Magnetische Grenzflächeneffekte in Doppellagen aus V_2O_3 und den ferromagnetisch geordneten Übergangsmetallen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten der
Georg-August-Universität zu Göttingen

Vorgelegt von

Björn Sass

aus Wilhelmshaven

Göttingen 2004

D7
Referent: Prof. Dr. W. Felsch
Korreferent: PD Dr. Ch. Jooss
Tag der mündlichen Prüfung:

Lebensgefahr! 100.000 Ω

(Autor unbekannt)

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **7**

2 Physikalische Grundlagen **9**
2.1 Exchange Bias 9
2.1.1 Exchange Bias an unkompensierten Oberflächen 10
2.1.2 Exchange Bias an kompensierten Oberflächen 12
2.1.3 Anisotropie durch Oberflächenrauhigkeit 13
2.1.4 Anisotropie durch atomare Stufenkanten 14
2.2 Metall-Isolator Übergang in V_2O_3 14
2.2.1 Elektronische und magnetische Eigenschaften von massivem V_2O_3 16

3 Experimentelle Methoden **19**
3.1 Probenpräparation 19
3.2 Widerstandsmessung 20
3.3 Röntgenbeugung 21
3.4 Oberflächenanalyse 22
3.4.1 Rastersondenmikroskopie 22
3.4.2 Photoelektronenspektroskopie 23
3.5 Magnetometrie 24
3.5.1 Magnetooptischer Kerreffekt 24
3.5.2 SQUID 24
3.6 Röntgenabsorptionsspektroskopie 25
3.6.1 XAS 27
3.6.2 XMCD 30

4 Ergebnisse und Diskussion **35**
4.1 V_2O_3-Einzelschichten 35
4.1.1 Metall-Isolator Übergang in V_2O_3-Schichten 35
4.1.2 Struktur der V_2O_3-Schichten 37
4.1.3 Oberflächentