auf dem Exchange Bias und dem damit verbundenen Trainingseffekt, der die Veränderung von Hysteresekurven mit zunehmender Anzahl an Zyklen beschreibt. Des Weiteren erfolgt ein Vergleich der beiden Messmethoden, um etwaige Unterschiede in den Ergebnisse erörtern zu können.

Dazu werden im folgenden Kapitel die theoretischen Grundlagen eingeführt. Anschließend thematisiert das dritte Kapitel das verwendete Materialsystem, bevor in Kapitel 4 die experimentellen Grundlagen erläutert werden. Die Darstellung der Ergebnisse sowie deren Diskussion erfolgt in Kapitel 5. Im darauffolgenden 6. Kapitel wird eine Zusammenfassung und Ausblick gegeben. Die Zusammenfassung in englischer Sprache erfolgt in Kapitel 7.

2 Theoretische Grundlagen

Im folgenden Kapitel werden die theoretischen Grundlagen eingeführt. Dazu wird zunächst auf die Struktur von Kristallen eingegangen, um anschließend das Thema des Magnetismus darzustellen. Der Fokus liegt dabei auf dem Magnetismus in Festkörpern und Schichten, magnetischen Domänen sowie dem Exchange Bias Effekt. Danach wird die Theorie zu den Messmethoden für die Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften von Proben beschrieben (supraleitender Quanteninterferenzdetektor und Vibrationsmagnetometer). In den letzten Kapiteln wird sich den Messmethoden für die Charakterisierung der Oberflächen gewidmet. Hierbei wird detailliert auf die Röntgenphotoelektronenspektroskopie, die Beugung niederenergetischer Elektronen und die Röntgenreflektometrie eingegangen.

2.1 Struktur von Kristallen

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit der Struktur von Kristallen. Dazu wird zunächst auf das Raumgitter und die verschiedenen Kristallsysteme eingegangen, bevor die Gitterebenen mit den MILLER-Indizes thematisiert werden. Abschließend erfolgt eine Einführung in das reziproke Gitter sowie den Wachstumsmodi dünner Schichten.

2.1.1 Kristallgitter und Kristallstrukturen

Unter einem idealen Kristall versteht man die unendliche Aneinanderreihung identischer Strukturelemente. Dieser lässt sich immer vollständig über die Struktureinheit (Basis) und das Raumgitter, also die Vorschrift der Aneinanderreihung beschreiben. Der Ortsvektor der jeden beliebigen Gitterpunkt beschreiben kann wird Translationsvektor \vec{T} genannt. Es gilt

$$\vec{T} = m_1 \vec{a} + m_2 \vec{b} + m_3 \vec{c}, \quad \text{mit } m_1, m_2, m_3 \in \mathbb{Z}.$$
 (2.1)

Darin sind \vec{a}, \vec{b} und \vec{c} die primitiven Gittervektoren (Basisvektoren), deren Längen als Gitterkonstanten bezeichnet werden. Das durch die Basisvektoren aufgespannte Parallelepiped wird als Elementarzelle, oder auch Einheitszelle, des Kristalls bezeichnet. Ein Kristallgitter lässt sich durch die Translation der Einheitszellen erzeugen, daher wird ein solches Gitter Translationsgitter genannt. Das Prinzip des Raumgitters mit den Basisvektoren und dem Translationsvektor ist in Abbildung 2.1 veranschaulicht.

Für die Beschreibung des Kristallgitters hat sich das Konzept des BRAVAIS-Gitters bewährt. Je nachdem in welchen Winkeln die Basisvektoren zueinander stehen und wie sich ihre Längen zueinander verhalten, ergeben sich unterschiedliche Kristallsysteme. Nach Berücksichtigung der Anzahl der Atome pro Einheitszelle sind insgesamt 14 BRAVAIS-Gitter zu beschreiben. Zur Veranschaulichung von Kristallsystem und BRAVAIS-Gitter lässt sich



Abbildung 2.1: Periodisches Raumgitter eines idealen Kristalls. Dargestellt sind die Basisvektoren (blau), die die Einheitszelle (rot) aufspannen und der Translationsvektor $\vec{T} = 2\vec{a} + 2\vec{b} + 1\vec{c}$. Angelehnt an [9].

folgendes Beispiel anführen. Sind die Basisvektoren gleich lang und die Winkel zwischen ihnen rechtwinklig, ergibt sich ein kubisches Kristallsystem. Dieses Kristallsystem besitzt ferner drei BRAVAIS-Gitter. Als erstes ist das kubisch primitive Gitter zu nennen, bei dem es sich um ein nicht-zentriertes Gitter mit Atomen an allen Ecken des Würfels handelt. Wird ein Atom in der Mitte des Würfels hinzugefügt, erhält man ein kubisch raumzentriertes Gitter (bcc: body-centered-cubic). Wird stattdessen zu dem primitiven Gitter in die Mitte jeder Würfelfläche ein Atom hinzugefügt, bildet sich das kubisch flächenzentrierte Gitter (fcc: face-centered-cubic). Für die anderen BRAVAIS-Gitter sei auf [9] verwiesen.

2.1.2 Gitterebenen und Miller-Indizes

Um die Richtungen und Ebenen in einem Kristall zu beschreiben ist es notwendig eine Notation einzuführen. Betrachtet man die Kristallachsen a, b und c, so kann aus drei Gitterpunkten, die nicht auf einer Geraden liegen, eine Gitterebene (Netzebene, vgl. Abbildung 2.2) aufgespannt werden. Die Orientierung der Ebene in Relation zu den Kristallachsen ist durch die Schnittpunkte mit diesen festgelegt. Von den Schnittpunkten m_i werden deren Kehrwerte gebildet und mit dem kleinstmöglichen Faktor p multipliziert, sodass der Bruch ganzzahlig wird. Daraus folgt

$$h = \frac{p}{m_1}, k = \frac{p}{m_2} \text{ und } l = \frac{p}{m_3}.$$
 (2.2)

Jedes Zahlentripel (hkl) beschreibt eine Schar paralleler Netzebenen eindeutig und wird als MILLER'sche Indizes bezeichnet. Eine kurze Übersicht der verschiedenen Notationen und deren Bedeutung ist in Tabelle 2.1 zu finden. Negative MILLER-Indizes werden mit einem Strich über den Zahlen angegeben, also beispielsweise (\overline{hkl}) .

Notation	Bedeutung
(hkl)	Kristallebene
$\{hkl\}$	äquivalente Kristallebenen
[hkl]	Kristallrichtung
$\langle hkl \rangle$	äquivalente Kristallrichtungen

Tabelle 2.1: Konvention zur Notation der MILLER-Indizes. Entnommen aus [10].



Abbildung 2.2: Beispiele für drei verschiedene Netzebenen in einem kubischen Gitter. Dargestellt sind in a) die (100)-, in b) die (010)- und in c) die (111)-Kristallebene. Angefertigt nach [9].

2.1.3 Das reziproke Gitter

Im folgenden Kapitel wird das reziproke Gitter eingeführt. Zunächst findet eine allgemeine Definition statt, bevor danach das reziproke Gitter der Oberfläche angesprochen wird.

Das allgemeine reziproke Gitter

Für die Auswertung von Untersuchungen zur Kristallstruktur ist es hilfreich das sogenannte reziproke Gitter zu definieren. Per Definition sind

$$\vec{a}^* = \frac{2\pi}{V_{\rm E}} \cdot \left(\vec{b} \times \vec{c}\right) \qquad \vec{b}^* = \frac{2\pi}{V_{\rm E}} \cdot \left(\vec{c} \times \vec{a}\right) \qquad \vec{c}^* = \frac{2\pi}{V_{\rm E}} \cdot \left(\vec{a} \times \vec{b}\right) \tag{2.3}$$

die reziproken Basisvektoren, wobei $V_{\rm E}$ das Volumen einer Einheitszelle beschreibt. Veranschaulicht betrachtet bedeutet dies, dass der reziproke Basisvektor \vec{a}^* orthogonal auf der aufgespannten Ebene der Vektoren \vec{b} und \vec{c} des Raumgitters steht. Daraus folgt, dass der reziproke Gittervektor

$$\vec{R}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* = \vec{G}$$
(2.4)

senkrecht auf den Gitterebenen (hkl)steht. Ferner gilt für den Betrag des reziproken Gittervektors

$$\left|\vec{G}\right| = \frac{2\pi}{d_{\rm hkl}},\tag{2.5}$$

mit $d_{\rm hkl}$ dem Abstand zweier benachbarter Netzebenen.

Das reziproke Gitter der Oberfläche

Um eine periodische Oberflächenstruktur zu beschreiben, kann man diese als ein zweidimensionales Gitter auffassen, zu dem wiederum ein reziprokes Gitter definiert ist. In diesem Fall gibt es keine Periodizität senkrecht zur Probenoberfläche, sodass der reziproke Gittervektor als unendlich klein aufgefasst werden kann. Dadurch entstehen Beugungsstangen senkrecht zur Oberfläche.

Der reziproke Gittervektor vereinfacht sich dementsprechend zu

$$\vec{G} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^*. \tag{2.6}$$

Für die reziproken Basisvektoren gilt daher

$$\vec{a}^* = 2\pi \cdot \frac{\vec{b} \times \vec{n}}{\left|\vec{a} \times \vec{b}\right|} \qquad \vec{b}^* = 2\pi \cdot \frac{\vec{a} \times \vec{n}}{\left|\vec{b} \times \vec{a}\right|},\tag{2.7}$$

mit \vec{n} als Normalenvektor.

2.1.4 Wachstumsmodi dünner Schichten

Als Epitaxie wird das orientierte Wachstum von kristallinen Schichten auf einkristallinen Substraten bezeichnet. Sind die Materialien von Schicht und Substrat identisch handelt es sich um Homoepitaxie. Bei unterschiedlichen Materialien wird von Heteroepitaxie gesprochen. Man unterscheidet drei unterschiedliche Wachstumsmodi, auf die im Folgenden näher eingegangen wird.

Zum einen gibt es das sogenannte Lage-für-Lage Wachstum, bei dem die Film- und Substratatome stärker aneinander gebunden sind als die Atome des Films untereinander. Erst nachdem sich eine geschlossene Monolage gebildet hat, wachsen die Filmatome aufeinander und bilden anschließend eine weitere Lage.

Der gegensätzliche Fall tritt ein, wenn die Bindung zwischen den Atomen des Films stärker ist als die Bindung zwischen Substrat- und Filmatomen. Man spricht dabei vom Inselwachstum, bei dem sich zunächst hohe Inseln ausbilden, bevor sich der Film schließt.

Tritt eine Kombination der zwei zuvor angesprochen Wachstumsmodi auf, handelt es sich um das Lage-plus-Insel Wachstum. Dort bilden sich zunächst bis zu einer gewissen Schichtdicke geschlossene Lagen, worauf anschließend Inseln wachsen.

Die Informationen für diese Kapitel stammen aus [9], [11], [12] und [13].

2.2 Magnetismus

Zur Beschreibung des Magnetismus werden zunächst allgemeine Grundlagen eingeführt, bevor sich mit dem Magnetismus in Festkörpern genauer auseinandergesetzt wird. Misst man die Magnetisierung in Abhängigkeit der magnetischen Induktion entstehen Magnetisierungskurven, die im anschließenden Kapitel beschrieben werden. Daran anknüpfend werden magnetische Domänen sowie Domänenwände näher beleuchtet. Abschließend wird der Effekt des Exchange Bias erläutert. Da für die Beschreibung des Magnetismus verschiedene Einheitensysteme verwendet werden, gilt es zu bemerken, dass im Folgenden das SI-System benutzt wird.

2.2.1 Grundlagen

Von Natur aus besitzen alle Stoffe atomare magnetische Momente \vec{m} , die für den Magnetismus eines Stoffes verantwortlich sind. Entweder ist ein Material dadurch bereits magnetisch oder wird erst noch magnetisiert. Durch ein externes Magnetfeld \vec{B}_{ext} können vorhandene magnetische Momente ausgerichtet oder initial erzeugt werden. Auf der Makroebene wird die Summe aller magnetischen Momente pro Volumen V als Magnetisierung \vec{M} bezeichnet. Daraus folgt

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_{V} \vec{m}.$$
(2.8)

Experimente haben gezeigt, dass die Magnetisierung für geringe Felder direkt proportional zur magnetischen Erregung \vec{H} mit

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \tag{2.9}$$

ist. Der Proportionalitätsfaktor χ wird magnetische Suszeptibilität genannt. Diese ist material- und temperaturabhängig und nimmt mit zunehmender Temperatur in der Regel ab.

Da der Magnetismus im Allgemeinen in Materie betrachtet wird, gilt es die magnetische Flussdichte, oder auch magnetische Induktion \vec{B} genannt, zu definieren. Sie ist über den Proportionalitätsfaktor μ_0 mit der magnetischen Erregung verbunden. Für den Fall im Vakuum gilt

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H}.$$
(2.10)

Der Proportionalitätsfaktor wird als Permeabilitätskonstante bezeichnet und besitzt den Zahlenwert $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \,\mathrm{V\,s\,A^{-1}\,m^{-1}}$. Ändert sich das umgebende Medium von Vakuum zu Materie, so wird die Permeabilitätskonstante durch eine materieabhängige, dimensionslose Konstante, die sogenannte relative Permeabilitätszahl μ , ergänzt. Daraus folgt für die magnetische Flussdichte

$$\vec{B} = \mu \mu_0 \vec{H} = \mu_0 \left(1 + \chi \right) \vec{H}.$$
(2.11)

Ferner ergibt sich daraus der Zusammenhang

$$\mu = 1 + \chi \tag{2.12}$$

für die Suszeptibilität χ und der relativen Permeabilitätszahl μ . Schließlich lässt sich durch die Kombination von Gl.(2.9) und (2.11) ein weiterer Ausdruck für die magnetische Flussdichte finden. Man erhält

$$\vec{B} = \mu_0 \left(\vec{H} + \vec{M} \right). \tag{2.13}$$

Die Informationen für dieses Kapitel stammen aus [14].

2.2.2 Magnetismus in Festkörpern

Je nach Vorzeichen und Wert der magnetischen Suszeptibilität klassifiziert man Stoffe bezüglich ihrer magnetischen Eigenschaften. Dabei unterscheidet man zwischen Diamagnetismus ($10^{-9} < |\chi| < 10^{-6}$, mit $\chi < 0$), Paramagnetismus ($10^{-9} < |\chi| < 10^{-4}$, mit $\chi > 0$), Ferromagnetismus ($10^2 \le |\chi| \le 10^5$, mit $\chi > 0$) und Antiferromagnetismus ($0 \le |\chi| \le 10^2$, mit $\chi > 0$) [14]. Ein weiterer Anhaltspunkt für die Bezeichnung der Stoffe liefert die Ausrichtung der magnetischen Momente. An ihr kann man die Differenzierung zwischen ferro-, ferri- und antiferromagnetischen Materialien festmachen. Eine schematische Übersicht ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Im Folgenden soll eine Erläuterung der verschiedenen Formen gegeben werden.



Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Ausrichtung und Beträge der magnetischen Momente für verschiedene magnetische Ordnungen. a) ferromagnetisch: alle magnetischen Momente besitzen den gleichen Betrag und sind identisch ausgerichtet. b) ferrimagnetisch: entgegengesetzte Ausrichtung, aber unterschiedliche Beträge. c) antiferromagnetisch: unterschiedliche Ausrichtung bei identischen Beträgen führt insgesamt zu einer Kompensation. Angelehnt an [15].

Diamagnetismus

Bei einem diamagnetischen Material besitzen die Atome bzw. Moleküle kein permanentes magnetisches Dipolmoment. Wird dieses Material allerdings einem Magnetfeld ausgesetzt, ergeben sich induzierte Dipole, deren Magnetfeld entgegengesetzt zum äußeren, induzierenden Magnetfeld ist. Das liegt daran, dass, aufgrund der LENZschen Regel, das Magnetfeld der induzierten Dipolmomente dem äußeren Magnetfeld entgegengerichtet ist. Betrachtet man Gl.(2.9) ergibt sich daraus eine negative Suszeptibilität. Diese Näherung der Proportionalität von Gl.(2.9) gilt nur für äußere Magnetfelder, die klein gegenüber den inneratomaren Feldern sind [14].

Paramagnetismus

Paramagnetismus liegt in Stoffen vor, deren Atome permanente magnetische Dipole besitzen, wobei die Ausrichtung ohne externes Magnetfeld über alle Raumrichtungen aufgeteilt ist. Im Mittel gilt daher für die Magnetisierung

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum \vec{p}_{\rm m} = \vec{0},$$
 (2.14)

wobe
i $\vec{p_{\rm m}}$ das magnetische Dipolmoment ist.

Wird ein äußeres Magnetfeld angelegt, richten sich die Dipole teilweise aus. Das Verhältnis von potentieller Energie des Dipols zu thermischer Energie gibt dabei den Grad der Ausrichtung an. Für die Suszeptibilität erhält man

$$\chi = \mu_0 \frac{M}{B} = \frac{\mu_0 N p_{\rm m}^2}{3kT},$$
(2.15)

mit N als Anzahl der Dipole, p_m^2 das atomare bzw. molekulare Dipolmoment und k der BOLTZMANN-Konstanten. Die Suszeptibilität ist damit proportional zu 1/T. Da bei den Formen des Magnetismus die Ordnung der Momente betrachtet wird, kommt es durch die Temperaturabhängigkeit zu Unordnung, woraus eine Abnahme der Suszeptibilität resultiert.

Ferromagnetismus

Ferromagnetismus bezeichnet eine Eigenschaft von Materialien, die, ohne dass sie einem äußeren Feld ausgesetzt sind, magnetische Momente aufweisen. Sie können also spontan magnetisiert werden. Die magnetischen Momente sind dabei auch ohne äußeres Feld alle identisch ausgerichtet (vgl. Abbildung 2.3 a)). Im Gegensatz zu paramagnetischen Materialien kann die Magnetisierung hier um einige Größenordnungen höher sein. Beispiele für ferromagnetische Materialien sind unter anderem Eisen, Nickel oder Cobalt. Dabei handelt es sich um sogenannte Übergangselemente, das heißt, dass ihnen Elektronen zur Edelgaskonfiguration fehlen und die inneren Kugelschalen somit nicht aufgefüllt sind.

Aus der Anordnung der magnetischen Momente ergibt sich direkt die Suszeptibilität (vgl. Kapitel 2.2.1). Für ferromagnetische Stoffe gilt

$$|\chi| \gg 1, \tag{2.16}$$

mit $\chi > 0$.

Bei temperaturabhängigen Messungen ist die sogenannte CURIE-Temperatur von großer Bedeutung. Oberhalb dieser Temperatur ist die thermische Energie größer als die Wechselwirkung der atomaren magnetischen Momente, was zur Folge hat, dass die Ordnung dieser Momente zerstört wird. Dadurch wird ein zuvor ferromagnetischer Stoff paramagnetisch [14]. Die Suszeptibilität lässt sich mit der CURIE-Temperatur über das CURIE-WEISSsche Gesetz verknüpfen. Es gilt für $T \gg T_{\rm C}$

$$\chi = \frac{C}{T - T_{\rm C}},\tag{2.17}$$

mit C der materialabhängigen CURIE-Konstanten und $T_{\rm C}$ als ferromagnetische CURIE-Temperatur. Für Cobalt beträgt die CURIE-Temperatur beispielsweise 1360 K [11]. Allgemein lässt sich sagen, dass ferromagnetische Festkörper immer dann eine hohe CURIE-Temperatur aufweisen wenn die Austauschwechselwirkung stark ist.

Ferrimagnetismus

Ferrimagnetismus liegt vor, wenn die Beträge der Untergittermagnetisierungen unterschiedlich sind und deren Ausrichtung entgegengesetzt ist (vgl. Abbildung 2.3 b)). Ohne äußeres Feld bleibt somit noch eine spontane Magnetisierung übrig.

Für die Suszeptibilität bei Ferrimagneten erhält man

$$\chi = \frac{(C_{\rm A} + C_{\rm B}) T - 2 |\gamma_{\rm AB}| C_{\rm A} C_{\rm B}}{T^2 - T_{\rm C}^2},$$
(2.18)

mit C_A, C_B der CURIE-Konstanten und γ_{AB} der Molekularfeldkonstanten zweier Untergitter A und B. Letztere gibt an, wie stark die Wechselwirkung eines Molekularfeldes in einem Festkörper mit einem Ion ist. Für eine genauere Herleitung sei auf [11] verwiesen. Dadurch ergibt sich, im Gegensatz zu den anderen Arten des Magnetismus, für die Suszeptibilität, bei einer Auftragung von $\chi^{-1}(T)$ eine gekrümmte Funktion. Sie ist charakteristisch für Ferrimagneten.

Antiferromagnetismus

Sind die Beträge der magnetischen Momente gleich groß und die Ausrichtung entgegengesetzt orientiert, findet also eine Kompensation der magnetischen Momente statt, handelt es sich um einen antiferromagnetischen Stoff (vgl. Abbildung 2.3 c)) [15].

Liegt ein antiferromagnetisches Material vor, befindet sich die Suszeptibilität zwischen

$$0 < |\chi| < 100. \tag{2.19}$$

Das Pendant zur CURIE-Temperatur bei ferromagnetischen Materialien ist die antiferromagnetische NÉEL-Temperatur $T_{\rm N}$ bei antiferromagnetischen Materialien. Auch diese lässt sich mit der Suszeptibilität in Verbindung bringen. Man erhält für $T > T_{\rm N}$

$$\chi = \frac{C}{T + \theta_{\rm N}},\tag{2.20}$$

mit θ_N als paramagnetische NÉEL-Temperatur. Die beiden NÉEL-Temperaturen (antiferromagnetisch und paramagnetisch) lassen sich auch als

$$T_{\rm N} = \frac{C}{2} \left(\gamma_{\rm AB} - \gamma_{\rm AA} \right) \text{ und}$$
(2.21)

$$\theta_{\rm N} = \frac{C}{2} \left(\gamma_{\rm AB} + \gamma_{\rm AA} \right) \tag{2.22}$$

ausdrücken, mit $C_{\rm A} = C_{\rm B} = C$. $\gamma_{\rm AA}$ und $\gamma_{\rm AB}$ bezeichnen die Molekularfeldkonstanten zweier Untergitter A und B. Es zeigt sich, dass im Allgemeinen die CURIE-Temperaturen der Ferromagnete deutlich über den NÉEL-Temperaturen der Antiferromagnete liegen. Daraus folgt, dass die Kopplungsenergie bei Antiferromagneten kleiner als bei Ferromagneten ist. Die Ausrichtung der magnetischen Momente ist von der Kopplungsenergie abhängig. Für CoO beträgt die NÉEL-Temperatur beispielsweise 291 K [11].

Die Informationen für dieses Kapitel stammen aus [11] und [14].

2.2.3 Magnetisierungskurven

Bei der Messung des magnetischen Momentes \overline{M} von ferro(i)magnetischen Materialien gegenüber eines externen Magnetfeldes $\overline{B}_{\text{ext}} = \mu_0 \overline{H}_{\text{ext}}$ entstehen sogenannte Magnetisierungskurven oder auch Hysteresekurven genannt. Abbildung 2.4 zeigt eine beispielhafte Hysteresekurve mit verschiedenen charakteristischen Punkten, wie (magnetischer) Remanenz, Koerzitivfeld und Sättigungsmagnetisierung.



Abbildung 2.4: Exemplarischer Verlauf einer Hysteresekurve. Gemessen wird das magnetische Moment M in Abhängigkeit des externen Magnetfeldes $B_{\text{ext}} = \mu_0 H_{\text{ext}}$. Charakteristische Punkte die das jeweilige Material beschreiben sind die Sättigungsmagnetisierung M_{S} , die Remanenz M_{R} und das Koerzitivfeld H_{C} . Die Sättigungsmagnetisierung ist derjenige Wert, dem sich das Moment für hohe Magnetfelder annähert. Remanenz und Koerzitivfeld beschreiben die Schnittpunkte mit der Ordinate, bzw. Abszisse.

Sind alle magnetischen Domänen in die gleiche Richtung wie das von außen angelegte Feld \vec{B}_{ext} orientiert, stellt sich die Sättigungsmagnetisierung M_{S} ein. Das magnetische Moment ist dann maximal und erfährt keine Änderung mehr bei Variation des äußeren Feldes.

Wird das externe Feld vom Maximalwert auf 0 heruntergefahren, beschreibt die Remanenz (remanente Magnetisierung) $M_{\rm R}$ dasjenige magnetische Moment, welches dann noch in der Probe bestehen bleibt.

Als letzte charakteristische Größe ist das Koerzitivfeld (Koerzitivkraft) $H_{\rm C}$ zu nennen. Dabei handelt es sich um diejenige Feldstärke, die aufgewendet werden muss, um der remanenten Magnetisierung entgegenzuwirken. Für die Größe des Koerzitivfeldes gibt es zwei wesentliche Gründe. Auf der einen Seite ist das Koerzitivfeld abhängig vom Gehalt an Verunreinigungen. Nehmen diese ab, so sinkt auch das Koerzitivfeld, da in magnetischen Filmen mit hoher Defektdichte höhere Felder aufgebracht werden müssen, um die Richtung der magnetischen Momente in den Domänen umzudrehen [16]. Auf der anderen Seite können Defekte in Folge von Verspannungen im Material das Koerzitivfeld beeinflussen.

Man unterscheidet grundlegend zwischen magnetisch weichen Materialien, bei denen das Koerzitivfeld eher gering ist und magnetisch harten Materialien, die über ein eher hohes Koerzitivfeld verfügen. Dadurch wird auch der Verlauf der Hysteresen bestimmt. Bei den magnetisch weichen Materialien verlaufen diese schmaler als bei den harten Materialien, die eine breitere Öffnung der Hysterese aufweisen.

Die Informationen für dieses Kapitel stammen aus [11], [17], [18] und [19].

2.2.4 Magnetische Domänen

In einem Ferromagneten gibt es Bereiche, in denen die Ausrichtung der magnetischen Momente identisch ist. Diese Bereiche werden magnetische Domänen oder auch WEISSsche Bezirke genannt. Sie sind der Grund dafür, dass bei einer Messung der Magnetisierung einer Probe ein kleineres Moment als die Sättigungsmagnetisierung $M_{\rm s}$ entsteht. Unterhalb der CURIE-Temperatur würde man erwarten, dass alle magnetischen Momente parallel ausgerichtet sind und sich somit die Sättigungsmagnetisierung einstellt. Die identische Ausrichtung ist allerdings nur innerhalb der jeweiligen Domänen gegeben, daher existiert sie nur auf der Mikroebene. Hier entspricht die spontane Magnetisierung der Sättigungsmagnetisierung. Dadurch, dass die Domänen unterschiedlich ausgerichtet sein können, ergibt sich unter Umständen eine Kompensation der Momente, wodurch auf der Makroebene eine kleinere Magnetisierung als die Sättigungsmagnetisierung entsteht. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 2.5 zu finden.

Neben ferromagnetischen Stoffen lässt sich das Phänomen zudem auch bei ferri- und antiferromagnetischen Materialien beobachten. Im Folgenden wird genauer auf die Unterschiede zwischen ferro- und antiferromagnetischen Domänen eingegangen und die verschiedenen Arten von Domänenwänden diskutiert.

Ferromagnetische Domänen

In einem Ferromagneten bilden sich Domänen aufgrund der Minimierung der magnetischen freien Enthalpiedichte. Dafür müssen verschiedene Energiebeiträge berücksichtigt werden. Dazu zählen unter anderem Beiträge der Selbstenergie $E_{\rm m}$ aufgrund der Formanisotropie, der magnetokristallinen Anisotropie $E_{\rm ani}$ und schließlich der ZEEMAN-Energie $E_{\rm Zeeman}$, die die Wechselwirkung von magnetischen Körpern mit äußeren Feldern beschreibt.

Der Grund für die Bildung von Domänen soll an der folgenden Abbildung 2.6 erläutert werden.



Abbildung 2.5: Schematische Veranschaulichung der WEISSschen Bezirke. Die abgeschlossenen Bereiche werden als WEISSsche Bezirke bezeichnet (in b) grün dargestellt). Abgegrenzt werden die Bezirke durch die NÉEL-, bzw. BLOCH-Wände (in b) rot dargestellt). In a) ist der ursprüngliche Zustand des Materials ohne äußeres Magnetfeld dargestellt. Von a) über b) zu c) wird das äußere Magnetfeld sukzessive erhöht. Dadurch richten sich die magnetischen Momente aus und die Domänenwände verschieben sich, was eine Vergrößerung der WEISSschen Bezirke zur Folge hat. Ist das maximale Magnetfeld erreicht, sind alle magnetischen Momente in die gleiche Richtung orientiert und es stellt sich die Sättigungsmagnetisierung $M_{\rm S}$ ein. Die Pfeile repräsentieren die Gesamtheit der magnetischen Momente innerhalb der Domäne.



Abbildung 2.6: Schematische Darstellung für die Bildung von ferromagnetischen Domänen. In a) wird eine einzelne Domäne inklusive Streufeld gezeigt. Von b) zu c) wird die Energie der Streufelder geringer, da sich mehr Domänen mit antiparallelen Magnetisierungsrichtungen bilden. d) zeigt antiparallele Domänen mit sogenannten Abschlussdomänen. Angelehnt an [11].

In Abbildung 2.6 a) ist eine einzelne Domäne dargestellt, deren Magnetisierungsrichtung aufgrund der magnetischen Anisotropie festgelegt wird. Außerdem wird ersichtlich, dass die, durch das Streufeld verbundene Selbstenergie hier besonders groß ist. Diese Selbstenergie führt zu einer Erhöhung der Gesamtenergie und ist immer positiv. Von Abbildung 2.6 b) zu c) nimmt die Bildung von Domänen mit antiparallelen Magnetisierungsrichtungen zu und die Energie der Streufelder dementsprechend ab. Die Bildung von Domänenwänden

erfordert auf der anderen Seite ebenfalls Energie, da an ihren Grenzen die Spins antiparallel ausgerichtet sind und somit zu einer Reduzierung der Austauschenergie führen. Um die Streufeldenergie zu minimieren ist es energetisch günstig, wenn die antiparallel ausgerichteten Domänen durch sogenannte Abschlussdomänen beschränkt sind (vgl. Abbildung 2.6 d)). Die Domänenwand zwischen senkrecht verlaufender Domäne und Abschlussdomäne ist dementsprechend im 45°-Winkel angeordnet. Das magnetische Streufeld außerhalb des Festkörpers verschwindet dadurch, weil die Normalkomponenten der Magnetisierung der Domänen kontinuierlich ineinander übergehen. Ferner treten keine magnetischen Pole auf.

Die Domänenstruktur lässt sich über die totale freie Enthalpie des Systems bestimmen. Dazu werden die jeweiligen Energiedichten, hier durch Kleinbuchstaben gekennzeichnet, integriert. Es ergibt sich

$$G_{\text{tot}} = \int \left[e_{\text{form}} + e_{\text{ani}} + e_{\text{wand}} + e_{\text{Zeeman}} \right] dV.$$
(2.23)

Zusätzlich müssen die aus den MAXWELL-Gleichungen stammenden Zusatzbedingungen $\nabla \cdot \vec{B}_{\rm S} = 0$ sowie $\nabla \times \vec{B}_{\rm S} = 0$ erfüllt werden, sodass sich eine Differentialgleichung ergibt, die nur numerisch gelöst werden kann.

Domänenstrukturen können immer damit begründet werden, dass ein magnetisches System den Zustand geringster Energie anstrebt und dies dadurch erreicht werden kann, wenn ein eindömäniger, gesättigter Zustand in eine Konfiguration mit einer Domänenanordnung übergeht. Die Form der Domänenstruktur bestimmt sich schließlich aus der Gesamtenergie, die sich aus magnetischer Feldenergie, Anisotropieenergie und ZEEMAN-Energie zusammensetzt und entsprechend minimiert wird.

Antiferromagnetische Domänen

Da es in Antiferromagneten keine Streufelder gibt, ist ein eindomäniger Zustand hier energetisch am günstigsten. Aufgrund struktureller Defekte, wie zum Beispiel Korngrenzen, treten nicht nur eindomänige, sondern auch mehrdomänige Zustände in der Realität auf. Diese strukturellen Defekte sorgen für eine Störung der langreichweitigen Ordnung der Spins und können daher eine Änderung der Sprinrichtung bewirken. Auch bei idealen Kristallen kann sich die Entropie durch Bildung von Domänen erhöhen. Ist die damit einhergehende Änderung der freien Energie größer als diejenige, die zur Bildung der Domänenwände notwendig ist, wird dieser mehrdomänige Zustand thermodynamisch stabil.

Domänenwände

Betrachtet man zwei aneinandergrenzende magnetische Domänen, so kann die Ausrichtung der magnetischen Momente und damit der Spins sehr unterschiedlich sein. Die Änderung des Spins zwischen zwei Gitteratomen kann dabei nicht sprunghaft entstehen, es gibt Bereiche in denen die Ausrichtungsänderung vollzogen wird. Diese Bereiche werden Domänenwände genannt. Je nachdem in welcher Ebene die Änderung der Spins verläuft, wird zwischen BLOCH- und NÉEL-Wand unterschieden. Eine schematische Darstellung des Sachverhalts ist in Abbildung 2.7 gezeigt. Verläuft die Spinänderung parallel zur Domänenwandebene, so spricht man von einer BLOCH-Wand. Über Energiebetrachtungen lassen sich Aussagen über die Dicke der BLOCH-Wand treffen. Im Idealfall ist die BLOCH-Wand



Abbildung 2.7: Schematische Skizze von BLOCH- und NÉEL-Wand zwischen zwei Domänen, die entgegengesetzt magnetisiert sind. In a) Darstellung einer BLOCH-Wand. Die Änderung des Spins verläuft parallel zur Domänenwandebene. In b) ist eine NÉEL-Wand dargestellt, bei der die Spinänderung senkrecht zur Domänenwandebene verläuft.

möglichst dünn, dabei ist die Summe aus Anisotropieenergie und dem Energiezuwachs aufgrund der Austauschkopplung minimal. So ergibt sich beispielsweise für Eisen eine BLOCH-Wanddicke von etwa 40 nm [11].

Bei dünnen Filmen bilden sich für gewöhnlich keine BLOCH-Wände aus, da diese energetisch ungünstig sind. Der Grund dafür liegt darin, dass die Magnetisierungsrichtung im Bereich der Domänenwände aus der Ebene des Films herausdrehen müsste. Daraus würde ein großes Streufeld folgen (vgl. Abbildung 2.6), weswegen hier eher NÉEL-Wände ausgebildet werden. Im Gegensatz zu den BLOCH-Wänden erfolgt die Spinänderung dort orthogonal zur Domänenwandebene. Für sehr dünne Filme gibt es allerdings eine Ausnahme. Da dort die Oberflächenbeiträge zur magnetokristallinen Anisotropie besonders groß sind, können sich dennoch BLOCH-Wände ausbilden.

Die Informationen für dieses Kapitel stammen aus [11].

2.2.5 Exchange-Bias

Im folgenden Kapitel wird genauer auf den Effekt des Exchange Bias eingegangen. Dazu wird zunächst die Verschiebung der Hysteresekurve erläutert und anschließend das Auftreten des Effektes durch Feldkühlung beschrieben. Abschließend wird der Trainingseffekt dargestellt.

Verschiebung der Hysteresekurve

Unter dem sogenannten Exchange Bias-Effekt versteht man die Verschiebung von Hysteresekurven entlang der Achse des Magnetfeldes. Der Grund für die Verschiebung sind Austauschwechselwirkungen an der Grenzfläche zwischen ferromagnetischen (FM) und antiferromagnetischen (AFM) Materialien. Eine Veranschaulichung des Effektes ist in Abbildung 2.8 dargestellt.

Bei einer Temperatur zwischen der NÉEL-Temperatur des AFM und der CURIE-Temperatur des FM sind die magnetischen Momente des AFM ungeordnet und die des FM geordnet (vgl. Abbildung 2.8(i) und 2.10). Wird das Schichtsystem unter die NÉEL-Temperatur heruntergekühlt so richten sich die magnetischen Momente aus (vgl. Abbildung 2.8(ii)). An der Grenzfläche zwischen FM und AFM findet eine Kopplung dieser Momente statt, so dass sich die Momente des AFM an denen des FM an der Grenzfläche ausrichten. Durch die Reduzierung des magnetischen Feldes versuchen die magnetischen Momente des FM



Abbildung 2.8: Schematische Zeichnung der Ausrichtung von magnetischen Momenten in einem ferro/antiferromagnetischen-Schichtsystem mit Illustration an beispielhafter Hysteresekurve. (i) $T_{\rm N}$ < $T < T_{\rm C}$, das heißt die magnetischen Momente des AFM sind gänzlich ungeordnet. (ii) Nach Herunterkühlen unter die NÉEL-Temperatur koppeln die magnetischen Momente des FM an die des AFM. Durch diese Kopplung muss in (iii) ein höheres Koerzitivfeld aufgebracht werden, um die Momente umzuklappen. In (v) lassen sich die magnetischen Momente ohne größeres Koerzitivfeld wieder in ihre Vorzugsrichtung orientieren. Erstellt nach [3].

umzuklappen, werden aber durch die Kopplung (in Rot dargestellt) an den AFM länger in ihrer ursprünglichen Position gehalten (vgl. Abbildung 2.8(iii)). Das hat zur Folge, dass ein höheres Feld aufgebracht werden muss, um die Momente gänzlich umzuklappen, was sich in einem erhöhten Koerzitivfeld widerspiegelt. Bei der Umkehrung des Prozesses klappen die magnetischen Momente ohne ein größeres Magnetfeld um, da sie wieder in ihre Vorzugsrichtung gebracht werden (vgl. Abbildung 2.8(v)). Das Koerzitivfeld ist dementsprechend gering. Für die Berechnung des Exchange Bias $H_{\rm EB}$ und des mittleren Koerzitivfeldes $H_{\rm C}$ gilt nach [20]

$$H_{\rm EB} = \frac{-(H_{\rm C-} + H_{\rm C+})}{2},\tag{2.24}$$

beziehungsweise

$$H_{\rm C} = \frac{|H_{\rm C-}| + |H_{\rm C+}|}{2}.$$
(2.25)

Die Stärke des Exchange Bias lässt sich durch eine Vielzahl von Effekten beeinflussen. Er verhält sich unter anderem antiproportional zur Schichtdicke des FM [21].

Die Informationen für dieses Kapitel entstammen aus [3].

Exchange Bias durch Feldkühlung

Liegt eine Grenzschicht zwischen Ferro- und Antiferromagnet vor, ist dies nicht zwangsweise eine Garantie für das Verschieben der Hysteresekurve. Der Exchange Bias Effekt muss erst durch den Prozess der Feldkühlung (en.: field cooling, kurz: FC) herbeigeführt werden. Dabei wird die Probe ohne Magnetfeld über die NÉEL-Temperatur des Antiferromagneten hinaus auf eine Anfangstemperatur T_{set} geheizt und anschließend das Magnetfeld eingeschaltet. Nach Abkühlen unter die NÉEL-Temperatur auf die gewünschte Temperatur T_{end} , sind die Momente des AFM parallel, bzw. antiparallel zum externen Feld ausgerichtet. Dadurch entsteht eine Kopplung zwischen AFM und FM [3, 22] (vgl. Abbildung 2.10). Wird das Schichtsystem ohne externes Feld gekühlt spricht man vom zero field cooling (kurz: ZFC). Der Wert des Exchange Bias ist dabei sowohl abhängig von der Temperatur T_{set} des FC [23], als auch von der Höhe des verwendeten Magnetfeldes [24]. Ferner besteht die Möglichkeit den Exchange Bias Effekt auch durch Ionenbeschuss [25] oder durch ein angelegtes Magnetfeld während der Herstellung hervorzurufen [26].



Abbildung 2.9: Exemplarischer Verlauf einer ZFC- und FC-Kurve eines a) AFM/FM-Schichtsystems und b) eines AFM-Schichtystems in Abhängigkeit der Temperatur. Bis zur NÉEL-Temperatur liegt paramagnetisches Verhalten vor, welches bis zur CURIE-Temperatur antiferromagnetische Anteil hinzubekommt. Unterhalb von $T_{\rm C}$ geht der paramagnetische in einen ferromagnetischen Anteil über. Erstellt nach [27] und [28].

Abbildung 2.9 zeigt einen exemplarischen Verlauf des magnetischen Momentes für ZFC und FC anhand eines Schichtsystems aus AFM und FM sowie eines AFM in Abhängigkeit der Temperatur. Es sind die NÉEL- und CURIE-Temperatur eingezeichnet, die den Phasenübergang von Paramagnetismus (PM) zu AFM und PM, sowie den Übergang zu AFM und FM anzeigen. Für ein paramagnetisches Verhalten verlaufen beide Kurven identisch und spalten sich mit abnehmender Temperatur immer weiter auf. Die Temperatur bei der die Aufspaltung beginnt wird als irreversible Temperatur $T_{\rm irr}$ bezeichnet. Das Maximum in der ZFC-Kurve ist als Blockingtemperatur $T_{\rm B}$ definiert.



Abbildung 2.10: Schematische Darstellung zur Initialisierung des Exchange Bias Effektes. In a) ist die Temperatur höher als die NÉEL-Temperatur, bei der der FM aufgrund des externen Magnetfeldes ausgerichtet ist und der AFM gänzlich ungeordnet ist. b) Nach der Kühlung unterhalb der NÉEL-Temperatur richtet sich der AFM am FM entlang der Grenzfläche aus. Angelehnt an [29].

Der Trainingseffekt

Der Trainingseffekt beschreibt das Phänomen, wenn mehrere Hysteresen hintereinander gemessen werden und sich $H_{\rm EB}$ und $H_{\rm C}$ in Abhängigkeit der Anzahl der Hysteresen verändern. Für das Auftreten des Trainingseffektes gibt es mehrere Erklärungsmöglichkeiten. In der Arbeit von NÉEL wird als Begründung das Verkippen von Grenzflächendomänen angeführt [30], wohingegen bei bei Zhang *et al.* der Effekt mit Körnern der antiferromagnetischen Lage erklärt wird, zwischen denen eine positive und negative Austauschkopplung stattfindet [31]. Ferner können Abweichungen der Grenzflächenmagnetisierung vom Gleichgewichtszustand das Auftreten des Trainingseffektes hervorrufen [32].

Dabei wird zwischen dem thermischen und dem athermischen Trainingseffekt unterschieden. Der thermische Trainingseffekt tritt vornehmlich bei hohen Temperaturen auf. Mit steigender Anzahl von Messzyklen n nimmt der Exchange Bias mit einer Abhängigkeit von $1/\sqrt{n}$ immer weiter ab [29, 33]. Der athermische Trainingseffekt tritt ausschließlich zwischen den ersten beiden Hysteresekurven auf [34]. Dabei ändert sich sowohl die Form der Hysterese, als auch die Werte von $H_{\rm EB}$ und $H_{\rm C}$ [35]. Der Effekt lässt sich zudem erst wieder nach einer erneuten Feldkühlung beobachten [22].

2.3 SQUID - Supraleitender Quanteninterferenzdetektor

Bei einem supraleitenden Quanteninterferenzdetektor (en.: superconducting quantum interference device, kurz: SQUID) handelt es sich um ein hochempfindliches Messinstrument zur Messung von Magnetfeldern. Für solch einen Detektor sind zwei grundlegende Effekte notwendig. Zum einen die magnetische Flussquantisierung und zum anderen der sogenannte JOSEPHSON-Effekt, welche im folgenden Kapitel erläutert werden sollen. Der prinzipielle Aufbau eines SQUID ist in Abbildung 2.11 dargestellt.

Der Detektor besteht aus einem kleinen, geschlossenen supraleitenden Ring, der von zwei

parallel angeordneten JOSEPHSON-Kontakten unterbrochen ist. Die magnetische Flussquantisierung besagt, dass, sobald die supraleitende Schleife von einem magnetischen Fluss durchsetzt wird, der Magnetfluss nur in ganzzahlig Vielfachen Einheiten eines magnetischen Flussquants existieren kann. Erreicht wird diese Quantisierungsbedingung, indem in der Schleife ein zirkulierender supraleitender, sogenannter Abschirmstrom injiziert wird, der seinerseits einen Magnetfluss hervorruft. Die Kombination von erzeugtem und von außen anliegenden Magnetfluss ergibt bei entsprechend eingestelltem Strom gerade ein ganzzahliges Vielfaches des magnetischen Flussquants $\Phi_0 = 2.067\,833\,758\,(46) \times 10^{-15}\,\mathrm{V\,s.}$ Daher erhält man eine periodische Modulation dieses Abschirmstromes, dessen magnetische Periodenlänge exakt einem Flussquant in der Schleife gleichkommt. Es gilt zu beachten, dass zu dem erzeugten Abschirmstrom ein von außen stammender Stromfluss aufaddiert werden muss, was zur Folge hat, dass der Widerstand der Schleifenanordnung mit den beiden JOSEPHSON-Kontakten ebenfalls periodisch erscheint. Aufgrund dessen, dass bei Widerstandsmessungen selbst Bruchteile einer Modulationsperiode dargestellt werden können, ergibt sich somit eine extreme Empfindlichkeit bei der Messung von Magnetfeldern.



Abbildung 2.11: Schematische Zeichnung für das Messprinzip des SQUID. Eine supraleitende Schleife mit zwei JOSEPHSON-Kontakten (in Grau dargestellt) wird von einem sogenannten Abschirmstrom I durchflossen. Die Periode der Fluss-Spannungs-Kennlinie (in Blau dargestellt) entspricht genau einem magnetischen Flussquant Φ_0 . In Rot ist der geschlossene Integrationspfad für die Herleitung der Flussquantisierung (vgl. Kapitel 2.3.2) dargestellt. Erstellt nach [11] und [36].

Für das Verständnis der Funktionsweise des SQUIDs wird zunächst allgemein auf das Phänomen der Supraleitung eingegangen, um anschließend die beiden für ein SQUID elementaren Grundsätze der Flussquantisierung und des JOSEPHSON-Effektes anzuführen.

Die Informationen für diesen Abschnitt stammen aus [37].

2.3.1 Supraleitung

Betrachtet man den elektrischen Widerstand von Metallen, so ist dieser von Streuprozessen abhängig. Die zugrundeliegenden Streuprozesse sind zum einen die Streuung von Leitungselektronen an Gitterdefekten und Phononen und zum anderen die Streuung der Elektronen untereinander. Daraus folgt, dass der Widerstand bei abnehmender Temperatur geringer wird, da die Phononen in ihrer Bewegungsmöglichkeit eingeschränkt werden und das Phasenraumvolumen für etwaige Elektronenstreuprozesse abnimmt. Dennoch sind auch bei sehr tiefen Temperaturen immer noch Gitterdefekte, Verunreinigungen und Fremdatome vorhanden, an denen Elektronen gestreut werden können, sodass ein endlicher Restwiderstand übrigbleibt. Aus den temperaturunabhängigen Effekten des LAND-Auschen Diamagnetismus und der PAULIschen Spinsuszeptibilität folgt weiter, dass auch die magnetische Suszeptibilität eines Metalls temperaturunabhängig ist.

Im Jahre 1911 fand Heike KAMERLINGH ONNES heraus, dass Quecksilber unterhalb einer bestimmten Temperatur sprungartig einen unmessbar kleinen Widerstand aufweist. Diese Temperatur wird Sprungtemperatur genannt. Unterhalb der Sprungtemperatur liegt ein idealer Leiter vor, woraus die Bezeichnung Supraleitung entstand. Später entdeckten MEISSNER und OCHSENFELD, dass supraleitende Materialien außerdem perfekte Diamagnete sind, also die Suszeptibiliätt $\chi = -1$ besitzen.

Die Informationen für diesen Abschnitt stammen aus [11].

2.3.2 Flussquantisierung

Experimente (vgl. [38, 39]) haben gezeigt, dass der magnetische Fluss in einem supraleitenden Hohlzylinder in Einheiten des Flussquants

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} = 2.067\,833\,758\,(46) \times 10^{-15}\,\mathrm{V\,s}$$
(2.26)

quantisiert ist und nur ganzzahlige Vielfache davon annehmen kann. Die Begründung für die Quantisierung liegt darin, dass sich die makroskopische Wellenfunktion, die den supraleitenden Zustand beschreibt, reproduzieren muss, wenn der eingeschlossene magnetische Flussbereich mit einem Koordinatenpunkt der Wellenfunktion einmal umrundet wird und zum Ausgangspunkt zurückkehrt (vgl. Abbildung 2.11). Die makroskopische Wellenfunktion lautet

$$\Psi(\vec{r},t) = |\Psi(\vec{r},t)| e^{i\varphi(\vec{r},t)}, \qquad (2.27)$$

mit der Amplitude $|\Psi(\vec{r},t)|$ und der Phase $\varphi(\vec{r},t)$. Um die exakte Reproduktion nach einem Umlauf zu gewährleisten muss das Ringintegral die Bedingung

$$\oint \nabla \varphi \, ds = n2\pi, \quad \text{mit } n \in \mathbb{Z}$$
(2.28)

erfüllen. Nach Einführung des allgemeinen Teilchenimpulses in einem Magnetfeld $m^* \vec{v}_s = \hbar \nabla \varphi - e^* \vec{A}$, mit m^* der Masse der Cooper-Paare, \vec{v}_s deren mittelere Geschwindigkeit sowie deren Ladung e^* und dem Vektorpotential \vec{A} unter der Annahme, stets einen Integrationsweg (in Abb. 2.11 in Rot dargestellt) zu finden, auf dem $\vec{v}_s = 0$ ist, folgt mit Hilfe der STOKESschen Regel

$$\oint \vec{A} \, \vec{ds} = \int \operatorname{rot} \, \vec{A} \, d\vec{a} = \int \vec{B} \, d\vec{a} = n \frac{h}{2e} = n \Phi_0.$$
(2.29)

Damit ist gezeigt, dass ein Flussquant immer nur in ganzzahligen Vielfachen vorkommen kann. Für eine genauere Herleitung sei auf [37] verwiesen.

Die Informationen für dieses Kapitel stammen aus [11] und [37].

2.3.3 Josephson-Effekt

Der JOSEPHSON-Effekt beschreibt das Phänomen, dass es sich bei einem supraleitenden Zustand um einen kohärenten Vielteilchenzustand handelt. Dieser kann mit Hilfe einer makroskopischen Wellenfunktion beschrieben werden. Bei einer schwachen Kopplung zweier Supraleiter überlappen die Wellenfunktionen endlich, wobei dieser Überlapp zur Folge hat, dass die beiden Supraleiter molekülartige Bindungen eingehen (JOSEPHSON-Kopplungsenergie) und Interferenzeffekte auftreten.

JOSEPHSON postulierte zudem zwei Gleichungen, die seitdem als JOSEPHSON-Gleichungen bekannt sind. Die erste Gleichung lautet

$$I_{\rm S} = I_{\rm C} \sin\left(\chi\right),\tag{2.30}$$

die den elektrischen Strom von Cooper-Paaren ohne elektrischen Widerstand beschreibt. Darin sind I_S der Suprastrom und $\chi = \varphi_2 - \varphi_1$ die Phasendifferenz. Aufgrund der vorliegenden Kontaktgeometrie beschreibt I_C den daraus resultierenden kritischen Strom, bei dem die Cooper-Paare in der Tunnelbarriere aufbrechen. Dadurch setzt sich der Strom aus tunnelnden Einzelektronen und Anteilen der Cooper-Paare zusammen.

Die zweite Gleichung lautet

$$\frac{\partial \chi}{\partial t} = \frac{2e}{\hbar} V = \omega_{\rm J},\tag{2.31}$$

worin V die elektrische Spannung angibt. Die Gleichung besagt, dass die Spannung an einem Tunnelkontakt immer mit einem hochfrequenten, zwischen beiden Supraleitern anliegenden, Supra-Wechselstrom einhergeht. Die Frequenz $\omega_{\rm J}$ der sogenannten JOSEPHSON-Oszillation ist dabei proportional zur anliegenden Spannung.

Die JOSEPHSON-Gleichungen haben ihren Urpsrung in der Tatsache, dass es sich bei der Supraleitung um ein makroskopisches Quantenphänomen handelt, welches sich durch die Wellenfunktion in Gl. (2.27) beschreiben lässt. Für eine genauere Herleitung der JOSE-PHSON-Gleichungen sei auf [37] verwiesen.

Die Informationen für dieses Kapitel stammen aus [11] und [37].

2.4 VSM - Vibrationsmagnetometer

Zur Bestimmung der magnetischen Eigenschaften der hergestellten Schichten wird ein Vibrationsmagnetometer (en.: vibrating sample magnetometer, kurz: VSM) verwendet. Der Hauptbestandteil der Messeinrichtung sind zwei Elektromagnete und Aufnehmerspulen. Der schematische Versuchsaufbau ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Das grundlegende Prinzip, mit dem die Messung erfolgt ist das FARADAYsche Induktionsgesetz. Dies besagt, dass bei einer magnetischen Flussänderung eine elektromagnetische Kraft in einer Spule erzeugt wird.



Abbildung 2.12: Schematische Zeichnung für das Messprinzip des VSM. An den Polschuhen (grau) sind die Aufnehmerspulen (orange) in einem Abstand d montiert. Über die Elektromagneten, die sich jeweils neben den Polschuhen befinden, wird ein Magnetfeld \vec{B}_{ext} erzeugt. Durch dieses Magnetfeld wird die Probe, hier als kleine Kugel dargestellt, magnetisiert und erzeugt so ihrerseits ein Magnetfeld. Wird die Probe in Schwingung versetzt, induziert das Magnetfeld durch Flussänderung eine Spannung in den Spulen.

Die Probe wird zwischen den Elektromagneten und Spulen mit der Frequenz ω in Schwingung versetzt. Die Elektromagneten bewirken, dass die Probe magnetisiert wird. Durch die Oszillation ändert sich der magnetische Fluss Φ , wodurch eine Spannung U_{ind} induziert wird. Es gilt

$$U_{\rm ind} = -\frac{\partial \Phi}{\partial t}.$$
(2.32)

Diese Gleichung gilt für eine Leiterschleife. In der Regel sind Spulen aus mehreren Windungen (Leiterschleifen) N aufgebaut und besitzen dementsprechend auch eine Fläche A. Daher modifiziert sich Gl. (2.32) zu

$$U_{\rm ind} = -NA \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}.$$
(2.33)

Da die Flussänderung von einigen weiteren Faktoren abhängig ist, ergibt sich für die induzierte Spannung die Proportionalitätsbeziehung

$$U_{\rm ind} \propto -\vec{m}\omega AdN n_{\rm c} G \cos\left(\omega t\right). \tag{2.34}$$

Darin sind \vec{m} das magnetische Moment der Probe, A die Amplitude der Schwingung, d der Spulenabstand, n_c die Anzahl der Spulen und G ein Geometriefaktor, der sich aus der Form der Probe ergibt. Um die induzierte Spannung zu erhöhen, ist es zum Beispiel möglich, die Anzahl der Windungen, bzw. die Anzahl der Spulen zu erhöhen.

Die Informationen für dieses Kapitel stammen aus [40].

2.5 XPS - Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Um die elektronische Struktur der besetzen Zustände in Oberflächen zu analysieren, wird die sogenannte Röntgenphotoelektronenspektroskopie (en.: x-ray photoelectron spectroscopy, kurz: XPS) verwendet. Die kinetische Energie der Elektronen liegt hier im Bereich von (0-1500) eV, woraus eine inelastische mittlere freie Weglänge, und damit verbundene Ausdringtiefe, von wenigen Nanometern resultiert. Daher handelt es sich um eine oberflächensensitive Messmethode. Aufgrund der geringen Ausdringtiefe ist es notwendig, dass eine verschmutzungsfreie Oberfläche und Umgebung vorliegt. Erreicht wird dies durch Verwendung einer Ultrahochvakuum-Umgebung (vgl. Kapitel 4.1). Die schematische Darstellung der Spektroskopiemethode ist in Abbildung 2.13 dargestellt.



Abbildung 2.13: Röntgenstrahlung mit der Energie $\hbar\omega$ trifft auf ein Elektron im 1s-Orbital und regt dieses an. Bei einer Anregungsenergie, die größer als die Bindungsenergie $E_{\rm B}$ ist, kann sich das Elektron über der FERMI-Energie $E_{\rm F}$ befinden. Das Elektron kann allerdings erst aus dem Festkörper ausgelöst werden, wenn die Anregungsenergie außerdem noch höher als die Austrittsarbeit $\phi_{\rm A}$ der Probe ist. Nach dem Auslösungsprozess besitzt das Elektron die Energie $E_{\rm kin}$. Da das Spektrometer selbst auch noch eine Austrittsarbeit $\phi_{\rm Spek}$ besitzt, wird das ausgelöste Elektron schließlich mit der reduzierten kinetischen Energie $E'_{\rm kin}$ detektiert.

Das physikalische Prinzip, das der Messmethode zugrunde liegt, ist der äußere photoelektrische Effekt. Dabei wird die Probe mit Photonen bestrahlt, die die Energie

$$E_{\rm Ph} = \hbar\omega \tag{2.35}$$

besitzen.

Ohne äußere Einflüsse befinden sich die Elektronen im Grundzustand und sind mit der Bindungsenergie $E_{\rm B}$ gebunden. Durch die Bestrahlung mit Photonen besteht die Möglichkeit, dass Elektronen mit der kinetischen Energie $E_{\rm kin}$ ausgelöst werden. Dazu muss die Energie der Elektronen durch die Anregung ausreichend groß sein, um die materialspezifische Austrittsarbeit $\phi_{\rm A}$ zu überwinden. Für die kinetische Energie ergibt sich die Energiegleichung

$$E_{\rm kin} = \hbar\omega - E_{\rm B} - \phi_{\rm A},\tag{2.36}$$

mit der Austrittsarbeit ϕ_A

$$\phi_{\rm A} = E_{\rm Vak} - E_{\rm F},\tag{2.37}$$

wobei mit E_{Vak} die Energie im Vakuum und mit E_{F} die FERMI-Energie bezeichnet wird. Aus Gl. (2.36) wird ersichtlich, dass sich die Bindungsenergie im Experiment bestimmen lässt, sofern $E_{\text{kin}}, E_{\text{Ph}}$ und ϕ_{A} bekannt sind. Dazu wird die Anzahl der ausgelösten Elektronen als Funktion der kinetischen Energie gemessen. Damit die ausgelösten Elektronen detektiert werden können, muss zusätzlich die Energiebarriere des Spektrometers überwunden werden. Für die kinetische Energie E'_{kin} , mit der die Elektronen detektiert werden, gilt daher

$$E'_{\rm kin} = \hbar\omega - E_{\rm B} - \phi_{\rm Spek}.\tag{2.38}$$

In XP-Spektren lassen sich neben den normalen Maxima unter Umständen auch Nebenmaxima finden. Dabei kann es sich um das Phänomen der sogenannten *shake-up-* und *shake-off-*Satelliten handeln. *Shake-up-*Satelliten treten dann auf, wenn Photoelektronen durch die Anregung von Valenzelektronen von einem besetzen Zustand in einen unbesetzten, energetisch höheren Zustand Energie verlieren. Wenn das Photoelektron genügend Energie an das Valenzelektron abgibt und dieses bis ins Kontinuum anregt, liegt ein *shake-off-*Satellit vor. Zudem können Satelliten durch Ladungstransfereffekte entstehen, die für gewöhnlich in Übergangsmetalloxiden vorliegen [41].

Die Informationen für dieses Kapitel enstammen aus [11], [13] und [12].

2.6 LEED - Beugung niederenergetischer Elektronen

Zur Charakterisierung der Kristalloberflächenstruktur wird die Beugung niederenergetischer Elektronen (en.: low-energy electron diffraction, kurz: LEED) genutzt. Das grundlegende Prinzip ist die Elektronenbeugung, bei der das Beugungsbild der interferierenden Elektronenwellen interpretiert wird. Die sich ergebende Intensitätsverteilung des gebeugten Elektronenstrahls gibt Aufschluss über die Ordnung an der Oberfläche und die Struktur der Oberflächeneinheitszelle.

Für die Durchführung von LEED-Messungen werden zwei grundsätzliche Prinzipien ausgenutzt. Das erste Prinzip beschäftigt sich mit der Größenordnung der verwendeten Wellenlänge der Elektronen. Die sogenannte DE-BROGLIE-Wellenlänge der Elektronenwellen beträgt

$$\lambda_{\rm dB} = \frac{h}{\sqrt{2mE}}.\tag{2.39}$$

Um LEED-Messungen durchzuführen ist es essentiell, dass die Wellenlänge der Elektronen etwa in der gleichen Größenordnung wie die Abstände im Kristallgitter liegen. Gefordert

wird, dass $\lambda_{dB} \leq d_{Atom}$ ist. Um diese Bedingung zu erfüllen, müssen Energien im Bereich von (30 - 200) eV verwendet werden, was einer Elektronenwellenlänge von etwa (1 - 2) Å entspricht.

Der zweite wichtige Aspekt ist die mittlere freie Weglänge der niederenergetischen Elektronen. Diese befindet sich in der Größenordnung von einigen atomaren Lagen. Da somit die meisten elastischen Stöße an der Oberfläche der Probe erfolgen, ist diese Messmethode sehr oberflächensensitiv.

Wenn die Elektronenwellen nach der Beugung konstruktiv interferieren, lassen sich Beugungsreflexe im LEED-Bild erkennen. Konstruktive Interferenz entsteht, wenn die sogenannte LAUE-Bedingung für senkrechten Einfall

$$\vec{q}_{\rm ii} = \vec{k}_{\rm f,ii} - \vec{k}_{\rm i,ii} = \vec{k}_{\rm f,ii} = \vec{G} \tag{2.40}$$

erfüllt wird. Darin sind \vec{q} der Streuvektor, $\vec{k}_{\rm f}$ der Wellenvektor der gestreuten Welle, $\vec{k}_{\rm i}$ der Wellenvektor der einfallenden Welle und \vec{G} der reziproke Gittervektor.



Abbildung 2.14: Schematische Zeichnung zur Veranschaulichung der Konstruktion einer EWALD-Kugel. Unendlich nah aneinanderliegende reziproke Gitterpunkte bilden Beugungsstangen. Der einfallende Wellenvektor $\vec{k_i}$ wird von einem beliebigen Gitterpunkt aus eingezeichnet, wobei der Radius der EWALD-Kugel $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ beträgt. Die gestreuten Wellenvektoren für konstruktive Interferenz werden vom Startpunkt des Vektors $\vec{k_i}$ aus bis zu den Schnittpunkten der Kugel mit den Beugungsstangen abgetragen. Ferner zeigt die Zeichnung die LAUE-Bedingung durch den Streuvektor \vec{q} .

Zur Visualisierung der LAUE-Bedingung in 2D und der daraus folgenden Entstehung von Reflexen bedient man sich der sogenannten EWALD-Konstruktion (vgl. Abbildung 2.14). Da hier lediglich elastische Streuung betrachtet wird, gilt aufgrund der Energieerhaltung, dass die Beträge von einfallendem und gestreutem Wellenvektor identisch sind, also

$$\left|\vec{k}_{\rm i}\right| = \left|\vec{k}_{\rm f}\right| = \frac{2\pi}{\lambda}.\tag{2.41}$$

Ferner besagt die LAUE-Bedingung, dass nur dann Beugungsreflexe entstehen, wenn die EWALD-Kugel die Beugungsstangen schneidet. Wenn die kinetische Energie der Elektronen verändert wird, dann verändert sich auch der Betrag der Streuvektoren \vec{q} und damit die Größe der EWALD-Kugel. Konstruktive Interferenz erfolgt dann bei kleineren Streuwinkeln, sodass für höhere Energien mehr Beugungsstangen auf dem LEED-Schirm erfasst werden können.

Die Informationen für dieses Kapitel enstammen aus [11], [12] und [13].

2.7 XRR - Röntgenreflektometrie

Für die zerstörungsfreie Bestimmung der Schichtdicke und Grenzflächenrauheit von dünnen Schichten und Oberflächen wird die Röntgenreflektometrie (en.: x-ray reflectivity, kurz: XRR) genutzt. Dabei wird die zu untersuchende Probe mit Röntgenstrahlung unter Einfallswinkeln von typischerweise $\alpha_i \leq 5^{\circ}$ bestrahlt. Eine schematische Skizze des Prinzips ist in Abbildung 2.15 dargestellt.



Abbildung 2.15: Schematische Skizze des XRR-Prinzips. Die einfallende Welle $\vec{k_i}$ trifft unter einem Winkel α_i auf die Probe. Dort wird ein Teil von ihr unter einem Winkel $\alpha_{r,1}$ reflektiert $(\vec{k_r})$. Ein anderer Teil wird transmittiert, durchdringt also den Film und trifft unter dem Winkel α_t auf das Substrat $(\vec{k_t})$. Durch die auftretende Mehrfachstreuung können die Wellen $k_{r,1}$ und $k_{r,2}$ konstruktiv, bzw. destruktiv überlagern. Der Streuvektor \vec{q} steht dabei immer senkrecht auf der Oberfläche.

Eine einfallende Welle \vec{k}_i trifft unter einem Winkel α_i auf die Probenoberfläche. Dabei wird ein Teil des Strahls reflektiert (\vec{k}_r) und ein anderer Teil transmittiert (\vec{k}_t) . Der Einfallswinkel α_i ist hier, entgegen der in der Optik üblichen Konvention, zwischen einfallender Welle und Probenoberfläche zu finden. Während der Messung ist $\alpha_i = \alpha_r$, daher steht der Streuvektor \vec{q} immer senkrecht auf der Probenoberfläche.

Je nachdem was für ein Material vorliegt ändert sich die Reflektivität. Sie hängt vom komplexen Brechungsindex

$$n = 1 - \delta + i\beta \tag{2.42}$$

ab. Darin bezeichnet δ die Dispersion und β die Absorption des betrachteten Materials. Typische Größenordnungen für diese Parameter liegen bei Röntgenstrahlen (im Energiebereich von einigen keV) im Bereich von $10^{-5} - 10^{-6}$. Trifft Röntgenstrahlung in einem Winkel auf die Probe, der geringer als der kritische Winkel α_c ist, tritt Totalreflexion auf. Für diesen kritischen Winkel gilt näherungsweise $\alpha_c = \sqrt{2\delta}$.

Bei Einfallswinkeln größer als der kritische Winkel wird ein Teil der Röntgenstrahlung direkt von der Probenoberfläche reflektiert und ein anderer Teil durchdringt den Film und wird erst am Substrat reflektiert. Beide Strahlen interferieren anschließend. Für den

Gangunterschied Δs lässt sich der Ausdruck $\Delta s = n_2 \cdot (\overline{AB} + \overline{BC}) - n_1 \cdot \overline{AD}$ (vgl. Abbildung 2.15) finden. Bei Röntgenstrahlung zeigt sich zudem, dass die Brechungsindizes lediglich einen geringen Unterschied aufweisen, daher kann bei der Transmission die Brechung an der Grenzfläche vernachlässigt werden. Nimmt man ferner an, dass $n_1 \approx n_2 \approx 1$ ist, vereinfacht sich der Gangunterschied zu

$$\Delta s = 2d\sin\left(\alpha_{\rm i}\right),\tag{2.43}$$

mit d der Dicke des Films.

Die Strahlen, die am Film und am Substrat reflektiert werden, können anschließend konstruktiv oder destruktiv interferieren. Daraus ergeben sich in der gemessenen Intensität Oszillationen, sogenannte *Kiessig-Fringes*.

Wird angenommen, dass elastische Streuung vorliegt, gilt aufgrund der Energieerhaltung für den Streuvektor

$$\left|\vec{q}\right| = 2k\sin\left(\alpha_{\rm i}\right) = \frac{4\pi}{\lambda}\sin\left(\alpha_{\rm i}\right).\tag{2.44}$$

Die Schichtdicke des Films lässt sich vereinfacht in Abhängigkeit der Differenz der Streuvektoren $\Delta q = q_n - q_m$ beider Strahlen über

$$d = \frac{2\pi}{\Delta q} \tag{2.45}$$

berechnen. Ein beispielhafter Verlauf für die normierte Intensität gegenüber dem Streuvektor ist in Abbildung 2.16 dargestellt.



Abbildung 2.16: Exemplarischer Verlauf der Reflektivität eines Einschichtsystems. Bis zum Streuvektor q_c tritt Totalreflexion auf. Aufgrund der Interferenz der am Film, bzw. Substrat reflektierten Wellen entstehen Oszillationen. Der Abstand Δq dient zur Bestimmung der Schichtdicke.

Wenn mehrere Schichten vorliegen ist es aufgrund der Vielzahl von Strahlen und der darausfolgenden Mehrfachstreuung notwendig, die Schichtdicke für ein geeignetes Modell zu simulieren. Für die Reflektivität gilt

$$R_{j-1,j} = \frac{r_{j-1,j} + R_{j,j+1} \cdot \exp\left(id_j q_j\right)}{1 + r_{j-1,j} \cdot R_{j,j+1} \cdot \exp\left(id_j q_j\right)},\tag{2.46}$$

mit $r_{j-1,j}$ dem FRESNEL-Reflexionskoeffizienten der Grenzfläche zwischen (j-1)-ter und j-ter Schicht, d_j der Dicke der j-ten Schicht und q_j dem j-ten Streuvektor [42].

Die Informationen für dieses Kapitel entstammen aus [14] und [43].

3 Materialsystem

Im folgenden Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten Materialien vorgestellt. Es wird dabei zwischen Substrat und aufgedampften Materialien unterschieden. Als Substrat dient hier Magnesiumoxid (Kapitel 3.1). Anschließend wird auf die zur Herstellung der Schichten verwendeten Materialien wie Cobaltoxid (Kapitel 3.2) sowie die möglichen Eisenoxidverbindungen (Kapitel 3.3) näher eingegangen.

3.1 Magnesiumoxid

Bei Magnesiumoxid (MgO) handelt es sich um ein Salz, das aus Sauerstoff- (O^{2-}) und Magnesiumionen (Mg^{2+}) besteht, wobei das Verhältnis 1:1 beträgt. Der schematische Aufbau der Volumen- und Oberflächeneinheitszelle ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Es kristallisiert in einer Natriumchloridstruktur mit einer Gitterkonstanten von $a_{MgO} = 4.2117$ Å [44]. Beide Arten von Ionen bilden je ein kubisch flächenzentriertes Kristallgitter, die jeweils um die Hälfte einer Einheitszelle zueinander verschoben sind. Die quadratische Oberflä-

Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der Volumen- und Oberflächeneinheitszelle von Magnesiumoxid. Es kristallisiert in einer Natriumchloridstruktur. Die Gitterkonstante beträgt $a_{MgO} =$ 4.2117 Å.

cheneinheitszelle von MgO besitzt eine Gitterkonstante von $a_{\rm OF} = a_{\rm MgO}/\sqrt{2} = 2.9112$ Å. Im Vergleich zur Oberflächeneinheitszelle steht die Volumeneinheitszelle im Winkel von 45° versetzt dazu. Magnesiumoxid zeigt in Hinblick auf die magnetische Ordnung diamagnetisches Verhalten.

Das verwendete MgO-Substrat stammt von der Firma Crystec und weist eine [001]-Ausrichtung des Kristalls bezüglich der Oberfläche auf, wobei die Abmessungen $(10 \times 10 \times 0.5)$ mm³ betragen.

3.2 Cobaltoxid

Cobaltoxid (CoO) besteht aus Sauerstoff- (O^{2-}) und Cobaltionen (Co^{2+}) , die in einem Verhältnis von 1:1 vorliegen. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Cobaltoxid kristallisiert ebenfalls in einer Natriumchloridstruktur, wobei die Gitterkonstante der Volumeneinheitszelle $a_{\rm CoO} = 4.260 \,{\rm A}$ [45] beträgt. Die quadratische Oberflächeneinheitszelle besitzt dementsprechend eine kleinere Gitterkonstante von $a_{\rm OF} = a_{\rm CoO}/\sqrt{2}$ 3.012 Å. Für jede Ionensorte bildet sich jeweils ein fcc-Gitter aus, welches um die Hälfte einer Einheitszelle verschoben ist. Zwischen Oberflächen- und Volumeneinheitszelle besteht eine Verdrehung von 45°. Zur magnetischen Ordnung lässt sich sagen, dass Cobaltoxid unterhalb NÉEL-Temperatur von 291 K antiferromagnetisch ist [11].



3.3 Eisenoxid

und

Wird Eisen verdampft und gleichzeitig Sauerstoff zugeführt, so können, je nach Präparationsparameter, verschiedene Eisenoxidverbindungen entstehen. Die möglichen Eisenoxidverbindungen sind Eisen(II)-oxid, Eisen(II,III)-oxid und Eisen(III)-oxid, welche im Folgenden beschrieben werden.

3.3.1 Wüstit

Beim Mineral Wüstit handelt es sich um Eisen(II)-oxid, dessen Summenformel als $Fe_{1-\delta}O$, mit $\delta \in [0.04, 0.12]$ angegeben werden kann, womit es zu den nicht-stöchiometrischen Verbindungen zählt [46]. Wüstit kristallisiert in einer Steinsalzstruktur mit einer Gitterkonstanten von 4.332 Å [47]. Die Kristallstruktur ist kubisch und enthält vier Formeleinheiten pro Einheitszelle. Die NÉEL-Temperatur beträgt (203 - 211) K [48].

3.3.2 Magnetit

Bei Magnetit (Eisen(II,III)-oxid) handelt es sich um eine Verbindung aus Sauerstoffund Eisenionen mit der Stöchiometrie Fe₃O₄. Es ist die thermodynamisch stabilste Eisenoxidverbindung, welche als einzige sowohl zwei-, als auch dreiwertige Eisenionen besitzt. Magnetit kristallisiert mit inverser Spinellstruktur, bei einer Gitterkonstanten von $a_{\text{Fe}_3O_4} = 8.3963 \text{ Å}$ [44]. Allgemein ist die inverese Spinellstruktur als B(AB)O₄ definiert und liegt im kubischen Kristallsystem vor. Sauerstoff bildet dabei ein fcc-Untergitter. Die Tetraederplätze (A) sind mit Fe³⁺-Ionen und die Oktaederplätze (B) gleichmäßig mit Fe³⁺- und Fe²⁺-Ionen bestzt. Aufgrund der antiferromagnetischen Kopplung der antiparallelen Spinmomente von Fe³⁺-Ionen auf den Tetraeder- und Oktaederplätzen ergibt sich ein magnetisches Moment von 4 $\mu_{\rm B}$ /f.u., welches allein durch die Fe²⁺-Ionen auf den Oktaederplätzen bestimmt wird [46]. Die magnetische Ordnung lässt sich als ferrimagnetisch beschreiben und die CURIE-Temperatur beträgt 858 K [49].



3.3.3 Hämatit und Maghemit

Die letzte Eisenoxidverbindung ist Fe₂O₃, die in diversen Kristallstrukturen vorliegen kann. Die wichtigsten sind zum einen Hämatit (α -Fe₂O₃) und zum anderen Maghemit (γ -Fe₂O₃). Dabei kristallisiert Hämatit in einer trigonalen Korundstruktur und Maghemit in einer defekten Spinellstruktur. Allerdings kann man davon ausgehen, dass Fe₂O₃ immer als Maghemit auf MgO aufwächst, da die Gitterfehlanpassung zwischen Hämatit und Magnesiumoxid sehr hoch ist und somit ein kristallines Wachstum unwahrscheinlich ist. Die Gitterkonstante von Maghemit beträgt $a_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 8.3515$ Å [50]. Die magnetische Ordnung lässt sich für Hämatit als antiferromagnetisch und für Maghemit als ferrimagnetisch beschreiben.
4 Experimentelle Grundlagen

Im folgenden Kapitel wird auf die experimentellen Grundlagen eingegangen. Zunächst wird die Ultrahochvakuumkammer beschrieben, in der die Proben präpariert und charakterisiert werden. Anschließend wird genauer der Prozess der Probenherstellung erläutert. Die Charakterisierung der Proben erfolgt mit Hilfe von Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), der Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) und der Röntgenreflektometrie (XRR), welche in den darauffolgenden Kapiteln dargestellt werden. Abschließend wird der supraleitende Quanteninterferenzdetektor (SQUID) und das Vibrationsmagnetometer (VSM) beschrieben, in denen die Proben auf ihre magnetischen Eigenschaften hin untersucht werden. Im letzten Kapitel wird auf die notwendige Bereinigung der Messwerte eingegangen.

4.1 Ultrahochvakuumkammer

Um möglichst reine Schichten herzustellen und zu charakterisieren, sind niedrige Umgebungsdrücke notwendig. Genutzt werden Drücke kleiner als 1×10^{-8} mbar, man spricht dabei von Ultrahochvakuum (UHV). Solche geringen Drücke erreicht man durch Verwendung einer Ultrahochvakuumkammer (vgl. Abbildung 4.1) in Verbindung mit verschiedenen Pumpen. In diesem abgeschlossenen System der UHV-Kammer werden über Vorpumpe, Turbomolekular- und Ionengetterpumpe Drücke von 1×10^{-10} mbar oder geringer erreicht. Die zur Probenherstellung verwendete Anlage besteht aus verschiedenen Kammern, die jeweils über Ventile getrennt sind und somit einzeln abgepumpt werden können.

Uber die Schleuse werden Substrate auf Probenhaltern in die UHV-Anlage eingebracht und anschließend über den Transferweg innerhalb der Anlage bewegt. Für die Herstellung von Schichten inklusive der Reinigung der Substrate stehen zwei Präparationskammern zur Verfügung. Für die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Schichten wird die Präparationskammer I ausschließlich zur Reinigung der Substrate und Präparationskammer II zur Herstellung der Schichten genutzt. Dazu besteht in beiden Kammern die Möglichkeit über eine Druckluftflasche molekularen Sauerstoff einzubringen. Zudem sind in der Präparationskammer II ein Cobalt- und Eisenverdampfer eingebaut. Die *in-situ* Charakterisierung der Schichten findet in der Analysekammer statt, in der sich die XPSund LEED-Messanlage befinden. Wenn die Probe während des gesamten Vorgangs nicht aus der UHV-Umgebung entfernt wird, bezeichnet man dies als *in-situ* Probenpräparation, bzw. Charakterisierung. In den Präparationskammern herrschen Drücke von etwa 1×10^{-8} mbar (PK I) bzw. 5×10^{-9} mbar (PK II), wohingegen die Charakterisierung bei 1×10^{-10} mbar stattfindet. Der Vorteil eines geringen Druckes ist, zusätzlich zur verschmutzungsfreien Umgebung, dass sich die mittlere freie Weglänge vom aufzubringenden Material bei der Herstellung beziehungsweise der zu detektierenden Elektronen bei der Charakterisierung (LEED, XPS) erhöht.



Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau der verwendeten UHV-Anlage ausschließlich mit denen im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Bestandteilen. Das Substrat wird über die Schleuse in das System eingebracht und anschließend über den Transferweg innerhalb der Anlage bewegt. Die Reinigung der Substrate findet in Präparationskammer I statt, wohingegen die Herstellung der Schichten in Präparationskammer II durchgeführt wird. An beiden Präparationskammern befindet sich eine Druckluftflasche, mit der molekularer Sauerstoff in die Anlage eingebracht werden kann. An der Präparationskammer II sind ein Eisen- und Cobaltverdampfer angeschlossen. Die Charakterisierung der Proben findet mittels XPS und LEED in der Analysekammer statt.

4.2 Probenpräparation

Für die Herstellung von dünnen Schichten sind zwei Teilschritte notwendig - die Reinigung der Substrate und anschließend die Bedampfung mit den gewünschten Materialien. Um das Substrat zu reinigen wird es in die Präparationskammer I (vgl. Abbildung 4.1) eingebracht und unter molekularer Sauerstoffatmosphäre bei etwa 400 °C und einem Sauerstoffpartialdruck von 1×10^{-4} mbar eine Stunde lang geheizt. Dadurch können Kohlenstoffverbindungen auf dem Substrat leichter von der Oberfläche desorbieren. Zudem soll dadurch verhindert werden, dass Sauerstofffehlstellen entstehen. Abschließend wird die Struktur der Oberfläche mittels LEED überprüft und mit Hilfe von XPS kontrolliert, ob sich noch Adsorbate auf dem Substrat befinden.

Das gewünschte Material wird mittels reaktiver Molekularstrahlepitaxie (en.: reactive molecular beam epitaxy, kurz: RMBE) auf das Substrat aufgebracht. In den Verdampfern befinden sich Metallstäbe, an die eine Hochspannung angelegt wird und die Stäbe dadurch erhitzt. Vor der Patrone befindet sich ein stromdurchflossenes Filament, das durch Glühemission Elektronen erzeugt. Bei ausreichend hoher Temperatur gehen die Atome des jeweiligen Materials in die Gasphase über und treten aus dem Verdampfer aus. Über einen Shutter, der sich vor dem Verdampfer befindet, kann der Zeitpunkt des Aufdampfens reguliert werden.

Für die Herstellung der Cobaltoxid- und Magnetitschichten wird das MgO-Substrat auf etwa 250 °C erhitzt und jeweils ein Sauerstoffpartialdruck von 1×10^{-5} mbar (CoO) bzw. 5×10^{-6} mbar (Fe₃O₄) eingestellt [51]. Die Dauer des Aufdampfens ist abhängig von der gewünschten Schichtdicke. Abschließend werden die hergestellten Schichten mittels *in-situ* XPS und LEED auf Stöchiometrie und Oberflächenstruktur untersucht. Die Bestimmung der Schichtdicken erfolgt *ex-situ* mittels XRR.

4.3 XPS-Messanlage

Für die *in-situ* Charakterisierung der Proben wird eine XPS-Messanlage der Firma *SPECS* verwendet. Eine schematische Darstellung findet sich in Abbildung 4.2. Zusammen mit der LEED-Apparatur befindet sie sich in der Analysekammer (vgl. Abbildung 4.1). Die Hauptbestandteile der Messanlage sind zum einen die Röntgenquelle und zum anderen das Detektionssystem, bestehend aus Halbkugelanalysator, Detektor und Linsensystem.

Abbildung 4.2: Schematischer Aufbau der verwendeten XPS-Messanlage. Von der Röntgenquelle werden Photonen emittiert, die auf die Probe treffen und von dort in den Halbkugelanalysator gelangen. Dieser besteht aus zwei konzentrisch zueinander angeordneten Elektroden. Durch das Linsensystem wird der Elektronenstrahl fokussiert und auf eine bestimmte kinetische Energie abgebremst. Nur diese Elektronen können den Halbkugelanalysator passieren und auf die Channeltrons treffen. Dort findet die Detektion statt, wodurch das Messsignal erzeugt wird, das anschließend am PC ausgewertet werden kann.



Aus der Röntgenquelle werden Photonen mit der Energie $\hbar\omega$ emittiert, die anschließend auf die zu untersuchende Probe treffen. Es stehen zwei verschiedene Anodenmaterialien als Röntgenquelle zur Verfügung. Hier werden entweder eine Magnesium- (Mg: $\hbar\omega (K_{\alpha 1,2}) =$ 1253.6 eV) oder Aluminiumanode (Al: $\hbar\omega (K_{\alpha 1,2}) =$ 1486.6 eV) verwendet. Nachdem die Photonen auf die Probe treffen, werden die ausgelösten Photoelektronen durch ein Linsensystem fokussiert, ehe sie in den Halbkugelanalysator gelangen. Dieser besteht aus zwei konzentrisch zueinander angeordneten Elektroden, an denen eine konstante Potentialdifferenz angelegt wird. Nach Abbremsen der Elektronen durch das Linsensystem auf die Passenergie, erreichen lediglich Elektronen einer bestimmten kinetischen Energie (Passenergie) den Detektor (Channeltron). Da die Energie der Elektronen die den Detektor erreichen immer gleich ist, ist die spektrale Auflösung konstant. Die Passenergie beträgt hier $E_{\text{pass}} = 50 \,\text{eV}$. Durch Variation der Beschleunigungs- oder Bremsspannung des Linsensystems wird ein gesamtes XP-Spektrum aufgenommen.

4.4 LEED-Messanlage

Der schematische Aufbau der LEED-Messanlage ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Benutzt wird hier das ErLEED 150 der Firma *SPECS*.



Abbildung 4.3: Schematischer Aufbau der verwendeten LEED-Messanlage. Durch Anlegen einer Beschleunigungsspannung an die Kathode wird ein Elektronenstrahl erzeugt, der durch die Kombination aus Wehnelt-Zylinder (W) und Linsensystem (L) fokussiert wird, bevor er auf die Probe trifft. An der Oberfläche der Probe findet elastische und inelastische Beugung statt. Die Gitteranordnung dient zum einen dazu, dass sich die gebeugten Elektronen geradlinig zum Schirm bewegen können und zum anderen, dass nur elastisch gestreute Elektronen detektiert werden. Auf einem Fluoreszenzschirm ist das Beugungsmuster zu sehen, das mit Hilfe einer Kamera aufgezeichnet wird.

Die Messung der Elektronenbeugung erfolgt, ebenso wie die XPS-Messung, *in-situ*. Das Messsystem besteht aus zwei grundlegenden Elementen: Zum einen die Elektronenkanone (Kathode) zur Erzeugung des Elektronenstrahls und zum anderen dem Fluoreszenzschirm zur Darstellung des Beugungsmusters.

Für die Erzeugung der Elektronen wird an die Kathode eine Beschleunigungsspannung angelegt, wodurch ein Strahl niederenergetischer Elektronen entsteht, der auf die Oberfläche der Probe trifft und dort gebeugt wird. Durch die Kombination von Wehnelt-Zylinder und Linsensystem wird der Strahl fokussiert und auf die Probe gelenkt. Die Kathode wird bei etwa 2.25 A betrieben. An dem Fluoreszenzschirm, auf dem das Beugungsbild erscheint, liegt eine Hochspannung von 6 kV an. Vor dem Fluoreszenzschirm befinden sich drei Gitter, von denen das erste und dritte jeweils Erdpotential besitzen. Dadurch, dass

das dritte Gitter auf Nullpotential liegt, wird ein feldfreier Raum zwischen dem Gitter und der Probe erzeugt, was wiederum bewirkt, dass sich die Elektronen geradlinig zum Schirm bewegen können. Das am zweiten Gitter befindliche Potential dient dazu, dass inelastisch gestreut Elektronen nicht auf den Schirm treffen. Zur elektrischen Abschirmung wird das erste Gitter genutzt. Für die Visualisierung und Datenaufnahme wird eine CCD-Kamera benutzt, die auf den Schirm gerichtet ist. Dadurch, dass sich die Kamera hinter der Elektronenkanone befindet, ist diese immer auf den entstehenden Bildern zu erkennen. Es ist somit nicht möglich, den senkrecht zur Oberfläche gebeugten Strahl ((00)-Beugungsreflex) zu detektieren.

4.5 XRR-Messanlage

Die Schichtdicke der hergestellten Proben wird mit Hilfe von *ex-situ* Röntgenreflektometrie (XRR, vgl. Kapitel 2.7) bestimmt. Dazu wird das Laborröntgendiffraktometer X'Pert PRO MPD der Firma *Philips* von der Universität Bielefeld verwendet. Die Kupfer-Anode der Röntgenquelle liefert eine Energie von 8.048 keV ($K_{\alpha 1}$ -Linie), was einer Wellenlänge von 1.540 56 Å entspricht. Eine schematische Zeichnung des Versuchsaufbaus ist in Abbildung 4.4 dargestellt.



Abbildung 4.4: Schematische Zeichnung des Versuchsaufbaus zur XRR-Messung mit dem θ -2 θ -Verfahren. Dargestellt ist die Röntgenquelle, die unter einem Winkel θ_i die Probe mit Röntgenstrahlung bestrahlt. Der Punktdetektor misst die gebeugte Röntgenstrahlung, wobei der Detektionswinkel $2\theta_i$ beträgt.

Verwendet wird die sogenannte θ -2 θ -Methode. Dabei trifft die Röntgenstrahlung unter einem Winkel θ_i auf die Probe, wobei der Punktdetektor immer in einem Winkel 2 θ_i mitgedreht wird (vgl. Abbildung 4.4) und die gebeugte Röntgenstrahlung erfasst. Durch Variation des Einfallswinkels ist es mit diesem Aufbau möglich die (00L)-Stange zu messen. Zur vertikalen Justage der Probe lässt sich der Probenhalter in der Höhe verändern und um die Verkippung der Probe auszugleichen, kann der Einfallswinkel angepasst werden.

4.6 SQUID-Messanlage

Für die Untersuchung und Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften bei tiefen Temperaturen wird ein supraleitender Quanteninterferenzdetektor verwendet. Dabei handelt es sich um das Modell S700X der Firma *Cryogenic*. Eine vereinfachte, schematische Zeichnung des Versuchsaufbaus ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Das SQUID besteht aus vielen Komponenten, von denen die wichtigsten im Folgenden kurz beschrieben werden. Für die Kühlung der Proben und dem supraleitenden Magneten wird flüssiges Helium

Abbildung 4.5: Schematischer, vereinfachter Aufbau des SQUID. Für die Kühlung von Magnet und Probe wird flüssiges Helium (LHe) verwendet. Der flüssige Stickstoff (LN₂) dient als Kältereservoir um ein schnelles Verdampfen des flüssigen Heliums zu verhindern. Über ein Inlet gelangt das Helium ins VTI und kühlt somit die Probe. Über den Linearmotor kann die Probe sehr exakt im SQUID positioniert werden.



(LHe) verwendet. Damit können Temperaturen von bis zu 1.6 K erreicht werden. Um zu verhindern, dass das flüssige Helium zu schnell verdampft, wird ein Kühlreservoir mit flüssigem Stickstoff (LN₂) genutzt. Für die Kühlung der Probe wird das flüssige Helium über zwei Heizelemente auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt und anschließend in gasförmiger Form zur Probe geleitet.

In den Kryostaten ist ein Magnetometereinsatz eingebaut. Dieser besteht aus dem variablen Temperatureinsatz (en.: variable temperature insert, kurz: VTI), dem SQUID-Detektor und dem Magneten. Der VTI umgibt die Probe und wird genutzt, um die gewünschte Temperatur einzustellen. Über das SQUID werden die Messsignale erfasst und der Magnet liefert die erforderlichen Felder mit bis zu 7 T. Die Kombination aus Magnet und SQUID befindet sich am unteren Ende des VTI. Mit Hilfe eines Linearmotors kann der Probenstab sehr genau im SQUID bewegt und zur Justage, bzw. Messung genutzt werden. Die Datenerfassung erfolgt über einen PC mit Hilfe einer, von *Cryogenic* zur Verfügung gestellten, Benutzeroberfläche der Software *Lab View*.

4.7 VSM-Messanlage

Um die hergestellten Proben auf ihre magnetischen Eigenschaften hin zu untersuchen, wird weiterhin ein Vibrationsmagnetometer (en.: Vibrating Sample Magnetometer, kurz: VSM) verwendet. Hierfür steht ein VSM der Firma *LakeShore* vom Typ 7407 zur Verfügung.

Eine schematische Zeichnung des Messgerätes findet sich in Abbildung 4.6. Die Hauptbestandteile des VSM sind der Head-drive, die Aufnehmerspulen und die Elektromagneten.

Abbildung 4.6: Schematischer Aufbau des VSM. Über den Head-drive wird der Probenstab samt Probe vertikal in Schwingung versetzt. Durch gekühlte Elektromagneten wird ein Magnetfeld erzeugt, das die Probe umgibt. Aufnehmerspulen messen eine induzierte Spannung. Für die Drehung der Probe zwischen den Magneten steht eine Rotationseinheit zur Verfügung. Temperaturabhängige Messungen können durchgeführt werden, indem ein Kryostat in den Versuchsaufbau eingesetzt wird. Dieser kann entweder geheizt werden oder die Probe mit flüssigem Stickstoff (LN_2) herunterkühlen.



Durch den Head-drive wird die Probe, die an einem Probenstab befestigt ist, vertikal in Schwingung versetzt. Die Elektromagneten erzeugen ein Magnetfeld, wodurch die Probe magnetisiert wird. Je nachdem wie groß der Abstand der Magneten gewählt wird, sind Magnetfelder von bis zu 2.62 T möglich. Die Bewegung der Probe bewirkt eine Änderung des magnetischen Flusses, wodurch eine Spannung in den Aufnehmerspulen induziert wird, welche proportional zur Magnetisierung der Probe ist (vgl. Kapitel 2.4). Das Spannungssignal wird an einem PC digitalisiert und mit Hilfe der Messsoftware *IDEASVSM* aufgezeichnet. Je nach Sachverhalt können gesamte Hysteresen oder das magnetische Moment bei bestimmen Magnetfeldern aufgenommen werden.

Am oberen Ende des Probenstabs, unterhalb des Head-drives, ist eine Rotationseinheit verbaut. Damit lässt sich die Probe in einem Bereich von $(-10 - 730)^{\circ}$ zwischen den Elektromagneten drehen. Die Ansteuerung erfolgt elektronisch über die Messsoftware und lässt eine Winkelauflösung von < 1° zu.

Damit die Probe gleichmäßig vom Magnetfeld umgeben wird, ist es notwendig vor den Messungen eine Justage durchzuführen. Dazu befinden sich Justageschrauben am Aufbau des Head-drives, mit denen sich die Position in x-, y- und z-Richtung verstellen lässt. Für eine optimale Position gilt es das magnetische Moment in x-Richtung zu minimieren und in y-, bzw. z-Richtung zu maximieren. Wird die Rotationseinheit verwendet, also winkelabhängige Messungen durchgeführt, ist es ferner notwendig, die Zentrierung um die Rotationsachse des Probenstabs zu justieren. An der Rotationseinheit befinden sich vier weitere Schrauben, mit denen die vertikale Neigung eingestellt werden kann. So wird sichergestellt, dass sich die Probe bei einer Drehung um 360° immer an der gleichen Position befindet.

Für temperaturabhängige Messungen kann ein Kryostat zwischen den Elektromagneten eingebaut werden, in den der Probenstab eingeführt wird. Im Kryostaten selbst befindet

sich ein Heizelement, mit dem die Probe erhitzt werden kann und für das Herunterkühlen wird gasförmiger Stickstoff in den Kryostaten eingelassen. Dazu wird aus einer Laborleitung gasförmiger Stickstoff an einen Flussregler mit Nadelventil am VSM angeschlossen. Von da aus gelangt der Stickstoff über einen Schlauch in eine Kühlspirale. Diese befindet sich in einem Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff, wodurch das durchfließende Gas heruntergekühlt wird. An die Kühlspirale ist eine evakuierbare Transferleitung angebracht, durch die der gekühlte Stickstoff anschließend in den Kryostaten gelangt. Der mögliche Temperaturbereich beträgt etwa (78 - 950) K.

4.8 Verarbeitung der Messdaten

Aufgrund der Versuchsaufbauten von SQUID und VSM ist es notwendig, die Messdaten nach der Aufnahme zu bereinigen. Eine beispielhafte Hysterese einer VSM-Messung ist in Abbildung 4.7 dargestellt.



Abbildung 4.7: Beispielhafte Hysterese einer $Fe_3O_4/NiO/MgO$ -Probe mit Abzug des linearen Untergrunds. Die aufgenommenen Messwerte erreichen auch für hohe Felder keine Sättigung, da die para- bzw. diamagnetischen Anteile von Probenstab und Substrat das Messsignal überlagern. Im Bereich hoher Magnetfelder wird eine lineare Regression (rot) durchgeführt und von den ursprünglichen Messwerten (blau) abgezogen. Daraus ergibt sich eine Hysterese die lediglich von der magnetischen Schicht erzeugt wird (grün).

Es zeigt sich, dass die Hysterese mit den originalen Messwerten für hohe Magnetfelder nicht in Sättigung ist, sondern der Verlauf linear steigt. Der Grund hierfür liegt darin, dass die Probenstäbe, an denen die Proben befestigt sind, sowie das verwendete Substrat, bei der Messung einen linearen (para- bzw. diamagnetischen) Untergrund erzeugen. Für die Auswertung ist lediglich das magnetische Signal der Schicht von Bedeutung, daher wird in den linearen Teilen der Hysteresen eine lineare Regression durchgeführt und die sich ergebende Gerade von den Messwerten abgezogen. Man erhält daraus eine Hysterese die ausschließlich vom ferro(i)magnetischen Anteil der Schicht erzeugt wird.

5 Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden Kapitel werden die Messergebnisse zunächst vorgestellt und anschließend diskutiert. Zuerst werden die XPS- und LEED-Messungen genauer betrachtet, um Aussagen über die Oberflächenstruktur und Stöchiometrie der Proben zu treffen. Um die Schichtdicken der Filme zu bestimmen, werden XRR-Messungen ausgewertet.

Anschließend werden die Ergebnisse der VSM-Messungen dargestellt, wobei dort insbesondere auf den Exchange Bias und den Trainingseffekt eingegangen wird. Im nächsten Kapitel wird sich den Ergebnissen der SQUID-Messungen gewidmet. Darin werden zunächst ZFC/FC-Kurven in Abhängigkeit der Temperatur nach Initialisierung eines Feldkühlprozesses gezeigt. Daran anknüpfend werden abschließend Hysteresen bei tiefen Temperaturen und Raumtemperatur ausgewertet. Das vorletzte Kapitel beschäftigt sich mit dem Vergleich der beiden Messmethoden SQUID und VSM, bevor im letzten Kapitel die Ergebnisse diskutiert werden.

5.1 Probenherstellung

In diesem Kapitel wird die Probenherstellung ausgewertet. Dazu wird zunächst qualitativ auf die Substratpräparation eingegangen und anschließend das Cobaltoxidwachstum sowie Cobaltoxid- und Eisenoxidwachstum betrachtet. Ausgewertet werden jeweils die LEED-Bilder sowie die XP-Spektren zur Feststellung der Stöchiometrie und Oberflächenstruktur. Ferner liefern XRR-Messungen die Schichtdicken der hergestellten Systeme.

5.1.1 Substratpräparation

Die Notwendigkeit und Vorgehensweise bei der Probenpräparation ist in Kapitel 4.2 beschrieben. In Abbildung 5.1 ist ein LEED-Bild sowie ein exemplarisches XP-Spektrum eines gereinigten MgO(001)-Substrates dargestellt.

In dem LEED-Bild ist die zu erwartende (1×1) -Struktur, von der um 45° zur Volumeneinheitszelle gedrehte Oberflächeneinheitszelle, zu erkennen. Außerdem lassen sich relativ scharfe Reflexe erkennen, die auf eine gut geordnete Struktur der Oberfläche mit langreichweitiger Ordnung hindeuten.

Das XP-Spektrum zeigt jeweils die Signale von Magnesium (1s, 2s und 2p) und Sauerstoff (1s). Zudem sind die AUGER-Peaks (KLL) deutlich zu erkennen. Kohlenstoff-Peaks sind im Spektrum nicht identifizierbar, was die Schlussfolgerung zulässt, dass das Substrat ausreichend gereinigt ist. Die Auswertung der Halbwertsbreite des ($\overline{11}$)-Reflexes vom Substrat ergibt einen Wert von 7.3 %BZ.



Abbildung 5.1: In a) exemplarisches LEED-Bild eines gereinigten MgO(001)-Substrates, aufgenommen bei einer Energie von 170 eV. Die (1×1) -Struktur der Einheitszelle des Magnesiumoxids ist in Rot eingezeichnet. In b) Darstellung eines exemplarischen XP-Spektrums eines gereinigten Substrates. Erkennbar sind die Signale von Sauerstoff und Magnesium, sowie deren AUGER-Peaks (KLL).

5.1.2 Cobaltoxidwachstum

Auf die gereinigten MgO(001)-Substrate werden Cobaltoxidschichten aufgedampft. Die Herstellung der Schichten ist in Kapitel 4.2 beschrieben. Zur Kontrolle der Stöchiometrie und der Oberflächenstruktur werden XPS- und LEED-Messungen *in-situ* durchgeführt, die Bestimmung der Schichtdicken erfolgt *ex-situ* mittels XRR-Messungen.

Ergebnisse der XPS-Messung

Als Röntgenquellen dienen eine Aluminium- und Magnesiumanode, mit Anregungsenergien von 1486.6 eV, bzw. 1253.6 eV. Die Art der verwendeten Quelle ist in den Abbildungsunterschriften vermerkt. Ein exemplarisches, komplettes XP-Spektrum einer CoO-Schicht wird in Abbildung 5.2 dargestellt. Um Aufladungseffekte zu kompensieren, sind die Messdaten auf das 1s-Signal von Sauerstoff kalibriert ($E_{\rm B} = 530 \, {\rm eV}$). In Referenz [52] wird gezeigt, dass das Signal des O 1s für CoO und Co₃O₄ zwischen 529.5 eV und 531.2 eV liegt, womit diese Kalibrierung zulässig ist.

Das XP-Spektrum zeigt alle zu erwartenden Peaks. Erkennbar sind die Signale von Sauerstoff (1s) und Cobalt (2s, 2p, 3s und 3p). Ferner sind auch die AUGER-Peaks von Cobalt (LMM) und Sauerstoff (KLL) identifizierbar.

Um weitere Aussagen über die Stöchiometrie und die Oxidationszustände zu treffen, werden die Co 2p-Signale genauer betrachtet (vgl. Abbildung 5.3). Aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung ist der 2p-Zustand in zwei Signale, Co $2p_{1/2}$ und Co $2p_{3/2}$, aufgespalten. Diese liegen hier für den Co $2p_{1/2}$ -Peak bei $E_{\rm B} = (796.3 \pm 0.2) \,\mathrm{eV}$ und für den Co $2p_{3/2}$ -Peak bei $E_{\rm B} = (780.6 \pm 0.2) \,\mathrm{eV}$.



Abbildung 5.2: Exemplarisches XP-Spektrum einer hergestellten CoO-Schicht mit $d_{\text{CoO}} = 7.5 \text{ nm}$. Aufgenommen wurde dieses Spektrum mit einer Magnesium-Quelle. Es lassen sich die Signale von Cobalt und Sauerstoff, sowie deren AUGER-Peaks gut erkennen.

Außerdem lassen sich in dem Spektrum auch *shake-up*-Satelliten finden, die zu höheren Bindungsenergien hin verschoben sind. Die Satelliten liegen bei $(786.6 \pm 0.3) \text{ eV}$ und $(803.0 \pm 0.3) \text{ eV}$. Sowohl die Anzahl als auch die Bindungsenergie der Satelliten lässt eine verbindliche Aussage über die Stöchiometrie der Schicht zu [53]. Innerhalb der Fehlergrenzen liegt hier, unabhängig von der Schichtdicke, stöchiometrisches CoO vor [52].



Abbildung 5.3: Co 2 p-Spektren der hergestellten CoO-Schichten, aufgenommen mit einer Magnesium-Quelle. Die gestrichelten Linien geben die Positionen der Co $2 p_{1/2}$ - bzw. Co $2 p_{3/2}$ -Signale an.

Ergebnisse der LEED-Messung

Die Ergebnisse der in-situ LEED-Messungen bei einer Energie von 170 eV sind in Abbildung 5.4 dargestellt.



Abbildung 5.4: LEED-Bilder der hergestellten CoO-Schichten auf MgO(001) bei einer Energie von 170 eV. Eingezeichnet ist die (1×1) -Struktur sowie die auftretenden Reflexe des Cobaltoxids. Von links nach rechts nimmt die Schichtdicke des Cobaltoxids zu.

Mit zunehmender Schichtdicke des CoO nimmt die Intensität der Reflexe deutlich zu. Außerdem sind die abgebildeten Reflexe scharf und die Untergrundintensität ist gering. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Oberfläche kristallin und gut geordnet ist. Es zeigt sich ferner eine Einheitszelle mit einer (1×1) -Struktur, die aufgrund der quadratischen Oberflächeneinheitszelle von MgO(001) auch so erwartet wird. Vergleicht man das LEED-Bild des Substrates (vgl. Abbildung 5.1 a)) mit dem der aufgedampften CoO-Schicht erkennt man, dass die Positionen der Reflexe annähernd identisch sind. Dies liegt an der geringen Gitterfehlanpassung von 1.15 % von CoO auf MgO (vgl. Referenz [51]) und entspricht somit den Erwartungen.



Abbildung 5.5: In a) Rekonstruktion des Reflexprofils durch Anpassung der Messdaten mit Hilfe einer LORENTZ-Funktion. In b) Auftragung der Halbwertsbreiten (FWHM), normiert auf die 1. Brillouinzone, gegenüber der Schichtdicke.

Um die Reflexe in Abhängigkeit der Schichtdicke genauer auszuwerten, wird die Halbwertsbreite (en.: full width at half maximum, kurz: FWHM) der $(\overline{11})$ -Reflexe betrachtet. Dazu wird entlang des Querschnitts des Reflexes die Intensität ermittelt. Die erhobenen Daten werden anschließend durch Parametervariation an eine LORENTZ-Funktion angepasst.

Abbildung 5.5 zeigt zum einen die Messdaten der Intensität eines exemplarischen ($\overline{11}$)-Reflexes mit angepasster Funktion und zum anderen die ermittelten Halbwertsbreiten in Abhängigkeit der Schichtdicke. Für die beiden dünneren Schichten ergibt sich eine Halbwertsbreite des ($\overline{11}$)-Reflexes von 11.54 %BZ, bzw. 11.43 %BZ. Dabei entsprechen 100 %BZ dem Abstand zwischen zwei Reflexen. Bei den etwas dickeren Schichten ist die Halbwertsbreite nur geringfügig höher, sie beträgt etwa 14.35 %BZ. Es lässt sich daher sagen, dass alle hergestellten Proben verhältnismäßig geringe Halbwertsbreiten des ($\overline{11}$)-Reflexes aufweisen, die im Vergleich zum Substrat (7.3 %BZ) aber deutlich größer sind. Dies legt die Schlussfolgerung nahe, dass die Schichten kleinere Terrassen bzw. rauere Oberflächen als das Substrat besitzen. Für $d_{CoO} \geq 14$ nm steigt die Rauheit noch etwas weiter an. Allgemein sind die Oberflächen jedoch kristallin und gut geordnet.

Ergebnisse der XRR-Messung

Abbildung 5.6 zeigt die Ergebnisse der *ex-situ* XRR-Messungen der verschiedenen CoO-Schichten inklusive deren Fitfunktionen.





Die XRR-Messungen zeigen Oszillationen, wie sie für ein Einschichtsystem zu erwarten sind. Der Grund für diese Oszillationen liegt an der konstruktiven, bzw. destruktiven Interferenz der Röntgenstrahlung nach Reflexion an den jeweiligen Grenzflächen. Es lässt sich gut erkennen, dass wie zu erwarten die Breite der Oszillationen mit steigender Schichtdicke abnimmt. Um die Schichtdicken und andere Parameter, wie zum Beispiel die Rauheit σ , zu bestimmen wird das Programm iXRR genutzt [42]. Angenommen wird dafür ein Einschichtmodell mit MgO(001) als Substrat und CoO als oberste Schicht. Die Parameter für das Substrat werden dabei gemäß der Literaturwerte (vgl. Referenz [54]) festgesetzt, lediglich die Rauheit wird als variabel angenommen. Für die CoO-Schicht werden sämtliche Parameter als variabel angenommen. Die Fitparameter sind in Tabelle 5.1 dargestellt. Die ermittelten Schichtdicken liegen im Bereich von (3.9 - 30.9) nm und sind der Abbildung 5.6 zu entnehmen. Auffällig ist die, im Vergleich zu den restlichen Proben, hohe Rauheit der Grenzfläche zwischen Substrat und 14.1 nm-Schicht. Ein Grund dafür könnte in einer nicht optimalen Manipulatorposition beim Aufdampfen oder einem raueren Substrat liegen, worauf die vergleichsweise hohe Grenzflächenrauheit hindeutet (vgl. Tabelle 5.1).

Probenname	$d_{\rm CoO}[\rm nm]$	$\delta_{\rm CoO}[10^{-5}]$	$\sigma_{\rm CoO}[{\rm nm}]$	$\sigma_{ m MgO}[m nm]$
CoOMgO_171103	3.9	1.87	0.35	0.31
CoOMgO_171205	7.5	1.89	0.49	0
CoOMgO_171115	14.1	1.91	0.39	1.27
CoOMgO_171129	30.9	1.89	0.67	0.98

Tabelle 5.1: XRR-Fitparameter der hergestellten CoO-Schichten auf MgO(001) für eine Energie von $8048 \,\mathrm{eV}$.

5.1.3 Cobaltoxid- und Eisenoxidwachstum

Im folgenden Kapitel wird das Wachstum von Fe_3O_4/CoO -Doppelschichten auf gereinigten Magnesiumoxidsubstraten analysiert. Dazu wird die Stöchiometrie und Oberflächenstruktur mit Hilfe von *in-situ* XPS- und LEED-Messungen überprüft. Ferner werden die Schichtdicken mit Hilfe von *ex-situ* XRR-Messungen bestimmt. Die hergestellten Schichten erhalten im Folgenden eine alphabetische Bezeichnung, deren Bedeutung in Tabelle 5.2 zugeordnet wird.

Bezeichnung	$d_{\rm CoO} [{\rm nm}]$	$d_{\mathrm{Fe_3O_4}}\mathrm{[nm]}$
Probe A	1.2	32.3
Probe B	5.1	32.3
Probe C	15.1	32.3
Probe D	27.3	18.5

Tabelle 5.2: Probenbezeichnung mit Angabe der Schichtdicken von CoO und Fe₃O₄.

Ergebnisse der XPS-Messung

Ein XP-Spektrum eines gereinigten MgO(001)-Substrates ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Wie bereits bei der reinen CoO-Schicht werden hier ebenfalls die Co 2p-Signale untersucht, um sicherzustellen, dass stöchiometrisches CoO vorliegt. Abbildung 5.7 zeigt die Spektren

der hergestellten Proben direkt nach dem Aufdampfen des Cobaltoxids. Alle Peaks des Co 2 p_{1/2}-Signals liegen im Bereich von (796.4 ± 0.2) eV. Die Maxima für den energetisch niedrigeren Co 2 p_{3/2}-Zustand liegen bei etwa (780.6 ± 0.2) eV. Zudem lassen sich ebenfalls *shake-up*-Satelliten identifizieren, deren Bindungsenergien bei (786.6 ± 0.3) eV und (802.8 ± 0.3) eV liegen. Damit ist sichergestellt, dass hier stöchiometrisches CoO vorliegt [52].



Abbildung 5.7: Co 2 p-Spektren der hergestellten Fe_3O_4/CoO -Schichten, aufgenommen mit einer Magnesium-Quelle. Die gestrichelten Linien geben die Positionen der Co 2 $p_{1/2}$ - bzw. Co 2 $p_{3/2}$ -Signale an.

Abbildung 5.8 zeigt ein komplettes XP-Spektrum einer exemplarischen Fe₃O₄/CoO-Doppelschicht auf MgO(001) (Probe D) nach dem Aufdampfen der Magnetitschicht. Für das XP-Spektrum einer reinen CoO-Schicht sei auf Abbildung 5.2 verwiesen. Etwaige Aufladungseffekte werden durch eine Kalibrierung auf das 1*s*-Signal von Sauerstoff kompensiert $(E_{\rm B} = 530 \, {\rm eV})$ [55, 56].

Das XP-Spektrum zeigt alle zu erwartenden Peaks. Die Signale von Sauerstoff (1s) und Eisen (2p, 3s und 3p) sind deutlich zu identifizieren. Des Weiteren sind auch die AUGER-Signale (KLL) von Sauerstoff und Eisen klar erkennbar.

Um den Oxidationszustand der Eisenoxidschicht zu überprüfen, werden die Fe 2 p_{1/2}- und Fe 2 p_{3/2}-Peaks untersucht. Die Darstellung erfolgt in Abbildung 5.9. Für das Fe 2 p_{1/2}- Signal ergeben sich Energien von etwa (723.8 ± 0.4) eV. Der energetisch niedriger gebundene Fe 2 p_{3/2}-Zustand liegt bei ungefähr (710.7 ± 0.3) eV. Diese Positionen stimmen im Rahmen der Fehlergrenzen mit denen von Fe₃O₄ überein [56].

Charakteristisch für die Bildung von Magnetit ist, neben den Positionen der Fe 2 p-Peaks, dass im Spektrum keine Satelliten erkennbar sind [56]. Bei FeO und Fe₂O₃ hingegen sind *charge transfer*-Satelliten zwischen Fe 2 p_{1/2} und Fe 2 p_{3/2} zu beobachten (vgl. Abbildung 5.9). Aufgrund der gemischten Valenz von Fe²⁺ und Fe³⁺ in Magnetit findet eine Überlagerung der Satelliten statt, sodass sich ein Plateau zwischen Fe 2 p_{1/2} und Fe 2 p_{3/2} bildet. In den hier ermittelten Spektren sind keine Satelliten erkennbar. Die Abwesenheit dieser Satelliten sowie die Position der Fe 2 p-Signale zeigen, dass es sich hierbei um Fe₃O₄ handelt.



Abbildung 5.8: Exemplarisches XP-Spektrum einer hergestellten Fe_3O_4/CoO -Schicht (Probe D). Aufgenommen wurde dieses Spektrum mit einer Aluminium-Quelle. Es lassen sich die Signale von Eisen und Sauerstoff, sowie deren AUGER-Peaks gut erkennen.

Abbildung 5.9: In a) Fe 2 p-Spektren der hergestellten Fe₃O₄/CoO-Schichten, aufgenommen mit einer Aluminiumgestrichel-Quelle. Die Linien geben die ten Positionen der Fe $2 p_{1/2}$ -Fe $2 p_{3/2}$ -Signale bzw. an. In b) Referenzspekverschiedene tren für Eisenoxidverbindungen. Dargestellt sind Magnetit (Fe_3O_4) , Wüstit (FeO) und Hämatit (Fe_2O_3).



Ergebnisse der LEED-Messung

Abbildung 5.10 zeigt die Ergebnisse der *in-situ* LEED-Messungen bei einer Energie von 170 eV für CoO und 152 eV für Fe₃O₄. Übereinander dargestellte LEED-Bilder gehören jeweils zur gleichen Probe.

Die vorhandenen Reflexe sind bei einer geringen Untergrundintensität für alle Proben



Abbildung 5.10: LEED-Bilder der hergestellten Fe₃O₄/CoO-Schichten auf MgO(001) bei einer Energie von 170 eV für CoO (a) - d)) und 152 eV für Fe₃O₄ (e) - h)). Eingezeichnet ist für beide Schichten jeweils eine Einheitszelle mit einer (1×1) -Struktur und bei Fe₃O₄ zusätzlich eine $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^{\circ}$ -Überstruktur. Von links nach rechts nimmt die Schichtdicke des Cobaltoxids zu. Übereinander dargestellte LEED-Bilder gehören zur gleichen Probe.

scharf abgebildet. Dies deutet darauf hin, dass die Oberfläche kristallin und gut geordnet ist. Bei allen Proben lässt sich eine Einheitszelle mit einer (1×1) -Struktur erkennen. Nach der Deposition der Eisenoxidschicht ist zudem eine $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^{\circ}$ -Überstruktur erkennbar, die charakterisitisch für eine gut geordnete Fe₃O₄-Oberfläche ist [57, 58]. Für Probe D mit $d_{\text{Fe}_3O_4} = 18.5 \text{ nm}$ und $d_{\text{CoO}} = 27.3 \text{ nm}$ sind die Reflexe minimal unschärfer. Dies könnte an der im Vergleich zu den anderen Proben deutlich größeren CoO- und kleineren Fe₃O₄-Schicht liegen.

Wie bereits bei den CoO-Einzelschichten wird auch bei den Fe_3O_4/CoO -Doppelschichten die Halbwertsbreite des ($\bar{1}1$)-Reflexes ausgewertet. Die Darstellung für die verschiedenen Proben erfolgt in Abbildung 5.11. Für die Cobaltoxidschichten nimmt die Halbwertsbreite mit steigender Schichtdicke immer weiter zu. Dies deutet darauf hin, dass mit steigender Schichtdicke mehr Defekte eingebaut werden, um Verspannungen zu lösen und so die Oberflächenrauheit ansteigt. Bei den Magnetitschichten ist keine eindeutige Tendenz zu erkennen. Bis auf die erste Probe korrelieren die Halbwertsbreiten von Magnetit mit denen von Cobaltoxid. Obwohl die Schichtdicke bei den Proben A-C konstant ist, unterscheiden sich die Halbwertsbreiten dennoch geringfügig. Für die Probe D, die bereits aufgrund des LEED-Bildes die schlechteste Ordnung zeigt, beträgt die Halbwertsbreite 26.4 %BZ und besitzt damit den höchsten Wert. Allgemein sind die Werte für die Fe₃O₄-Schicht, die auf die CoO-Schicht aufgebracht wird, deutlich höher. Außerdem gilt zu bemerken, dass das Verhalten der Halbwertsbreiten der hier ausgewerteten Reflexe nicht mit denen aus Kapitel 5.1.2 übereinstimmt.



Ergebnisse der XRR-Messung

In Abbildung 5.12 sind die XRR-Kurven der verschiedenen Proben inklusive deren Fitfunktionen dargestellt. Die Simulation der XRR-Messungen mit Zweischichtsystemen geben den experimentellen Verlauf für alle Proben wieder. Vor allem für Probe C und D mit den größeren CoO-Schichtdicken sind beide Oszillationen gut erkennbar.





Das Vorgehen zur Bestimmung der Schichtdicken und weiteren Parameter ist analog zu Kapitel 5.1.2 und wird lediglich um die oberste Fe_3O_4 -Schicht ergänzt. Die sich ergebenden Fitparameter sind in der Tabelle 5.3 dargestellt. Bei drei der vier Proben ist die Schichtdicke der Magnetitschicht konstant bei 32.3 nm, wohingegen die letzte Probe mit 18.5 nm deutlich abweicht. Die Schichtdicken der Cobaltoxidschichten liegen im Bereich von (1.2 - 27.3) nm.

		-		
Bezeichnung	Schicht	d[nm]	$\delta [10^{-5}]$	σ [nm]
Probe A	Fe_3O_4	32.3	1.47	0.20
	CoO	1.2	1.69	0.30
	MgO	0	1.51	0.81
Probe B	Fe_3O_4	32.3	1.47	0.48
	CoO	5.1	1.69	1.20
	MgO	0	1.51	0.60
Probe C	Fe_3O_4	32.3	1.59	0.59
	CoO	15.1	1.69	0.80
	MgO	0	1.51	0.40
Probe D	Fe_3O_4	18.5	1.48	0.37
	CoO	27.3	1.76	0.89
	MgO	0	1.51	0.58

Tabelle 5.3: XRR-Fitparameter der hergestellten Fe_3O_4/CoO -Schichten auf MgO(001) für eine Energie von 8048 eV.

5.2 VSM-Messungen

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der VSM-Messungen vorgestellt. Dafür wird zunächst auf die Auswertung des Exchange Bias und des Koerzitivfeldes in Abhängigkeit der Temperatur eingegangen, um anschließend den Trainingseffekt auszuwerten.

5.2.1 Exchange Bias in Abhängigkeit der Temperatur

In der folgenden Abbildung 5.13 sind zwei exemplarische Hysteresen der Probe A für $80\,{\rm K}$ und $300\,{\rm K}$ dargestellt, um den Exchange Bias zu veranschaulichen.



Abbildung 5.13: Exemplarische VSM-Hysteresen der Probe A bei 80 K und 300 K, zur Veranschaulichung des Exchange Bias. Das Inset zeigt einen Teil der Hysterese bei 80 K sowie das zugehörige Exchange Bias Feld.

Bei Betrachtung der Hysteresen fällt auf, dass ein Drift im magnetischen Moment vorliegt. Dieser tritt bei 300 K nur bei hohen positiven Feldern, bei 80 K jedoch sowohl bei positiven und negativen Feldern auf. Die Ergebnisse des Exchange Bias in Abhängigkeit der Temperatur sind in Abbildung 5.14 dargestellt. Dabei wird für jede Probe zwischen magnetisch leichter (en.: easy axis, kurz: e.a.) und schwerer Richtung (en.: hard axis, kurz: h.a.) unterschieden.



Abbildung 5.14: Darstellung des Exchange Bias gegenüber der Temperatur für verschiedene Proben und magnetisch leichte (e.a.) bzw. schwere Richtung (h.a.).

Auf den ersten Blick fällt auf, dass nur die Verläufe in Abbildung 5.15 a) und d) eine Tendenz erkennen lassen. In a) ist der Verlauf für die Probe A mit der geringsten CoO-Schichtdicke gezeigt. Ausgehend von einer tiefen Temperatur von etwa 100 K nimmt der Exchange Bias mit zunehmender Temperatur deutlich ab, bis er nahezu komplett verschwindet. Die Temperatur bei der dies der Fall ist beträgt für die leichte Richtung etwa (190 ± 10) K und für die schwere ungefähr (160 ± 10) K. Ferner gilt zu bemerken, dass der EB für die magnetisch harte Richtung im Bereich um 200 K negative Werte aufweist. Dies sollte nicht der Fall sein, da während des FC ein positives Feld verwendet wurde. Aufgrund der Messgenauigkeiten bzw. des Rauschens der Hysteresen, sowie der Korrektur des Untergrundes, ist es möglich, dass die Abweichungen hierdurch zustande kommen. Eine weitere Besonderheit ist bei der magnetisch leichten Richtung zu erkennen. Dort ist für tiefe Temperaturen zunächst ein Anstieg des Exchange Bias zu verzeichnen. Aufgrund des Fehlers durch das Signal zu Rauschverhältnis der Hysteresen ist es möglich, dass dies nicht den tatsächlichen Verlauf darstellt. Des Weiteren können Schwankungen in der Temperatur während der Messung einer Hysterese eine Begründung liefern. Insbesondere bei sehr tiefen Temperaturen liefert das VSM keine ideale Temperaturstabilität.

Für die Probe in b) lässt sich kein eindeutiges Verhalten identifizieren. Hier schwankt der Wert des EB für die leichte Richtung lediglich stark um 0 G, obgleich im Mittel eine Abnahme des EB vermutet werden könnte. Außerdem ist die Größenordnung der Werte deutlich höher (ca. Faktor 10) als bei der zuvor gemessenen Probe. Betrachtet man die magnetisch harte Richtung, so fällt auf, dass der EB bis etwa 320 K negativ ist und danach ins Positive wechselt. Grundsätzlich ist zunächst eine Zunahme des EB zu verzeichnen, die ab etwa 150 K stagniert und danach um 0 G herum schwankt. Im Vergleich zur Probe in a) schwankt der EB hier viel extremer, da die Messwerte in den Hysteresen einer großen Schwankung unterliegen.

Ein wiederum anderes Verhalten lässt sich bei der Probe mit deutlich höherer Schichtdicke vom CoO beobachten. Für die Probe mit $d_{\text{Fe}_3O_4} = 32.3 \text{ nm}$ und $d_{\text{CoO}} = 15.1 \text{ nm}$ zeigt sich für die magnetisch leichte und schwere Richtung ein unterschiedliches Verhalten. In magnetisch leichter Richtung sieht der Verlauf in etwa so aus wie für Probe A, wobei ein Verschwinden des Exchange Bias hier nicht bestätigt werden kann und sich der Verlauf nicht so ausgeprägt darstellt. Für die magnetisch harte Richtung ist der Verlauf wiederum anders. Ausgehend von tiefen Temperaturen steigt der Exchange Bias zunächst an, schwankt anschließend um 260 G, bevor er wieder abnimmt. Wie zuvor beschrieben ist auch hier die Schwankung in den Messwerten deutlich ausgeprägter, als für die Probe mit der geringsten CoO-Schichtdicke. Auch hier lassen sich wieder Ungenauigkeiten in den Hysteresen bedingt durch Rauschen oder die Untergrundkorrektur als mögliche Ursachen anführen.

Die drei bisher betrachteten Proben besitzen alle eine identische Schichtdicke Magnetit (32.3 nm) und sind in der Schichtdicke des Cobaltoxids zunehmend. Für die letzte Probe ist das Verhältnis im Vergleich zu Probe C umgekehrt - hier beträgt die Magnetitschicht nur etwa 18.5 nm und die Cobaltoxidschicht ist mit 27.3 nm deutlich dicker. Es zeigt sich wiederum ein anderes Verhalten im Verlauf des Exchange Bias, wenngleich sich magnetisch leichte und schwere Richtung sehr ähnlich sind. Zunächst nehmen die Werte nur sehr langsam ab, bis bei etwa 300 K ein sehr plötzlicher Abfall eintritt und der Exchange Bias anschließend nahezu verschwindet. Weiterhin gilt zu bemerken, dass die Werte für die magnetisch leichte Richtung, tendenziell höher sind, als die der magnetisch schweren Richtung. Für die Probe in a) stellt sich das Verhalten etwas anders dar. Dort beginnt der Verlauf bei tiefen Temperaturen bereits mit einem starken Abfall im EB, während er hier erst bei hohen Temperaturen zu verzeichnen ist.

5.2.2 Koerzitivfeld in Abhängigkeit der Temperatur

In Abbildung 5.15 ist das Koerzitivfeld in Abhängigkeit der Temperatur für die verschiedenen Proben dargestellt. Darin wird jeweils zwischen magnetisch leichter und schwerer Richtung unterschieden. Die Berechnung des Koerzitivfeldes erfolgt mit Hilfe von $(|H_{C-}| + |H_{C+}|)/2$.



Abbildung 5.15: Darstellung des Koerzitvfeldes gegenüber der Temperatur für verschiedene Schichtdicken und magnetisch leichte (e.a.) bzw. schwere Richtung (h.a.).

Es ist sofort auffällig, dass alle abgebildeten Verläufe eine ähnliche Tendenz besitzen. Ausgehend von tiefen Temperaturen bei etwa 100 K nimmt das Koerzitivfeld mit zunehmender Temperatur bei allen Proben immer weiter ab. Im Detail lassen sich jedoch auch Unterschiede feststellen.

Für die Probe mit der dünnsten CoO-Schicht (vgl. Abbildung 5.15 a)) ist der Verlauf für die magnetisch leichte und schwere Richtung, von 80 K bis zu einer Temperatur von etwa 170 K, deutlich unterschiedlich. Erst danach sind die Werte nahezu identisch. Zunächst erhöht sich das Koerzitivfeld in magnetisch leichter Richtung etwas, bevor es ab 150 K rapide abfällt. Der plötzliche Abfall ist ebenfalls in der magnetisch schweren Richtung zu

beobachten, jedoch findet dies bereits bei einer Temperatur um $120 \,\mathrm{K}$ statt. Für die tiefen Temperaturen bewegt sich das Koerzitivfeld im Bereich um etwa $1500 \,\mathrm{G}$ und nähert sich bei hohen Temperaturen einem konstanten Wert von etwa $100 \,\mathrm{G}$ an.

Erhöht man die Schichtdicke des CoO, bei gleichbleibender Fe_3O_4 -Schichtdicke, so erhöht sich das Koerzitivfeld bei tiefen Temperaturen deutlich (vgl. Abbildung 5.15 b)). Hier liegen die Werte im Bereich um etwa (3300 – 3800) G. Nach Aufwärmen der Probe nimmt das Koerzitivfeld bis zu einer Temperatur von 250 K ungefähr linear ab. Anschließend wird die Abnahme immer geringer und erreicht ab Raumtemperatur näherungsweise einen konstanten Wert von 500 G.

Bei einer Schichtdicke von $d_{\text{CoO}} = 15.1 \text{ nm}$ (vgl. Abbildung 5.15 c)) sinkt das Koerzitivfeld im Vergleich zur vorher beschriebenen Probe wieder. Aufgrund der Schwankung innerhalb der magnetisch leichten Achse lässt sich das Koerzitivfeld bei 110 K für beide Anisotropierichtungen mit etwa 2200 G angeben. Über den gesamten Temperaturbereich nimmt das Koerzitivfeld ab und nähert sich ab Raumtemperatur einem Wert von ungefähr 380 G an. Die Verläufe für beide Anisotropierichtungen sind sehr ähnlich, wenngleich die Schwankung für die magnetisch leichte Achse deutlich größer ist.

Für die letzte Probe D sieht der allgemeine Verlauf beider Kurven etwas unterschiedlicher aus als bei den zuvor betrachteten Schichtsystemen (vgl. Abbildung 5.15 d)). Ausgehend von einer tiefen Temperatur um 80 K sinkt das Koerzitivfeld für beide Anisotropierichtungen nahezu linear, bevor im Bereich um 290 K eine plötzliche Abnahme zu verzeichnen ist. Anschließend ist die Abnahme wieder deutlich geringer und erreicht bei hohen Temperaturen einen Wert von etwa 160 G. Im Gegensatz zu den übrigen Proben wird hier kein konstanter Wert erreicht, es ist davon auszugehen, dass sich dieser erst bei etwas höheren Temperaturen über 350 K einstellt.

Allgemein gilt zu bemerken, dass die Werte für die magnetisch leichte Richtung tendenziell immer über den Werten für die magnetisch schwere Richtung liegen. Dies wird auch so erwartet, da das Koerzitivfeld für die magnetisch leichte Richtung größer ist als für die magnetisch schwere Richtung.

5.2.3 Trainingseffekt

Im Folgenden werden die Ergebnisse für die Untersuchung des Trainingseffektes exemplarisch an ausgesuchten Fe_3O_4/CoO -Doppelschichten vorgestellt. Dazu wird die Probe jeweils auf 340 K erhitzt und anschließend mittels Feldkühlung auf eine bestimmte Temperatur heruntergekühlt. Danach werden mehrere Hysteresezyklen bei gleichbleibender Temperatur aufgenommen. Die Darstellung erfolgt derart, dass für jede Probe und Anisotropierichtung der Exchange Bias, das Koerzitivfeld und die Magnetisierung beim Feld des Exchange Bias $M(H_{EB})$ abgebildet wird. Verglichen wird zunächst der Unterschied zwischen magnetisch leichter und schwerer Richtung anhand von Probe A, bevor abschließend der Unterschied zwischen verschiedenen Schichtdicken für die magnetisch leichte Richtung untersucht wird.

Unterschied zwischen magnetisch leichter und schwerer Richtung

Betrachtet man das Schichtsystem mit $d_{\text{Fe}_3O_4} = 32.3 \text{ nm}$ und $d_{\text{CoO}} = 1.2 \text{ nm}$ erhält man für magnetisch leichte und schwere Richtung Verläufe wie in Abbildung 5.16 dargestellt.



Abbildung 5.16: Trainingseffekt für magnetisch leichte (e.a.) in a) und schwere (h.a.) Richtung in b) der Probe A mit $d_{\text{Fe}_3O_4} = 32.3 \text{ nm}$ und $d_{\text{CoO}} = 1.2 \text{ nm}$ für verschiedene Temperaturen. Dargestellt werden Exchange Bias, Koerzitivfeld und Magnetisierung beim Feld des Exchange Bias.

Bei Betrachtung des Exchange Bias für die magnetisch leichte Richtung fällt auf, dass bei den drei tiefsten Temperaturen (100 K, 120 K und 150 K) der grobe Verlauf sehr ähnlich ist. Der Exchange Bias ist jeweils bei der ersten Hysterese größer als bei den darauffolgenden Zyklen und nähert sich schließlich einem konstanten Wert an. Ferner lässt sich erkennen, dass der Unterschied zwischen dem ersten und zweiten Zyklus geringer wird, je höher die Temperatur ist. Bereits ab 200 K ist hier kein Unterschied mehr zu erkennen. Dies deckt sich mit den Erkenntnissen aus Kapitel 5.2.1, da dort gezeigt wurde, dass

ab etwa 190 K kein EB mehr auftritt. Bei Raumtemperatur schwanken die Werte viel deutlicher als bei 200 K. Dies ist auf Ungenauigkeiten in den Hysteresen zurückzuführen.

Für die magnetisch schwere Richtung lässt sich prinzipiell ein ähnliches Verhalten dokumentieren. In dem Verlauf für 120 K ist wieder deutlich der Unterschied zwischen erster und zweiter Hysterese zu erkennen. Mit steigender Anzahl an Messzyklen sinkt der EB immer weiter. Bei 250 K und 300 K ist das Verhalten ähnlich, jedoch ist der Unterschied zwischen erster und zweiter Hysterese hier weitaus geringer. Bereits nach zwei Zyklen wird hier ein Plateau erreicht und der Wert des EB ändert sich nicht mehr, bzw. nur noch geringfügig. Im Kontrast dazu steht die Messreihe bei 200 K, die nur einen geringen EB zeigt und im Rahmen der Messgenauigkeit um etwa 0 G schwankt. Betrachtet man die temperaturabhängige Darstellung des EB (vgl. Abbildung 5.14 a)), so stimmt die Größenordnung des EB nach einer großen Anzahl an Hysteresen in etwa mit dem hier Beobachteten überein.

Untersucht man das Koerzitivfeld für die magnetisch leichte Richtung genauer, so fällt auf, dass es bei tiefen Temperaturen deutlich größer ist als bei Raumtemperatur. Von 100 K ausgehend, nimmt das Koerzitivfeld mit steigender Temperatur immer weiter ab. Die Größenordnungen stimmen in etwa mit dem überein, was in Abbildung 5.15 beobachtet wird. Für die drei tiefen Temperaturen zeigt sich wieder das zu erwartende Verhalten. Nach der ersten Hysterese verringert sich das Koerzitivfeld deutlich und ändert sich für die nachfolgenden Messzyklen nur geringfügig. Bei 200 K, 250 K und 300 K ist dieses Verhalten nicht mehr zu beobachten. Hier schwankt das Koerzitivfeld für alle aufgenommen Hysteresen um einen Mittelwert, der bei etwa 351 G, 175 G, respektive 107 G liegt.

Ein ähnliches Verhalten lässt sich auch für die magnetisch schwere Richtung erkennen. Die Bereiche in denen sich das Koerzitivfeld bewegt, stimmen mit den Erkenntnissen aus Kapitel 5.2.2 überein. Auch hier nimmt das Koerzitivfeld mit steigender Temperatur ab. Nach der ersten Hysterese findet ein deutlicher Abfall in den darauffolgenden Hysteresen statt, der, mit steigender Temperatur, immer geringer ausfällt. Nach mehreren Zyklen nähert sich das Koerzitivfeld einem, im Rahmen der Messgenauigkeit, konstanten Wert an. Dies gilt jedoch nicht für die Zyklen bei 120 K, da dort das Koerzitivfeld mit zunehmender Anzahl immer weiter abnimmt und sich die Annäherung an einen Grenzwert nur erahnen lässt.

Bei der Betrachtung der Magnetisierung, die sich für den EB einstellt, lässt sich sowohl für die magnetisch leichte, als auch schwere Richtung keine Regelmäßigkeit feststellen. Die Magnetisierung scheint unabhängig von der Anzahl der Hysteresezyklen zu sein, bzw. schwankt bestenfalls um einen Mittelwert. Einzig für die schwere Richtung bei 120 K zeigt sich ein Verhalten wie es auch im Koerzitivfeld und dem EB beobachtet wird. Hier ist es durchaus möglich, dass der Effekt lediglich durch das hohe Rauschen der Hysteresen hervorgerufen wird. Außerdem sind die Hysteresen bei hohen Feldern nicht geschlossen, wodurch der Untergrund möglicherweise nicht korrekt korrigiert werden konnte.

Unterschied zwischen verschiedenen Schichtdicken

Im Folgenden werden zwei unterschiedliche Proben mit $d_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 32.3 \text{ nm}$ und $d_{\text{CoO}} = 1.2 \text{ nm}$ (Probe A), sowie $d_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 18.5 \text{ nm}$ und $d_{\text{CoO}} = 27.3 \text{ nm}$ (Probe D) miteinander verglichen. Sowohl Magnetit- als auch Cobaltoxidschichtdicke unterschieden sich hier er-

heblich voneinander. Der Vergleich erfolgt bei diesen beiden Proben, da nur hier, wenn überhaupt, eine Tendenz in den Messwerten bezüglich des Trainingseffektes erkennbar ist. Abbildung 5.17 stellt die Messwerte der Proben jeweils für die magnetisch leichte Richtung dar. Die Beschreibung von Probe A wurde im vorherigen Abschnitt vorgenommen.



Abbildung 5.17: Trainingseffekt von Probe A mit $d_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 32.3 \text{ nm}$ und $d_{\text{CoO}} = 1.2 \text{ nm}$ im Vergleich zur Probe D mit $d_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 18.5 \text{ nm}$ und $d_{\text{CoO}} = 27.3 \text{ nm}$ für verschiedene Temperaturen in magnetisch leichter Richtung. Dargestellt werden Exchange Bias, Koerzitivfeld und Magnetisierung beim Feld des Exchange Bias.

Bei Probe D lässt sich im Exchange Bias nicht zwangsweise eine Tendenz ausmachen. Die Messwerte schwanken stark und das Ablesen eines Trends ist nicht möglich. Am ehesten kann für 80 K eine Abnahme des EB mit zunehmender Anzahl an Hysteresezyklen erahnt werden. Für die restlichen Temperaturen ist der Exchange Bias, mit Berücksichtigung der Schwankungen, nahezu konstant.

Im Gegensatz dazu kann man für das Koerzitivfeld sehr wohl Tendenzen erkennen. Als erstes fällt auf, dass das Koerzitivfeld stark temperaturabhängig ist. Mit abnehmender

Temperatur steigt das Koerzitivfeld immer weiter an. Dies entspricht dem, was in Abbildung 5.15 bereits festgestellt wurde. Für die beiden tiefsten Temperaturen 80 K und 120 K zeigt sich das typische Verhalten beim Trainingseffekt: Das Koerzitivfeld ist bei der ersten Hysterese deutlich höher als bei den darauffolgenden und nimmt mit steigender Anzahl weiter ab, bzw. nähert sich einen Grenzwert an. In Ansätzen ist dies auch bei 200 K zu erahnen, jedoch steigt das Koerzitivfeld nach einigen Durchläufen wieder an. Bei 250 K ist das Verhalten genau gegensätzlich - das Koerzitivfeld weist bei der ersten Hysterese einen deutlich geringen Wert auf, als für die darauffolgenden und bei 300 K lässt sich keine Tendenz mehr erkennen, sodass das Koerzitivfeld lediglich um einen Mittelwert von 320 G schwankt.

Für die Magnetisierung des Exchange Bias lässt sich nur eine schwache Aussage treffen. Bei (80 - 250) K nimmt die Magnetisierung zumindest für die ersten Hysteresezyklen ab, schwankt danach jedoch sehr stark, sodass nicht sichergestellt werden kann, dass es sich bei den ersten Messwerten um den tatsächlichen Verlauf handelt.

Vergleicht man die beiden Proben direkt miteinander, so fällt auf, dass der Exchange Bias für die Probe A deutlich geringer ausfällt als für Probe D. Des Weiteren kann keine Aussage über das Verhalten des Trainingseffektes bezüglich der Abhängigkeit der Schichtdicke getroffen werden, da der Effekt lediglich bei Probe A in schwach ausgeprägter Form auftritt. Beim Koerzitivfeld ist das Verhalten für beide Proben ziemlich ähnlich. Wird der Trainingseffekt bei tiefen Temperaturen gemessen, so lässt sich das typische Verhalten, also die Abnahme des Koerzitivfeldes mit steigender Anzahl der Hysteresezyklen, beobachten. Dieses Verhalten nimmt mit steigender Temperatur immer weiter ab.

Bezüglich $M(H_{\rm EB})$ lässt sich festhalten, dass das magnetische Moment bei der Probe D, mit der etwa halb so dicken Magnetitschicht, deutlich geringer ist als bei Probe A. Ferner gilt zu bemerken, dass $M(H_{\rm EB})$ gerade der Remanenz entspricht, wenn kein EB auftritt. Dies ist bei beiden Proben für Temperaturen über 320 K der Fall. Da sich bei beiden Proben keine eindeutigen Tendenzen erkennen lassen, ist es nicht möglich hier einen verlässlichen Vergleich zu ziehen.

5.3 SQUID-Messungen

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der SQUID-Messungen dargestellt. Dazu wird zunächst auf die ZFC- und FC-Kurven der CoO-Schichten eingegangen, bevor daran anschließend die Fe₃O₄/CoO-Doppelchichten untersucht werden. Abschließend findet eine genauere Betrachtung der gemessenen Hysteresen bei verschiedenen Temperaturen statt.

5.3.1 ZFC und FC

Für die Messung von ZFC- und FC-Kurven wird so vorgegangen, dass die Probe jeweils über die NÉEL-Temperatur von CoO auf $350 \,\mathrm{K}$ geheizt und anschließend ohne externes Magnetfeld auf 5 K heruntergekühlt (ZFC) wird. Danach wird das Magnetfeld eingeschaltet und beim Aufheizen von 5 K auf 340 K das magnetische Moment gemessen. Für das Verfahren des FC wird die Probe ebenfalls auf 350 K erhitzt und anschließend unter An-

legen eines Feldes auf 5 K heruntergekühlt. Während des Aufheizens wird wiederum das magnetische Moment aufgenommen. Für die Probe D wurden neben einem Feld von 50 mT auch noch weitere Feldstärken benutzt, um so den Einfluss der Feldstärke auf das Verhalten der ZFC- und FC-Kurven zu untersuchen.

Cobaltoxidschichten

Für die reinen Cobaltoxidschichten auf MgO(001) erhält man für ZFC und FC bei 50 mT die Verläufe aus Abbildung 5.18.



Abbildung 5.18: ZFC- und FC-Kurven für die hergestellten Cobaltoxidschichten im Temperaturbereich von (5 - 340) K bei 50 mT.

Zunächst ist auffällig, dass die Aufspaltung der ZFC- und FC-Kurven im Grunde nicht vorhanden ist. Lediglich für die dickste Probe lässt sich bei genauerer Betrachtung ein minimaler Unterschied zwischen beiden Kurven erkennen. Des Weiteren verhalten sich alle Proben sehr identisch. Ausgehend von 340 K stagniert das magnetische Moment zunächst, bis es ab etwa 40 K immer stärker ansteigt und bei 5 K ein globales Maximum erreicht. Dieser plötzliche Anstieg ist charakteristisch für ein MgO-Substrat [59]. Da das Volumen des Substrates deutlich größer ist als das der CoO-Schicht, kann man davon ausgehen, dass das Signal hauptsächlich durch das MgO-Substrat bestimmt wird. Der identische Verlauf von ZFC- und FC-Kurve bestätigt das antiferromagnetische Verhalten des Cobaltoxids.

Ferner lässt sich beobachten, dass die Schicht mit 30.9 nm insgesamt ein deutlich größeres magnetisches Moment pro Volumen besitzt als die restlichen Proben. Für die dünneren Cobaltoxidschichten lässt sich keine Tendenz in der Abhängigkeit des Moments von der Schichtdicke erkennen.

Probe D

Abbildung 5.19 zeigt die ZFC- und FC-Kurven der Fe₃O₄/CoO-Schicht mit $d_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 18.5 \text{ nm}$ und $d_{\text{CoO}} = 27.3 \text{ nm}$. Für diese Probe wurden ZFC- und FC-Kurven bei verschiedenen Magnetfeldern aufgenommen. Die Felder während des FC sind dabei jeweils 10 mT, 50 mT, 0.1 T, 0.5 T und 1 T.



Abbildung 5.19: ZFC- und FC-Kurven der Probe D mit $d_{\text{Fe}_3O_4} = 18.5 \text{ nm}$ und $d_{\text{CoO}} = 27.3 \text{ nm}$ bei 10 mT, 50 mT, 0.1 T, 0.5 T und 1 T.

$10 \mathrm{mT}$

Bei einem Feld von 10 mT sehen die Verläufe für ZFC und FC ähnlich aus, bis auf das insgesamt höhere magnetische Moment in der FC-Kurve. In beiden Kurven steigt das Moment von 340 K bis etwa 315 K zunächst an, bevor es anschließend deutlich absinkt. Der Abfall ist zunächst bis etwa 275 K relativ stark und stellt sich anschließend bis circa 85 K linear dar. Danach wird die Abnahme bis zum Minimum bei 55 K (FC) sowie 45 K (ZFC) immer geringer und abschließend steigt das magnetische Moment wieder leicht an. Die Aufspaltung von FC- und ZFC-Kurve nimmt im Bereich von 300 K erst deutlich zu, bevor sie sich nur noch kaum ändert und mit abnehmender Temperatur ungefähr konstant bleibt.

$50 \mathrm{mT}$

Wird das externe Magnetfeld auf $50 \,\mathrm{mT}$ erhöht, so ergibt sich ein ähnliches Verhalten wie für $10 \,\mathrm{mT}$. Zunächst steigt das Moment für beide Kurven, ausgehend von $340 \,\mathrm{K}$, bis zu einem Wert von $315 \,\mathrm{K}$ an, bevor es wieder abnimmt. Dabei sinkt das Moment in der FC-Kurve nicht so stark wie in der ZFC-Kurve. Die Abnahme ist zunächst stärker, bevor sich ab $255 \,\mathrm{K}$ ein linearer Verlauf einstellt, der bis $85 \,\mathrm{K}$ anhält. Das Minimum wird bei $75 \,\mathrm{K}$ erreicht und für noch tiefere Temperaturen erfolgt wiederum eine sehr starke Zunahme.

Beim ZFC ist die Abnahme des magnetischen Momentes nach Erreichen des Maximums bei 315 K deutlich stärker als bei der FC-Kurve. Der lineare Verlauf der Kurve findet hier in einem Bereich von ungefähr 190 K bis 95 K statt. Das Minimum wird bei 55 K erreicht - der qualitative Verlauf ist anschließend identisch zur FC-Kurve. Auch hier sind die beiden Kurven bei den hohen Temperaturen nicht geschlossen. Im Gegensatz zum externen Feld von 10 mT vergrößert sich die Aufspaltung beider Kurven mit abnehmender Temperatur stetig.

0.1T

Für 0.1 T steigen die ZFC- und FC-Kurven von 340 K ausgehend zunächst an und erreichen bei 315 K ihr Maximum. Anschließend findet ein Abfall des magnetischen Momentes statt, der bei der FC-Kurve zunächst stark ausgeprägt ist und anschließend von 235 K bis 90 K annähernd linear verläuft. Bei 85 K wird ein Minimum erreicht, wobei das Moment anschließend, wie bei allen anderen Feldern, bei sehr tiefen Temperaturen deutlich ansteigt.

Der Verlauf der ZFC-Kurve sieht ähnlich aus, jedoch ist das magnetische Moment durchgehend geringer als das der FC-Kurve. Zudem lässt sich hier nur im Bereich von 185 K bis etwa 85 K ein lineares Verhalten erkennen. Zuvor schwächt die Abnahme des Moments im Bereich um 190 K etwas ab. Das Minimum liegt hier bei circa 55 K. Bei ganz genauer Betrachtung ist ersichtlich, dass auch hier die beiden Kurven für hohe Temperaturen nicht zusammen verlaufen, obgleich die Abweichung deutlich geringer ist als bei den vorherigen Feldern. Hier lässt sich zudem sagen, dass die Differenz zwischen FC- und ZFC-Kurve stetig zunimmt. Ab 35 K stagniert der Unterschied in den beiden Kurven zunächst und nimmt ab etwa 20 K wieder ab, die Kurven nähern sich also einander an.

0.5T

Wird das externe Magnetfeld weiter auf $0.5 \mathrm{T}$ erhöht, so verändert sich das Verhalten in

den ZFC- und FC-Kurven deutlich. Zunächst liefern beide Kurven bei hohen Temperaturen annähernd das gleiche magnetische Moment. Das gemeinsame Maximum liegt hier bei etwa 310 K. Dies ist auch der Bereich in dem die Kurven anfangen sich voneinander zu entfernen. Wie bereits zuvor beobachtet, liegt die FC-Kurve bei jeder Temperatur oberhalb der ZFC-Kurve. Nach dem gemeinsamen Maximum nehmen beide Kurven zunächst ab und erreichen bei 260 K (FC), sowie bei etwa 255 K (ZFC) ihr Minimum. Anschließend nimmt das magnetische Moment ständig zu und die Aufspaltung der beiden Kurven wird zunehmend größer. Bei ganz tiefen Temperaturen nähern sich die Kurven schließlich wieder an.

1T

Bei dem höchstem, hier untersuchten, externen Magnetfeld von 1 T zeigt sich ein Verlauf, der dem von 0.5 T sehr nahekommt. Zunächst steigt das Moment von 340 K bis etwa 300 K für FC und ZFC an. Anschließend ändert sich das Moment nur unwesentlich, bevor ab ungefähr 275 K das magnetische Moment wieder deutlich zunimmt. In diesem Verlauf zeigt sich zudem keine signifikante Aufspaltung der beiden Kurven.

Bei genauerer Betrachtung zeigt sich, dass die Aufspaltung der Kurven, also die Differenz zwischen FC und ZFC, abhängig von der Stärke des angelegten Magnetfeldes ist. Für große Felder (1 T) ist gar keine Aufspaltung erkennbar, wohingegen die Differenz für 50 mT maximal wird. Daher werden die folgenden Proben bei einem externen Magnetfeld von $50 \,\mathrm{mT}$ untersucht.

Probe A

Für das Schichtsystem mit $d_{\rm Fe_3O_4}=32.3\,\rm nm$ und $d_{\rm CoO}=1.2\,\rm nm$ erhält man Verläufe wie in Abbildung 5.20 dargestellt.



Abbildung 5.20: ZFC- und FC-Kurven der Probe A mit $d_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 32.3 \text{ nm}$ und $d_{\text{CoO}} = 1.2 \text{ nm}$ bei 50 mT.

Betrachtet man die Kurven genauer, so fällt auf, dass der Verlauf für den FC-Prozess für alle Temperaturen ein höheres magnetisches Moment aufweist. Ausgehend von $340 \,\mathrm{K}$

nimmt das Moment erst zu, erreicht bei etwa 230 K sein Maximum und sinkt anschließend wieder leicht. Bei 100 K findet ein Sprung statt, bei dem das Moment schlagartig fällt. Bei 55 K wird ein Minimum erreicht, bevor es anschließend wieder stark ansteigt.

Für die ZFC-Kurve lässt sich ein ähnliches Verhalten erkennen. Auch hier findet zunächst eine Zunahme des magnetischen Momentes statt, bevor das Maximum bei ungefähr 255 K erreicht wird. Im Gegensatz zur FC-Kurve findet hier jedoch eine stärkere Abnahme des magnetischen Momentes statt. Der Verlauf ab 100 K, also das sprunghafte Sinken des Moments, sowie der anschließende ansteigende Verlauf, sind ähnlich zum FC-Prozess. Das Minimum ist allerdings deutlich verschoben, es liegt bei etwa 30 K.

Ferner gilt zu bemerken, dass die beiden Kurven für hohe Temperaturen nicht vollständig geschlossen sind. Der dargestellte Verlauf legt die Vermutung nahe, dass dies bei der vorliegenden Probe erst für Temperaturen über 340 K eintritt.

Probe B

 $\cdot 10^{-8}$ 6 ZFC magnetisches Moment $[A m^2]$ $\mathrm{FC} @ 50\,\mathrm{mT}$ 54 3 $\mathbf{2}$ 1 50100 200250300 3500 150Temperatur [K]

Für das Schichtsystem mit $d_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 32.3 \text{ nm}$ und $d_{\text{CoO}} = 5.1 \text{ nm}$ erhält man Verläufe wie in Abbildung 5.21 dargestellt.

Abbildung 5.21: ZFC- und FC-Kurven der Probe B mit $d_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 32.3 \text{ nm}$ und $d_{\text{CoO}} = 5.1 \text{ nm}$ bei 50 mT.

Allgemein lässt sich sagen, dass die Kurve für das FC ein höheres magnetisches Moment besitzt. Zunächst sinkt das Moment bis zu einer Temperatur von 260 K nahezu linear. Anschließend nimmt das Moment stärker ab und erreicht bei etwa 85 K sein Minimum. Für tiefe Temperaturen lässt sich in der FC-Kurve ein sehr starker Anstieg im Moment verzeichnen.

Die ZFC-Kurve zeigt ein sehr ähnliches Verhalten. Im ersten Bereich von 340 K bis 265 K nimmt die Änderung des magnetischen Momentes immer weiter ab. Danach sinkt das magnetische Moment wieder stärker und erreicht die größte Änderungsrate bei 240 K. Anschließend reduziert sich das Moment weiter, bis es bei 80 K sein Minimum erreicht und abschließend einen ähnlichen Verlauf zur FC-Kurve zeigt.

Auch bei diesem Schichtsystem verlaufen die ZFC- und FC-Kurven bei hohen Temperaturen nicht ineinander. Zu der Aufspaltung beider Kurven lässt sich sagen, dass bis etwa 200 K die Differenz deutlich schneller ansteigt, als im Bereich von 200 K bis 40 K.

Probe C

Für das Schichtsystem mit $d_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 32.3 \text{ nm}$ und $d_{\text{CoO}} = 15.1 \text{ nm}$ erhält man Verläufe wie in Abbildung 5.22 dargestellt.



Abbildung 5.22: ZFC- und FC-Kurven der Probe C mit $d_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 32.3 \text{ nm}$ und $d_{\text{CoO}} = 15.1 \text{ nm}$ bei 50 mT.

Auch hier zeigt sich, dass die Kurve nach dem FC ein deutlich höheres magnetisches Moment besitzt. Ansonsten unterscheiden sich die Verläufe für ZFC und FC nicht gravierend. Beim FC ist das magnetische Moment, ausgehend von hohen Temperaturen, bis etwa 320 K konstant. Anschließend findet eine Abnahme statt, bis das Moment bei 65 K sein Minimum erreicht und danach wieder schnell ansteigt.

Die ZFC-Kurve lässt sich derart beschreiben, dass die Abnahme bis etwa 100 K nahezu linear stattfindet. Danach sinkt das Moment langsamer, bevor es ebenfalls bei 65 K sein Minimum erreicht und anschließend, ähnlich wie die FC-Kurve, deutlich zunimmt.

Auch bei dieser Probe ist es so, dass die beiden Kurven bei hohen Temperaturen nicht geschlossen sind, was vermutlich erst für noch höhere Temperaturen der Fall ist.

5.3.2 Hysteresen

Für die Aufnahme der Hysteresen mit dem SQUID wird die Probe auf eine Temperatur von 350 K erhitzt, anschließend ohne externes Feld auf die jeweilige Temperatur heruntergekühlt (ZFC) und die Aufnahme der Hysterese gestartet. Danach wird die Probe erneut auf 350 K erwärmt und anschließend wieder auf die gewünschte Temperatur, jetzt jedoch unter Zunahme eines externen Magnetfeldes von 2 T, abgekühlt (FC) und erneut eine Hysterese aufgenommen.

Einfluss von ZFC und FC

In Abbildung 5.23 erfolgt die Darstellung der Hysteresen der Probe D mit $d_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 18.5 \text{ nm}$ und $d_{\text{CoO}} = 27.3 \text{ nm}$ für Temperaturen von 5 K, 300 K und 350 K.



Abbildung 5.23: SQUID-Hysteresen nach ZFC und FC bei 2 T für 5 K, 300 K und 350 K der Probe D mit $d_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 18.5 \text{ nm}$ und $d_{\text{CoO}} = 27.3 \text{ nm}$.

Bei Betrachtung der Ergebnisse fällt der große Unterschied in der Öffnung der Hysteresen auf. Diese nimmt mit steigender Temperatur deutlich ab und weist bei 5 K den größten Wert auf. Zwischen 300 K und 350 K ist der Unterschied nicht mehr so stark ausgeprägt. Ferner wird ersichtlich, dass bei allen Temperaturen die Sättigungsmagnetisierung mit ungefähr $2.3 \,\mu_{\rm B}/f.u.$ in etwa gleich ist. Zeigen die Hysteresen bei 5 K noch einen anderen Verlauf für ZFC und FC, verschwindet dieser Unterschied bei den beiden höheren Temperaturen. Auffällig ist zudem, dass der EB bei der ZFC-Hysterese etwas ausgeprägter ist, als beim FC. Der Unterschied beträgt circa 18.6 % für 5 K, wohingegen die Abweichung bei 300 K mit 17.4 % angegeben werden kann. Bei beiden Temperaturen sind die Abweichungen daher sehr ähnlich. Mit der Abnahme des Koerzitivfeldes mit steigender Temperatur geht zudem eine Abnahme des EB einher. Bei 5 K (FC) ist die Hysterese noch um 27.2 mT verschoben, bei Raumtemperatur beträgt diese dann nur noch 0.95 mT. Nach einer weiteren Temperaturerhöhung auf 350 K verschwindet der Exchange Bias komplett.

Für die Magnetisierung beim Feld des Exchange Bias $M(H_{\rm EB})$ zeigt sich ein gegensätzliches Verhalten zum Koerzitivfeld und Exchange Bias. Hier rufen die FC-Kurven der Hysteresen im Allgemeinen größere Magnetisierungen hervor, als dies beim ZFC der Fall ist. Bei einer Temperatur von 5 K beträgt die Abweichung zwischen FC und ZFC noch 15.4 % und reduziert sich anschließend auf 2.6 % bei 300 K. Zudem ist erkennbar, dass beim FC $M(H_{\rm EB})$ für 5 K und 300 K in etwa gleich ist und bei 350 K anschließend abnimmt.

Einfluss der Temperatur und Schichtdicke auf den Hystereseverlauf

Im Folgenden wird der Einfluss der Schichtdicke des Cobaltoxids auf den Verlauf der Hysterese ausgewertet. Dazu erfolgt in Abbildung 5.24 die Darstellung der FC-Hysteresen der Fe₃O₄/CoO-Schichten jeweils für 5 K und 300 K.



Abbildung 5.24: SQUID-Hysteresen nach FC bei 2 T für a) 5 K und b) 300 K aller Fe_3O_4/CoO -Proben.

Ein offensichtlicher Unterschied zwischen beiden Temperaturen liegt im Koerzitivfeld. Bei tiefen Temperaturen sind die Hysteresen deutlich weiter geöffnet als bei Raumtemperatur und weisen zudem einen höheren Exchange Bias auf. Die Sättigungsmagnetisierung stimmt für die Proben A und D für beide Temperaturen gut überein, wohingegen bei Probe B und C festgestellt werden kann, dass die Sättigungsmagnetisierung deutlich höher ist. Zudem weichen sie bei 5 K von den anderen Proben ab. Die Proben B und C werden hier erst bei höheren Feldern vollständig gesättigt.

In Anbetracht der Schichtdicke lässt sich für beide Temperaturen keine Abhängigkeit im Exchange Bias, Koerzitivfeld und Magnetisierung beim Feld des EB feststellen (vgl. Abbildung 5.25). Koerzitivfeld und Exchange Bias zeigen sowohl für 5 K als auch für 300 K einen sehr ähnlichen Verlauf. Mit steigender Schichtdicke Cobaltoxid nehmen beide Grö-

ßen zunächst höhere Werte an und sinken anschließend bei weiterer Schichtdickenerhöhung wieder ab. Bei $M(H_{\rm EB})$ zeigt sich ein gegensätzliches Verhalten. Sie sinkt zunächst ab und nimmt dann, mit steigender Cobaltoxidschichtdicke, wieder zu. Dabei ist die Änderung für Raumtemperatur deutlich größer als bei 5 K. Probe B mit $d_{\rm Fe_3O_4} = 32.3$ nm und $d_{\rm CoO} = 5.1$ nm ist hier diejenige Probe, die aus dem Verlauf herausfällt.

Da Probe D eine deutlich geringere Magnetitschichtdicke als die anderen Proben der Serie aufweist, sind ihre Werte in Abbildung 5.25 als Stern dargestellt.



Abbildung 5.25: Übersicht von $H_{\rm EB}$, $H_{\rm C}$ und $M(H_{\rm EB})$ für verschiedene Proben, ermittelt aus den SQUID-Messungen. Die Werte für Probe D sind mit einem Stern markiert, da die Magnetitschichtdicke geringer ist als beim Rest der Serie.

5.4 Vergleich SQUID und VSM

Sind mehrere Möglichkeiten zur Messung von magnetischen Eigenschaften, wie zum Beispiel die Aufnahme von Hysteresen, vorhanden, so ist es wichtig diese miteinander zu vergleichen und auf Konsistenz zu überprüfen. Im Folgenden werden die Messverfahren des SQUID und VSM anhand von Hysteresen bei Raumtemperatur (T = 300 K) miteinander verglichen. Die Darstellung erfolgt dabei in einem Bereich, der für die Aussagekraft der Unterschiede und Gemeinsamkeiten ausreichend ist. Um die Vergleichbarkeit zwischen VSM und SQUID zu gewährleisten, erfolgt eine Umrechnung des magnetischen Momentes in die Einheit $\mu_{\rm B}/{\rm f.u.}$

Abbildung 5.26 zeigt die Hysteresen für die jeweiligen Fe_3O_4/CoO -Schichtsysteme. Die entsprechenden Schichtdicken sind den einzelnen Grafiken zu entnehmen.


Abbildung 5.26: Vergleich von Hysteresen aufgenommen mit VSM und SQUID bei T = 300 K, nach FC mit 2 T, für verschiedene Fe₃O₄/CoO-Proben. Die Schichtdicke des CoO nimmt von a) bis d) zu.

Auffällig bei der Betrachtung der Hysteresen ist, dass das Koerzitivfeld für alle Proben in beiden Messmethoden in etwa übereinstimmt. Am größten ist die Abweichung bei der Probe B mit $d_{\rm CoO} = 5.1$ nm und $d_{\rm Fe_3O_4} = 32.3$ nm. Da die VSM-Hysterese der Probe allgemein von einem großen Rauschen überlagert ist, ist es möglich, dass durch die Korrektur des Untergrundes eine Variation im Koerzitivfeld entsteht.

Des Weiteren lässt sich sagen, dass für alle Proben die Sättigungsmagnetisierung beider Messmethoden nicht übereinstimmt. Aufgrund des hohen Rauschens in den Hysteresen ist es schwierig, den Bereich für den linearen Untergrund auszumachen. Dadurch können Abweichungen in den Hysteresen entstehen, die sich in einer unterschiedlichen Sättigungsmagnetisierung widerspiegeln. Dies ist auch eine mögliche Begründung dafür, dass das Schichtsystem in Abbildung 5.26 c) für die VSM-Hysterese deutlich höhere Werte bei kleineren Feldern aufweist, als bei der des SQUID. Für die Proben A und D liegen deutlich geringere Werte vor. Gründe hierfür könnten sein, dass das maximale Magnetfeld des VSM nicht ausreicht, um die Probe vollständig zu sättigen. Die augenscheinlich beste Übereinstimmung, über den gesamten Verlauf, liefert die Probe mit $d_{\rm CoO} = 5.1$ nm und $d_{\rm Fe_3O_4} = 32.3$ nm.

Abschließend ist weiterhin festzuhalten, dass das Signal zu Rausch-Verhältnis deutlich zu Gunsten der SQUID-Messungen ausfällt.

5.5 Diskussion

Im folgenden Abschnitt werden die Messergebnisse in der Reihenfolge der vorherigen Kapitel diskutiert.

Probenherstellung

Nach der Herstellung der CoO- und Fe₃O₄/CoO-Doppelschichten auf MgO(001) wurde eine *in-situ* Charakterisierung mit Hilfe von XPS und LEED durchgeführt. Die LEED-Messungen zeigen für die reinen Cobaltoxidschichten eine (1×1) -Struktur mit scharfen Reflexen. Bei den Magnetitschichten ist zusätzlich zu einer (1×1) -Struktur eine $(\sqrt{2} \times \sqrt{2}) R45^{\circ}$ -Überstruktur zu erkennen, welche charakteristisch für Magnetit ist [57, 58]. Die Beugungsreflexe sind hier ebenfalls scharf, was auf eine gute kristalline Struktur an der Oberfläche mit langreichweitiger Ordnung zurückzuführen ist. Lediglich bei der Probe D mit einer deutlich dickeren Cobaltoxidschicht (27.3 nm) im Vergleich zur Magnetitschicht (18.5 nm) sind die Reflexe etwas unschärfer. Daher kann man sagen, dass diese Schicht an der Oberfläche nicht so gut geordnet ist wie der Rest der hergestellten Proben. Aufgrund der geringeren Schichtdicke des Magnetits sowie der Gitterfehleranpassung zum Substrat, könnten mehr Defekte an der Oberfläche vorhanden sein, welche die Verspannungen in der Schicht minimieren und somit zu einer schlechteren Ordnung führen.

Die XP-Spektren zeigen allgemein für Cobaltoxid und Magnetit die zu erwartenden Peaks. Des Weiteren bestätigt die Auswertung der Co 2p- bzw. Fe 2p-Signale, dass es sich bei den hergestellten Schichten um stöchiometrisches CoO, bzw. Fe₃O₄ handelt. Die Ergebnisse der XRR-Messungen liefern die zu erwartenden Schichtdicken und zeigen für alle Schichten geringe Rauheiten.

Exchange Bias und Koerzitivfeld in Abhängigkeit der Temperatur

Als erstes wurde die Temperaturabhängigkeit des Exchange Bias mit dem VSM gemessen. Bei der Untersuchung fällt auf, dass lediglich für die beiden Proben mit geringster (Probe A, $d_{\rm CoO} = 1.2 \,\rm nm$) und höchster (Probe D, $d_{\rm CoO} = 27.3 \,\rm nm$) Cobaltoxidschichtdicke ein Trend erkennbar ist. Probe A zeigt in etwa ein Verhalten wie es bereits in den Referenzen [60] und [61] gezeigt wird. Dort verhält sich der Exchange Bias für tiefe Temperaturen zunächst linear und verschwindet bei höheren Temperaturen schließlich komplett. Dies liegt daran, dass bei Temperaturen über der NÉEL-Temperatur des Antiferromagneten keine antiferromagnetische Ordnung mehr im Cobaltoxid vorliegt. Daraus folgt, dass keine Kopplung zwischen ferro(i)- und antiferromagnetischer Schicht stattfindet und somit kein Exchange Bias auftritt. Für die anderen zwei Proben der Serie lässt sich dieses Verhalten nicht erkennen. In den Referenzen [60, 61] wird für die Untersuchung jeweils ein SQUID genutzt, mit dem deutlich tiefere Temperaturen als beim hier verwendeten VSM erreicht werden können. Da sich die Werte des Exchange Bias für Probe B in einem Bereich um 0 G bewegen ist es durchaus vorstellbar, dass der lineare Bereich erst bei deutlich niedrigeren Temperaturen auftritt und daher hier nicht beobachtet werden kann. Dies steht allerdings im Widerspruch zu der Beobachtung von van der Zaag *et al.* in Referenz [61], in der bei zunehmender Cobaltoxidschichtdicke auch eine Zunahme der Blockingtemperatur gezeigt wird. Für hohe Schichtdicken nähert sich die Blockingtemperatur der NÉEL-Temperatur des Antiferromagneten $(T_{\rm N} = 291 \, {\rm K})$ an und sollte daher auch im hier gemessenen Temperaturbereich zu beobachten sein. Bei Probe C verschwindet der Exchange Bias bei keiner Temperatur, sodass davon auszugehen ist, dass sich diese Abweichung durch die Korrektur des Untergrundes der Hysteresen erklären lässt. Bei Probe D kann wieder ein Verschwinden des Exchange Bias ab etwa 310 K festgestellt werden, obwohl der Verlauf bei tieferen Temperaturen nicht als linear beschrieben werden kann. Im Gegensatz zu den restlichen gemessenen Proben ist die Schichtdicke des Magnetits hier deutlich geringer. Dadurch kann es sein, dass das Verschwinden des Exchange Bias trotz einer weiteren Erhöhung der Cobaltoxidschichtdicke wieder auftritt, da die Fe₃O₄-Schichtdicke nicht mehr vergleichbar mit den anderen Proben ist. Ferner scheint sich der Verlauf bei tiefen Temperaturen einem Plateau anzunähern, wie es beispielsweise in Referenz [62], allerdings für NiFe/CoO, gezeigt wird.

Bei der temperaturabhängigen Untersuchung des Koerzitivfeldes lässt sich für alle drei Proben der Serie (Probe A-C) ein ähnliches Verhalten beobachten. Im Gegensatz zu Referenz [62] ist der Verlauf hier nicht linear. Lediglich für Probe B kann ein lineares Verhalten im ähnlichen Bereich wie bei Ambrose et al. beobachtet werden. Bei Probe D lässt sich eine zunächst große und dann immer kleiner werdende Abnahme im Bereich ab 280 K erkennen, die möglicherweise mit der deutlich geringeren Magnetitschichtdicke begründet werden kann. In Referenz [63] wird gezeigt, dass Verläufe wie sie für Probe A und C auftreten, auf ein starkes *pinning* von Domänenwänden an Inhomogenitäten hindeuten. Bei einem schwachen *pinning* ist das Verhalten des Koerzitivfeldes eher linear. Ferner zeigt sich für Probe A im Bereich um 110 K ein steiler Abfall im Koerzitivfeld, der auf das Vorhandensein des VERWEY-Übergangs hindeuten könnte. Liu et al. zeigen dieses Verhalten in ausgeprägterer Form bereits für CoO/Fe_3O_4 auf MgO(001) [64]. Um eine verlässliche Aussage darüber zu treffen ist jedoch mit einer feineren Temperaturauflösung in diesem Bereich zu messen. Im Allgemeinen sind die Koerzitivfeldwerte der magnetisch leichten Richtung größer, als für die magnetisch schwere Richtung. Dies ist zu erwarten, wie zum Beispiel in Referenz [65] gezeigt wird.

Betrachtet man die Bereiche in denen sich die Koerzitivfeldwerte bewegen, nehmen diese bis zu Probe B zu und danach wieder ab. Ein Grund für die höheren Koerzitivfelder in Probe B könnte eine, im Vergleich zu anderen Proben, größere laterale Defektdichte sein [16]. Der Anstieg des Koerzitivfeldes in Abhängigkeit der AFM-Schichtdicke bis zu einem Maximum und die anschließende Abnahme wird ebenfalls in Referenz [66] beobachtet, dort allerdings für das Schichtsystem NiFe/FeMn. Für alle Proben lässt sich ein hohes Koerzitivfeld für tiefe Temperaturen beobachten, was zum Beispiel auf eine irreversible Rotation der Momente in bestimmten Bereichen der AFM-Schicht zurückzuführen sein könnte [67].

Trainingseffekt

Der Trainingseffekt wurde neben dem Exchange Bias ebenfalls mit Hilfe des VSM untersucht. Im Allgemeinen lässt sich festhalten, dass das typische Verhalten, also eine Abnahme des Exchange Bias mit Anzahl der Hysteresezyklen, wie es beispielsweise in Referenz [68] gezeigt wird, hier nur sporadisch auftritt. Aufgrund der starken Streuung der Messwerte des Exchange Bias lässt sich ohnehin nur eine qualitative Aussage tätigen. Grundsätzlich ist die Abhängigkeit von $1/\sqrt{n}$ (vgl. Kapitel 2.2.5) eher bei den tieferen Temperaturen, also im Bereich von (80 - 120) K zu beobachten. Dabei gilt allerdings zu bemerken, dass sich der Verlauf bereits nach wenigen Zyklen einem Grenzwert annähert, was in Referenz [33] und [68] erst für eine größere Anzahl an Zyklen beobachtet wird. Ferner ist die Ausprägung der Öffnung der Hysterese von der Zeit abhängig, bei der die Probe über der NÉEL-Temperatur des Antiferromagneten gehalten wird [23]. In Referenz [22] wird vom sogenannten York Protocol berichtet, bei dem diese Anfangstemperatur für 90 min gehalten wird. Diese Zeit entspricht einem Vielfachen von dem was für diese Messungen verwendet wurde.

Das Koerzitivfeld wird ebenfalls vom Trainingseffekt beeinflusst. Auch hier lässt sich der Effekt lediglich bei tiefen Temperaturen beobachten und die Ausprägung ist ebenfalls relativ gering. Die Magnetisierung beim Feld des Exchange Bias zeigt keine Abhängigkeit von der Anzahl der Hysteresezyklen. Dies ist auch so zu erwarten, da die Kopplung des Antiferromagneten nur eine Verschiebung entlang der Feldachse bewirken sollte und keine Veränderung von $M(H_{\rm EB})$.

Aufgrund der starken Streuung der Messwerte ist es schwierig eine verlässliche Aussage über deren Verhalten zu treffen. Ursächlich dafür ist das hohe Signal zu Rausch-Verhältnis der Messungen, bedingt durch das VSM. Dadurch unterliegen die Hysteresen einer starken Schwankung, die durch die Korrektur des linearen Untergrundes weiter verstärkt wird und sich ebenfalls auf die Werte des Exchange Bias und des Koerzitivfeldes auswirkt.

ZFC- und FC-Magnetisierungskurven in Abhängigkeit der Temperatur

Anhand von Probe D wurde die Abhängigkeit der ZFC- und FC-Kurven vom externen Magnetfeld unter Zuhilfenahme des SQUID untersucht. Insgesamt zeigt sich, dass die Aufspaltung zwischen ZFC- und FC-Kurven bei kleineren Feldern größer ist, als bei hohen Feldern. Die größte Differenz lässt sich für 50 mT beobachten, wohingegen bei 1 T im Prinzip keine Aufspaltung mehr vorhanden ist. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass das Magnetfeld mit 1 T bereits so hoch ist, dass immer eine Ausrichtung der Momente erfolgt, unabhängig davon wie groß die Temperatur ist und zu welchem Zeitpunkt das Magnetfeld eingeschaltet wird. Ein ähnliches Verhalten bei unterschiedlich hohen Feldern wurde für Maghemit-Nanoröhren in Referenz [69] beobachtet. Die Blockingtemperatur bei Probe D kann mit 315 K angegeben werden und entspricht dem was die VSM-Messungen des Exchange Bias ergeben. Hier zeigt die Blockingtemperatur einen Phasenübergang von ferromagnetischem zu superparamagnetischem Verhalten [70]. Die Ausprägung des Maximums nimmt mit steigendem Magnetfeld deutlich ab. Dies könnte daran liegen, dass bereits ab 0.5 T die Spins des Magnetits komplett ausgerichtet sind, was mit den Beobachtungen aus dem Hystereseverhalten übereinstimmt. Der starke Anstieg für sehr tiefe Temperaturen entspricht dem, was für ein Magnesiumoxidsubstrat typisch ist [59].

Für die Untersuchung der Schichtdickenabhängigkeit von ZFC- und FC-Kurven wurden Messungen an den Proben A-C bei 50 mT vorgenommen. Hier ist erkennbar, dass sich die Temperaturen der globalen Minima für ZFC und FC weniger unterscheiden, je höher die Schichtdicke des Antiferromagneten ist. Es lässt sich zudem erkennen, dass die Blockingtemperaturen mit steigender Schichtdicke zunehmen, was bereits in den Referenzen [71] und [72] gezeigt wird. Bei Probe C tritt die Blockingtemperatur nicht im gemessenen Bereich auf, sodass nur angegeben werden kann, dass sie oberhalb von 350 K auftreten müsste. Im Verlauf für die Probe A mit der dünnsten Schichtdicke CoO (1.2 nm) ist bei etwa 100 K ein starker Sprung im magnetischen Moment zu erkennen. Dies könnte auf das Vorhandensein des VERWEY-Ubergangs bei Magnetit (vgl. Referenz [73]) hindeuten. In der ursprünglichen Beobachtung liegt dieser Übergang zwar bei 120 K, es wird jedoch von Margulies et al. auch von Übergängen bei tieferen Temperaturen berichtet [74]. In dieser Referenz ist der Übergang für 50 nm Fe_3O_4 auf (100)MgO bei 102 K aufgetreten und somit mit den hier getätigten Messungen vergleichbar. Da der Effekt bei den dickeren Cobaltoxidschichten nicht mehr auftritt, bei Probe A hingegen schon, ist es denkbar, dass der Antiferromagnet ursächlich für die Reduzierung des Effektes sein könnte. Ferner zeigt sich, dass die ZFC- und FC-Kurven nur bei Probe A für hohe Temperaturen zusammen verlaufen. Für höhere Schichtdicken wird dieses Verhalten erst bei noch höheren Temperaturen erwartet, die außerhalb des Messbereiches liegen.

SQUID-Hysteresen

Die Messergebnisse der SQUID-Hysteresen wurden einmal auf die Unterschiede zwischen ZFC- und FC-Prozess hin untersucht und abschließend der Einfluss der Schichtdicken auf das Hystereseverhalten bei 5 K, 300 K und 350 K betrachtet. Auffällig ist, dass der Exchange Bias bei 5 K deutlich größer ist, als bei den höheren Temperaturen. Dies entspricht einem Verhalten wie es bereits in Referenz [60] gezeigt wird. Dort wird ebenfalls davon berichtet, dass der Exchange Bias oberhalb einer bestimmten Temperatur verschwindet. Auch diese Eigenschaft lässt sich bei den hier gemessenen Hysteresen beobachten, da sich bei 300 K nur noch eine geringe und bei 350 K schließlich keine Verschiebung der Hysterese einstellt.

Beim Exchange Bias lässt sich eine Abweichung bezüglich des ZFC- und FC-Prozesses erkennen. Für die Temperaturen, bei denen der Exchange Bias auftritt, weist er jeweils größere Werte nach dem ZFC-Prozess auf. Dies entspricht nicht den Erwartungen, da sich bei einem externen Magnetfeld die Momente des Antiferromagneten eher ausrichten sollten, als bei der Abwesenheit eines äußeren Feldes. Nach Bereinigung des Untergrundes liefern die Hysteresen eine Sättigungsmagnetisierung von etwa $2.3 \,\mu_{\rm B}/{\rm f.u.}$ Für Magnetit liegt der Literaturwert mit $4 \,\mu_{\rm B}/{\rm f.u.}$ deutlich darüber [75]. Die geringere Sättigungsmagnetisierung lässt sich bspw. mit der antiferromagnetischen Kopplung an Antiphasengrenzen

im Magnetit erklären [74]. Aufgrund der doppelt so großen Einheitszelle könne diese Antiphasengrenzen während der Deposition von Magnetit auf Cobaltoxid entstehen.

Ferner wurde der Einfluss der Schichtdicke des Antiferromagneten und der Temperatur auf das Hystereseverhalten untersucht. Auch hier zeigt sich für verschiedene Proben, dass die Sättigungsmagnetisierung nicht mit dem Literaturwert übereinstimmt. Für Probe A ist ein leicht erhöhter Wert festzustellen, der mit Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der Probenfläche sowie der Schichtdicke zu erklären ist. Für die zu geringen Sättigungswerte lässt sich erneut die antiferromagnetische Kopplung an Antiphasengrenzen im Magnetit anführen. Die Hysteresen bei 5 K weisen zum Teil deutlich höhere Sättigungsmagnetisierungen auf, als in der Literatur angegeben. In Referenz [76] wird bei nanokristallinem Magnetit ebenfalls von einer höheren Sättigungsmagnetisierung bei 5 K als bei 300 K berichtet, jedoch sind die Abweichungen hier deutlich größer. Eine mögliche Ursache dafür könnte in der Bereinigung des Untergrundes liegen. Bei 5 K ist dieser nichtlinear und hat damit eine große Auswirkung auf das Hystereseverhalten.

Der Exchange Bias zeigt für 5 K und 300 K einen ähnlichen Verlauf. Zunächst nimmt der Wert mit steigender Schichtdicke des Antiferromagneten zu, erreicht ein Maximum und nimmt dann, mit weiter zunehmender Schichtdicke wieder ab. Dieses Verhalten wird in Referenz [77] für NiFe/NiO-Doppelschichten und in Referenz [78] für Py/FeMn-Doppelschichten ebenfalls beobachtet. In Referenz [61] berichten Van der Zaag *et al.* bei Fe₃O₄/CoO-Systemen auch vom hier beobachteten Verlauf, der ebenfalls sein Maximum um $d_{\rm CoO} \approx 5$ nm aufweist, wenngleich die Schichtdicke des Ferromagneten mit 12 nm deutlich geringer als im hier vorliegenden System ist.

Vergleich zwischen SQUID und VSM

Zum Schluss wurden die Messmethoden des SQUID und VSM durch Messung von Hysteresen bei Raumtemperatur miteinander verglichen. Eigentlich würde man davon ausgehen, dass sich bei zwei Messmethoden, die für die Untersuchung magnetischer Eigenschaften ausgelegt sind, identische Messwerte ergeben. Dies ist bei den hier gemessenen Hysteresen in der Regel nicht der Fall, da der Verlauf insbesondere bei höheren Feldern deutlich unterschiedlich ist. Lediglich für Probe B liefern die Hysteresen des SQUID und VSM eine annähernde Ubereinstimmung. Für die restlichen Proben sind vor allem Abweichungen in der Sättigungsmagnetisierung zu erkennen. Dies könnte mit der Korrektur des linearen Untergrundes begründet werden. Je nachdem wie der lineare Bereich gewählt wird, ergeben sich teilweise deutliche Unterschiede in den Hysteresen. Zudem wurden für die Messungen im SQUID und VSM jeweils unterschiedliche Probenstücke untersucht. Durch mögliche Inhomogenitäten in den Schichten ist es möglich, dass daraus Abweichungen im magnetischen Moment resultieren. Außerdem lässt sich in den Hysteresen des VSM bei hohen Feldern ein Drift im Moment feststellen, so dass sich dadurch ebenfalls eine Abweichung ergeben kann. Die Beobachtungen eines zu hohen magnetischen Momentes, wie es hier für Probe C gemessen wurde, zeigen Wang et al. für das Schichtsystem BiFeO₃ bei dünnen Filmen kleiner als 100 nm [79]. Abschließend lässt sich jedoch auch festhalten, dass das Koerzitivfeld in beiden Messmethoden im Rahmen der Messgenauigkeit gut übereinstimmt.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Gegenstand dieser Arbeit war die Charakterisierung des Exchange Bias-Systems Fe_3O_4/CoO mit SQUID und VSM. Dazu wurden CoO- und Fe_3O_4/CoO -Schichten auf MgO(001) mittels reaktiver Molekularstrahlepitaxie hergestellt und anschließend mit Hilfe von XPS, LEED und XRR charakterisiert.

Aus den XPS- und LEED-Messungen geht ein kristallines und epitaktisches Wachstum von CoO und Fe₃O₄/CoO auf Magnesiumoxid hervor. In den LEED-Bildern der CoOund Fe₃O₄-Schichten lässt sich eine (1×1) -Struktur erkennen, wohingegen bei den Magnetitschichten zusätzlich eine $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^{\circ}$ -Überstruktur beobachtet wird.

Des Weiteren wurde der Exchange Bias und das Koerzitivfeld, in Abhängigkeit der Temperatur, mit Hilfe des VSM an Fe_3O_4/CoO -Doppelschichten gemessen. Beim Exchange Bias lässt sich lediglich für Probe A und D eine Abnahme im Verlauf und das Verschwinden des Effektes bei hohen Temperaturen erkennen. Für Probe B und C schwanken die Messwerte sehr stark, was auf Ungenauigkeiten in den Hysteresen zurückzuführen ist. Im temperaturabhängigen Verlauf des Koerzitivfeldes zeigt sich für die Probenserie A-C ein ähnliches Verhalten, welches allerdings nur bei Probe B als linear beschrieben werden kann und somit auf ein schwaches *pinning* von Domänenwänden an Inhomogenitäten hindeutet. Für Probe A lässt sich annähernd der VERWEY-Übergang im Bereich um 110 K erahnen. Der Bereich der Koerzitivfelder von Probe B ist insgesamt deutlich größer als von den übrigen Proben, was auf eine größere laterale Defektdichte hindeuten könnte. Zudem lässt sich eine Zunahme des Koerzitivfeldes mit abnehmender Temperatur beobachten, was mit einer irreversiblen Rotation der Momente in einigen Bereichen der AFM-Schicht begründet werden kann.

Das Phänomen des Trainingseffektes wurde ebenfalls mit dem VSM untersucht. Hier zeigt sich, dass der Trainingseffekt beim Exchange Bias vornehmlich bei tieferen Temperaturen beobachtet werden kann und sich bereits nach wenigen Zyklen einem Grenzwert annähert. Bestätigt wird diese Beobachtung in den Messwerten für das Koerzitivfeld. Hier zeigt sich zudem, dass das Koerzitivfeld mit steigender Temperatur abnimmt. Keine Tendenz lässt sich hingegen bei der Magnetisierung am Exchange Bias Feld erkennen. Allerdings ist aufgrund der hohen Streuung der Messwerte eine verlässliche Aussage über das Verhalten des Trainingseffektes schwierig. Die Ungenauigkeiten sind mit dem hohen Signal zu Rausch-Verhältnis des VSM sowie der anschließenden Untergrundkorrektur zu erklären.

Um die ZFC- und FC-Magnetisierung in Abhängigkeit der Temperatur zu beobachten wurde ein SQUID verwendet. Anhand von Probe D wurde der Einfluss des externen Magnetfeldes auf den Verlauf der Kurven analysiert. Die Aufspaltung zwischen ZFC und FC ist bei kleinen Feldern am größten und für höhere Felder praktisch nicht mehr vorhanden. Eine Begründung dafür könnte sein, dass das externe Magnetfeld bereits so groß ist, dass, unabhängig von der Temperatur, immer eine Ausrichtung der Momente erfolgt. Ferner zeigt sich in den Kurven eine Abnahme der Ausprägung der Blockingtemperatur bei 315 K mit zunehmendem externen Magnetfeld, was auf das Erreichen der Sättigungsmagnetisierung bei hohen Feldern zurückgeführt werden kann. Des Weiteren wurde die Abhängigkeit der Schichtdicke des Antiferromagneten auf das Verhalten der ZFC- und FC-Kurven untersucht. Hier zeigt sich, dass die Blockingtemperatur mit steigender Schichtdicke immer größer wird. Bei Probe A ist zudem ein Sprung im Moment bei 100 K identifizierbar, der auf den VERWEY-Übergang hindeuten könnte und bei höheren Schichtdicken nicht mehr auftritt.

Ebenfalls wurden Hysteresen mit Hilfe des SQUID bei 5 K und 300 K gemessen, um den Unterschied zwischen ZFC und FC (Probe D) sowie die Abhängigkeit der Schichtdicke des Antiferromagneten (Proben A-D) zu untersuchen. Der Exchange Bias liefert bei 5 K deutlich größere Werte als für Raumtemperatur. Zudem sind die Werte nach dem ZFC-Prozess größer als nach dem FC, was so nicht erwartet wird. Die Sättigungsmagnetisierung liegt deutlich unter dem Literaturwert, was mit der antiferromagnetischen Kopplung an Antiphasengrenzen im Magnetit begründet werden könnte. Bei der Untersuchung der Schichtdickenabhängigkeit zeigen sich zudem auch deutlich größere Werte in der Sättigungsmagnetisierung, die auf die Korrektur des Untergrundes zurückzuführen sind. Der Exchange Bias zeigt in Abhängigkeit der Schichtdicke des Antiferromagneten ein Maximum für Probe B, welches mit Beobachtungen aus der Literatur übereinstimmt.

Zum Schluss wurden die Hysteresen der beiden Messmethoden VSM und SQUID bei Raumtemperatur miteinander verglichen. Insbesondere bei hohen Magnetfeldern ergeben sich deutliche Unterschiede in den Hysteresen, die auf Ungenauigkeiten des VSM (Rauschen, Untergrundkorrektur) zurückzuführen sind. Die Koerzitivfelder liefern hingegen, im Rahmen der Messgenauigkeit, gute Übereinstimmungen.

Für weitere Untersuchungen ist es interessant, den Einfluss des externen Magnetfeldes während des FC auf den Exchange Bias zu ermitteln. Ferner ist es notwendig weitere Erkenntnisse bezüglich der Temperaturabhängigkeit der Substrate zu gewinnen, um die damit verbundene Korrektur des Untergrundes zu optimieren. Zudem wäre ein Vergleich mit umgekehrter Schichtreihenfolge CoO/Fe₃O₄ in Bezug auf den Exchange Bias und ZFC/FC-Messungen möglich. Weiterführende Untersuchungen in Hinblick auf Verspannung und Oberflächenrauheit der Schichten können mit Hilfe von Röntgenbeugung durchgeführt werden, um diese mit den magnetischen Eigenschaften in Verbindung zu bringen.

7 Summary

The aim of this work was the characterization of the exchange bias system Fe_3O_4/CoO via SQUID and VSM. For this purpose, CoO and Fe_3O_4/CoO layers on MgO(001) were prepared by reactive molecular beam epitaxy and then characterized using XPS, LEED and XRR.

The XPS and LEED measurements show a crystalline and epitaxial growth of CoO and Fe₃O₄/CoO on magnesium oxide. In the LEED images of the CoO and Fe₃O₄/CoO layers a (1×1) -structure can be seen, whereas in the magnetite layers an additional $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^{\circ}$ superstructure is observed.

Furthermore, the exchange bias and the coercive field of the Fe_3O_4/CoO bilayers were measured by means of the VSM, depending on the temperature. The exchange bias shows only for sample A and D a decrease in the trend and a disappearance of the effect at high temperatures. For samples B and C the measured data fluctuate strongly, which is due to inaccuracies in the hysteresis. The temperature dependent course of the coercive field shows a similar behavior for the sample series A-C, which can only be described as linear for sample B and thus indicates a weak pinning of domain walls on inhomgeneities. For sample A, approximately the VERWEY transition in the region around 110K can be estimated. Overall, the range of the coercive fields of sample B is significantly larger than that of the other samples, which may indicate a higher lateral defect density. In addition, an increase in the coercive field can be observed with decreasing temperature, which can be explained by an irreversible rotation of the moments in some areas of the AFM layer.

The phenomenon of the training effect was also investigated with the VSM. This shows that the training effect of the exchange bias can be observed primarily at lower temperatures and approaches a limit after only a few cycles. This observation is confirmed in the measured values for the coercive field. In addition, the coercive field decreases with increasing temperature. On the other hand, there is no tendency in the data for the magnetization at the exchange bias field. It should be noted that due to the high variability of the measured values, a reliable statement about the behavior of the training effect is difficult. The inaccuracies can be explained by the high signal-to-noise ratio of the VSM and the subsequent background correction.

To observe the ZFC and FC magnetization as a function of temperature, a SQUID was used. Sample D was used to analyze the influence of the external magnetic field on the trend of the curves. The split between ZFC and FC is greatest at low fields and nearly absent at higher fields. One reason for this could be that the external magnetic field is already so great that, regardless of the temperature, the moments are always aligned. Further, in the curves a decrease in the manifestation of the blocking temperature at 315 K with increasing external magnetic field can be observed, which can be attributed to the achievement of the saturation magnetization at high fields. Finally, the dependence of the layer thickness of the antiferromagnet on the behavior of the ZFC and FC curves was

investigated. This shows that the blocking temperature increases with increasing layer thickness. In sample A, a drop in the moment at 100K is identifiable, which could point to the VERWEY transition and does not occur at higher layer thicknesses.

Also, hysteresis at 5 K and 300 K were measured using the SQUID to determine the difference between ZFC and FC (sample D) as well as the dependence of the layer thickness of the antiferromagnet (samples A-D) to investigate. The exchange bias shows much higher values at 5 K than at room temperature. In addition, the values after the ZFC process are greater than after the FC, which is not expected. The saturation magnetization is clearly below the literature value, which could be justified by the antiferromagnetic coupling to antiphase boundaries in the magnetite. When investigating the layer thickness dependency, significantly larger values in the saturation magnetization are also shown, this can be attributed to the correction of the background. Depending on the layer thickness of the antiferromagnet, the exchange bias shows a maximum for sample B, which agrees with observations from the literature.

Finally, the hysteresis of the two measuring methods VSM and SQUID were compared at room temperature. Especially at high magnetic fields, there are significant differences in the hysteresis, that may occur by inaccuracies of the VSM (signal noise, background correction). The coercive fields provide, in terms of measurement accuracy, good matches.

For further investigation it is interesting to determine the influence of the external magnetic field during the FC on the exchange bias. Furthermore, it is necessary to gain further knowledge regarding the temperature dependence of the substrates in order to optimize the associated correction of the background. In addition, a reverse order of the layers CoO/Fe_3O_4 could be compared to the exchange bias and ZFC/FC measurements. Further investigations with regard to strain and surface roughness can be carried out by means of X-ray diffraction to combine these insights with the magnetic properties.

Literaturverzeichnis

- W. H. Meiklejohn and C. P. Bean. New Magnetic Anisotropy. *Physical Review*, 102(5):1413–1414, 1956.
- [2] W. H. Meiklejohn and C. P. Bean. New Magnetic Anisotropy. *Physical Review*, 105(3):904–913, 1957.
- [3] J. Nogués and I. K. Schuller. Exchange bias. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1998.
- [4] Y. Z. Chen, J. R. Sun, Y. N. Han, X. Y. Xie, J. Shen, C. B. Rong, S. L. He, and B. G. Shen. Microstructure and magnetic properties of strained Fe₃O₄ films. *Journal* of Applied Physics, 103(7), 2008.
- [5] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, and F. Petroff. Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001) Cr Magnetic Superlattices. *Physical Review Letters*, 61(21):2472–2475, 1988.
- [6] B. Dieny, V. S. Speriosu, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, D. R. Wilhoit, and D. Mauri. Giant magnetoresistance in soft ferromagnetic multilayers. *Physical Review B*, 43(1):1297–1300, 1991.
- Shiming Zhou, Li Sun, and Jun Du. Exchange Bias Material: FeMn, pages 253–281.
 Springer Netherlands, Dordrecht, 2016.
- [8] J. C. S. Kools. Exchange-Biased Spin-Valves for Magnetic Storage. *IEEE Transac*tions on Magnetics, 32(4), 1996.
- [9] W. Demtröder. *Experimentalphysik 3*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010.
- [10] R. F. Pierret. Advanced Semiconductor Fundamentals. Pearson Education, 2002.
- [11] R. Gross and A. Marx. *Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag, 2012.
- [12] J.C. Vickerman and I.S. Gilmore. Surface Analysis The Principal Techniques. Wiley, 2009.
- [13] K. Oura, V.G. Lifshits, A.A. Saranin, A.V. Zotov, and M. Katayama. Surface Science - An Introduction. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2003.
- [14] W. Demtröder. *Experimentalphysik 2*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013.
- [15] S. Hunklinger. *Festkörperphysik*. De Gruyter Studium. De Gruyter, 2014.
- [16] T. Kuschel. Magnetic anisotropy of transition metal based thin films investigated by magnetooptic Kerr effect. PhD thesis, Universität Osnabrück, 2011.
- [17] D. Ginacoli. *Physik.* Pearson Studium, 2010.
- [18] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg, 2006.

- [19] H. Kuchling. Taschenbuch der Physik. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2011.
- [20] H. Shi and X. He. Large-scale synthesis and magnetic properties of cubic CoO nanoparticles. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 73(5):646–650, 2012.
- [21] C. Gatel, E. Snoeck, V. Serin, and A.R. Fert. Epitaxial growth and magnetic exchange anisotropy in Fe₃O₄/NiO bilayers grown on MgO(001) and Al₂O₃(0001). The European Physical Journal B, 2005.
- [22] K. O'Grady, L. E. Fernandez-Outon, and G. Vallejo-Fernandez. A new paradigm for exchange bias in polycrystalline thin films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322:883–899, 2010.
- [23] L. E. Fernández-Outón, K. O'Grady, and M. J. Carey. Thermal phenomena in IrMn exchange biased systems. *Journal of Applied Physics*, 95(11):6852–6854, 2004.
- [24] L. Del Bianco, D. Fiorani, A. M. Testa, E. Bonetti, and L. Signorini. Field-cooling dependence of exchange bias in a granular system of Fe nanoparticles embedded in an Fe oxide matrix. *Physical Review B*, 70(5), 2004.
- [25] D. Schafer, J. Geshev, S. Nicolodi, L. G. Pereira, J. E. Schmidt, and P. L. Grande. Controlled rotation of the exchange-bias direction in IrMn/Cu/Co via ion irradiation. Applied Physics Letters, 93(4), 2008.
- [26] J. Geshev, L. G. Pereira, and J. E. Schmidt. Rotatable anisotropy and coercivity in exchange-bias bilayers. *Physical Review B*, 66(13), 2002.
- [27] E. Fertman, S. Dolya, V. Desnenko, L. A. Pozhar, M. Kajňaková, and A. Feher. Exchange bias in phase-segregated Nd_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ as a function of temperature and cooling magnetic fields. *Journal of Applied Physics*, 115(20), 2014.
- [28] A. C. Gandhi, J. P., and S. Y. Wu. Dense inter-particle interaction mediated spontaneous exchange bias in NiO nanoparticles. *RSC Advances*, 6, 2015.
- [29] N. D. Müglich. Exchange-Bias-Dünnschichtsysteme Charakterisierung, Modellierung und Anwendung. PhD thesis, Universität Kassel, 2016.
- [30] L. Néel. Étude théorique du couplage ferro-antiferromagnétique dans les couches minces. Annales de Physique, 14(2):61–80, 1967.
- [31] K. Zhang, Z. Zhao, and H. Fujiwara. Training effect in ferro (F)/antiferromagnetic (AF) exchange coupled systems: Dependence on AF thickness. *Journal of Applied Physics*, 91(10), 2002.
- [32] C. Binek. Training of the exchange-bias effect: A simple analytic approach. *Physical Review B*, 70, 2004.
- [33] C. Binek, X. He, and S. Polisetty. Temperature dependence of the training effect in a Co/CoO exchange-bias layer. *Physical Review B*, 72(5), 2005.
- [34] A. Harres and J. Geshev. Athermal training due to exchange and dipolar coupling within a granular model for exchange bias. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23, 2011.
- [35] A. Hoffmann. Symmetry Driven Irreversibilities at Ferromagnetic-Antiferromagnetic

Interfaces. Physical Review Letters, 93(9), 2004.

- [36] J. Clarke. SQUIDs. Scientific American, 271(2):46–53, 1994.
- [37] R. Huebener. Leiter, Halbleiter, Supraleiter Eine kompakte Einführung in die Geschichte, Entwicklung und Theorie der Festkörperphysik. Springer Spektrum, 2017.
- [38] R. Doll and M. Näbauer. Experimental Proof of Magnetic Flux Quantization in a Superconducting Ring. *Physical Review Letters*, 7(2):51–52, 1961.
- [39] Jr. B. S. Deaver and W. M. Fairbank. Experimental Evidence for Quantized Flux in Superconducting Cylinders. *Physical Review Letters*, 7(2):43–46, 1961.
- [40] Universität Kiel. Vibrating Sample Magnetometry. Basic Laboratory Materials Science and Engineering, 2015.
- [41] A. E. Bocquet, T. Mizokawa, T. Saitoh, H. Namatame, and A. Fujimori. Electronic structure of 3d-transition-metal compounds by analysis of the 2p core-level photoemission spectra. *Physical Review B*, 46(7), 1992.
- [42] F. Bertram. Röntgenreflektometrie an ultradünnen Schichten. Bachelorarbeit, Universität Osnabrück, 2007.
- [43] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, and C. Genzel. Moderne Röntgenbeugung - Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker. Vieweg +Teubner | GWV Fachverlage GmbH, 2009.
- [44] O. Kuschel, R. Buß, W. Spieß, T. Schemme, J. Wöllermann, K. Balinski, A. T. N'Diaye, T. Kuschel, J. Wollschläger, and K. Küpper. From Fe₃O₄/NiO bilayers to NiFe₂O₄-like thin films through Ni interdiffusion. *Physical Review B*, 94(9), 2016.
- [45] F. Parmigiania and L. Sangaletti. Fine structures in the X-ray photoemission spectra of MnO, FeO, CoO, and NiO single crystals. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 98–99:287–302, 1999.
- [46] F. Bertram. The structure of ultrathin iron oxide films studied by x-ray diffraction. PhD thesis, Universität Osnabrück, 2012.
- [47] E. R. Jette and F. Foote. An X-Ray Study of the Wüstite (FeO) Solid Solutions. The Journal of Chemical Physics, 1(1), 1933.
- [48] R.M. Cornell and U. Schwertmann. The Iron Oxides. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.
- [49] M. Ziese, R. Höhne, H.C. Semmelhack, H. Reckentin, N.H. Hong, and P. Esquinazi. Mechanism of grain-boundary magnetoresistance in Fe₃O₄ films. *The European Physical Journal B*, 28:415–422, 2002.
- [50] M. Ohkawa, M. Miyahara, E. Ohta, and K. Hoshino. Silicon-substituted magnetite and accompanying iron oxides and hydroxides from the Kumano mine, Yamaguchi Prefecture, Japan: Reexamination of the so-called maghemite ($\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$). Journal of Mineralogical and Petrological Sciences, 102:182–193, 2007.
- [51] J. Thien. Bildung und Charakterisierung von Cobaltferritschichten durch Interdiffusion von Cobaltoxid- und Magnetitschichten. *Masterarbeit, Universität Osnabrück*,

2017.

- [52] T. J. Chuang, C. R. Brundle, and D. W. Rice. Interpretation of the x-ray photoemission spectra of cobalt oxides and cobalt oxide surfaces. *Surface Science*, 59(2):413– 429, 1976.
- [53] 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.
- [54] http://henke.lbl.gov/tmp/xray5458.dat. Zugriff am: 24.08.18.
- [55] G. C. Allen, M. T. Curtis, A. J. Hooper, and P. M. Tucker. X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Iron-Oxygen Systems. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 14:1525–1530, 1974.
- [56] T. Yamashita and P. Hayes. Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions in oxide materials. Applied Surface Science, 254(8):2441–2449, 2008.
- [57] J. Korecki, B. Handke, N. Spiridis, T. Ślęzak, I. Flis-Kabulska, and J. Haber. Size effects in epitaxial films of magnetite. *Thin Solid Films*, 412:14–23, 2002.
- [58] S. A. Chambers and S. A. Joyce. Surface termination, composition and reconstruction of Fe₃O₄(001) and γ – Fe₂O₃(001). Surface Science, 420:111–122, 1999.
- [59] M. Cao, Y. Ma, X. Wang, C. Ma, W. Zhou, X. Wang, W. Tan, and J. Du. Point defects and magnetic properties of neutron irradiated MgO single crystal. *AIP Advances*, 7(5), 2017.
- [60] C. A. Kleint, M. K. Krause, R. Höhne, T. Walter, H. C. Semmelhack, M. Lorenz, and P. Esquinazi. Exchange anisotropy in epitaxial Fe₃O₄/CoO and Fe₃O₄/Co_xFe_{3-x}O₄ bilayers grown by pulsed laser deposition. *Journal of Applied Physics*, 84(9), 1998.
- [61] P. J. van der Zaag and A. R. Ball and L. F. Feiner and R. M. Wolf and P. A. A. van der Heijden. Exchange biasing in MBE grown Fe₃O₄/CoO bilayers: The antiferromagnetic layer thickness dependence. *Journal of Applied Physics*, 79(8), 1996.
- [62] T. Ambrose and C. L. Chien. Dependence of exchange coupling on antiferromagnetic layer thickness in NiFe/CoO bilayers. *Journal of Applied Physics*, 83(11), 1998.
- [63] J.M. Guzmán, N.Álvarez, H.R.Salva, M.Vásquez Mansilla, J.Gómez, and A.Butera. Abnormal temperature dependence of the coercive field in FePt thin films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 347:61 – 67, 2013.
- [64] X. H. Liu, W. Liu, Z. D. Zhang, and C. F. Chang. Mediating exchange bias by Verwey transition in CoO/Fe₃O₄ thin film. *Journal of Applied Physics*, 123(8), 2018.
- [65] T. Ambrose, R. L. Sommer, and C. L. Chien. Angular dependence of exchange coupling in ferromagnet/antiferromagnet bilayers. *Physical Review B*, 56(1), 1997.
- [66] R. Jungblut, R. Coehoorn, M. T. Johnson, J. aan de Stegge, and A. Reinders. Orientational dependence of the exchange biasing in molecular-beam-epitaxy-grown Ni₈₀Fe₂₀/Fe₅₀Mn₅₀ bilayers (invited). Journal of Applied Physics, 75(10), 1994.

- [67] H. Fujiwara, K. Nishioka, C. Hou, M. R. Parker, S. Gangopadhyay, and R. Metzger. Temperature dependence of the pinning field and coercivity of NiFe layers coupled with an antiferromagnetic FeMn layer. *Journal of Applied Physics*, 79(8), 1996.
- [68] X. Liu, H. Lu, M. He, K. Jin, and G. Yang. Exchange bias in room-temperature epitaxial Fe₃O₄ film. *Solid State Communications*, 188:23–26, 2014.
- [69] W. Wu, X. H. Xiao, S. F. Zhang, T. C. Peng, J. Zhou, F. Ren, and C. Z. Jiang. Synthesis and Magnetic Properties of Maghemite (γ – Fe₂O₃) Short-Nanotubes. Nanoscale Research Letters, 5:1474–1479, 2010.
- [70] H. Khurshid, W. Li, S. Chandra, M.-H. Phan, G. C. Hadjipanayis, P. M., and H. Srikanth. Mechanism and controlled growth of shape and size variant core/shell FeO/Fe3O4 nanoparticles. *Nanoscale*, 5(17), 2013.
- [71] D. Kumar and D. Kaur. Antiferromagnetic thickness dependence of blocking temperature in SFMO/SFWO multilayer. *Materials Chemistry and Physics*, 129, 2011.
- [72] X. Y. Lang, W. T. Zheng, and Q. Jiang. Dependence of the blocking temperature in exchange biased ferromagnetic/antiferromagnetic bilayers on the thickness of the antiferromagnetic layer. *Nanotechnology*, 18, 2007.
- [73] E. J. W. Verwey. Electronic Conduction of Magnetite (Fe₃O₄) and its Transition Point at Low Temperatures. *Nature*, 144:327–328, 1939.
- [74] D. T. Margulies, F. T. Parker, M. L. Rudee, F. E. Spada, J. N. Chapman, P. R. Aitchison, and A. E. Berkowitz. Origin of the Anomalous Magnetic Behavior in Single Crystal Fe₃O₄ Films. *Physical Review Letters*, 79(25), 1997.
- [75] Z. Zhang and S. Satpathy. Electron states, magnetism, and the Verwey transition in magnetite. *Physical Review B*, 44(24), 1991.
- [76] M. Venkatesan, S. Nawka, S. C. Pillai, and J. M. D. Coey. Enhanced magnetoresistance in nanocrystalline magnetite. *Journal of Applied Physics*, 93(10), 2003.
- [77] Z. Y. Liu and S. Adenwalla. Variation of domain formation in a 15 nm NiFe layer exchange coupled with NiO layers of different thicknesses. *Applied Physics Letters*, 82(13), 2003.
- [78] H. Y. Li, L. Y. Chen, and S. M. Zhou. Thermal stability of exchange coupling in permalloy/FeMn bilayers and its dependence on the antiferromagnetic layer thickness. *Journal of Applied Physics*, 91(4), 2002.
- [79] J. Wang, A. Scholl, H. Zheng, S. B. Ogale, D. Viehland, D. G. Schlom, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, L. Mohaddes, J. B. Neaton, U. V. Waghmare, T. Zhao, and R. Ramesh. Response to Comment on "Epitaxial BiFeO₃ Multiferroic Thin Film Heterostructures". *Science*, 307, 2005.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Raumgitter mit Einheitszelle, Basisvektoren und Translationsvektor	4
2.2	Beispiele für drei verschiedene Netzebenen im kubischen Gitter.	5
2.3	Schematische Darstellung der magnetischen Momente von ferro-, ferri- und	
	antiferromagnetischen Materialien.	8
2.4	Exemplarischer Verlauf einer Hysteresekurve.	11
2.5	Schematische Veranschaulichung der WEISSschen Bezirke.	13
2.6	Schematische Darstellung für die Bildung von ferromagnetischen Domänen.	13
2.7	Schematische Skizze von BLOCH- und NÉEL-Wand.	15
2.8	Exchange Bias-Effekt an beispielhafter Hysterese anhand magnetischer Mo-	
	mente von FM und AFM.	16
2.9	Exemplarischer Verlauf einer ZFC- und FC-Kurve eines a) AFM/FM-Schicht-	
	systems und b) eines AFM-Schichtystems.	17
2.10	Schematische Darstellung zur Initialisierung des Exchange Bias Effektes.	18
2.11	Schematische Zeichnung für das Messprinzip des SQUID.	19
2.12	Schematische Zeichnung für das Messprinzip des VSM.	22
2.13	Schematische Zeichnung zur Veranschaulichung der auftretenden Energien	
	bei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie.	23
2.14	Schematische Zeichnung zur Veranschaulichung der Konstruktion einer EWALD)-
	Kugel bei der Beugung von niederenergetischen Elektronen.	25
2.15	Schematische Skizze des XRR-Prinzips mit Strahlenkonstruktion.	26
2.16	Beispielhafter Verlauf einer XRR-Kurve für ein Einschichtsystem.	27
3.1	Einheitszelle von Magnesiumoxid.	29
3.2	Einheitszelle von Cobaltoxid	30
3.3	Einheitszelle von Magnetit.	31
4.1	Schematischer Aufbau der verwendeten UHV-Anlage	34
4.2	Schematischer Aufbau der verwendeten XPS-Messanlage	35
4.3	Schematischer Aufbau der verwendeten LEED-Messanlage	36
4.4	Schematischer Aufbau der verwendeten XRR-Messanlage	37
4.5	Schematischer Aufbau der verwendeten SQUID-Messanlage	38
4.6	Schematischer Aufbau der verwendeten VSM-Messanlage	39
4.7	Korrektur von Hysteresen mit linearem Untergrund	40
5.1	Exemplarisches LEED-Bild und XP-Spektrum eines gereinigten $MgO(001)$ -	
	Substrates	42
5.2	Exemplarisches XP-Spektrum einer hergestellten CoO-Schicht mit $d_{\text{CoO}} =$	
	7.5 nm	43
5.3	$\operatorname{Co2p-Spektren}$ der hergestellten CoO-Schichten	43
5.4	LEED-Bilder der hergestellten CoO-Schichten auf $MgO(001)$ bei 170 eV.	44

5.5	Exemplarische Rekonstruktion des Reflexprofils eines LEED-Reflexes und	
	Darstellung der Halbwertsbreiten gegenüber der Schichtdicke.	44
5.6	XRR-Messungen der hergestellten CoO-Schichten mit Fitfunktionen	45
5.7	$Co 2 p$ -Spektren der hergestellten Fe_3O_4/CoO -Schichten.	47
5.8	Exemplarisches XP-Spektrum einer hergestellten Fe_3O_4/CoO -Schicht	48
5.9	$Fe 2 p$ -Spektren der hergestellten Fe_3O_4/CoO -Doppelschichten sowie Refe-	
	renzspektren für verschiedene Eisenoxidverbindungen.	48
5.10	LEED-Bilder der hergestellten Fe_3O_4/CoO -Schichten auf MgO(001) bei	
	$E = 170 \mathrm{eV}$ für CoO und $E = 152 \mathrm{eV}$ für Fe ₃ O ₄ .	49
5.11	Darstellung der Halbwertsbreiten für CoO- und Fe ₃ O ₄ -Schichten für die	
	verschiedenen Doppelschichtsysteme.	50
5.12	XRR-Messungen der hergestellten Fe_3O_4 /CoO-Schichten mit Fitfunktionen.	50
5.13	Exemplarische VSM-Hysteresen der Probe A bei 80 K und 300 K, zur Ver-	
	anschaulichung von $H_{\rm EB}$	51
5.14	Exchange Bias in Abhängigkeit der Temperatur für verschiedene Schicht-	
	dicken und magnetisch leichte, bzw. schwere Richtung.	52
5.15	Koerzitivfeld in Abhängigkeit der Temperatur für verschiedene Schichtdi-	
	cken und magnetisch leichte bzw. schwere Richtung	54
5.16	Trainingseffekt für magnetisch leichte und schwere Richtung der Probe A	
	für verschiedene Temperaturen.	56
5.17	Trainingseffekt für Proben A und D im Vergleich für verschiedene Tempe-	
	raturen in magnetisch leichter Richtung.	58
5.18	ZFC- und FC-Kurven von CoO-Schichten bei 50 mT.	60
5.19	ZFC- und FC-Kurven der Probe D bei verschiedenen äußeren Magnetfeldern.	61
5.20	ZFC- und FC-Kurven der Probe A mit $d_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 32.3 \text{ nm}$ und $d_{\text{CoO}} = 1.2 \text{ nm}$	
	bei $50 \mathrm{mT}$.	63
5.21	ZFC- und FC-Kurven der Probe B bei 50 mT	64
5.22	ZFC- und FC-Kurven der Probe C bei 50 mT	65
5.23	SQUID-Hysteresen nach ZFC und FC bei 2 T für 5 K, 300 K und 350 K der	
	Probe D	66
5.24	SQUID-Hysteresen nach FC bei 2 T für 5 K und 300 K aller Fe_3O_4/CoO -	
	Proben.	67
5.25	Ubersicht von $H_{\rm EB}, H_{\rm C}$ und $M(H_{\rm EB})$ für verschiedene Proben, ermittelt	
	aus den SQUID-Messungen.	68
5.26	Vergleich zweier Hysteresen aufgenommen mit VSM und SQUID bei 300 K,	
	nach FC mit 2 T	69

Tabellenverzeichnis

2.1	Konvention zur Notation von MILLER-Indizes.	5
5.1	XRR-Fit parameter der hergestellten CoO-Schichten auf ${\rm MgO}(001)$ für eine	
	Energie von $8048 \mathrm{eV}$.	46
5.2	Probenbezeichnung mit Angabe der Schichtdicken von CoO und Fe_3O_4	46
5.3	XRR-Fitparameter der hergestellten Fe_3O_4/CoO -Schichten auf MgO(001)	
	für eine Energie von 8048 eV.	51

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen Menschen danken, die es mir ermöglicht haben, diese Arbeit zu verfassen.

Zunächst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Joachim Wollschläger für die Ermöglichung dieser Arbeit und die interessante Aufgabenstellung bedanken. Er hat sich stets die Zeit genommen, meine Fragen ausgiebig zu beantworten. Seine lockere Art hat sehr dazu beigetragen, sich in der Arbeitsgruppe immer wohl zu fühlen. Außerdem möchte ich an dieser Stelle Herrn Dr. Karsten Küpper dafür danken, dass er die Position des Zweitprüfers übernommen hat.

Ein besonderer Dank gilt meinem Betreuer Jari Rodewald für die ausgezeichnete Betreuung dieser Arbeit sowohl im Labor als auch am Schreibtisch. Außerdem möchte ich mich für das aufmerksame Korrekturlesen dieser Arbeit bedanken. Insbesondere in der Endphase meiner Arbeit war sein Engagement herausragend. Ihm lag stets das Gelingen der Arbeit am Herzen und stellte sich unentwegt meinen Fragen.

Außerdem danke ich der gesamten Arbeitsgruppe "Dünne Schichten und Grenzflächen" für die hervorragende Atmosphäre und vielen netten Gespräche während der Arbeit. Insbesondere gilt mein Dank Jannis Thien für die vielen inhaltlichen Fragen und die Hilfe im Labor sowie Jascha Bahlmann, der bei der Erstellung meiner Grafiken mit TikZ immer ein offenes Ohr für mich hatte.

Ein ganz großer Dank gilt meinen Eltern für die uneingeschränkte Unterstützung in allen Lebenslagen. Ohne deren Rückhalt wäre mir das Studium in der Form nicht möglich gewesen.

Ich versichere, dass ich die eingereichte Master-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.

Osnabrück, 8. Oktober 2018

Kevin Ruwisch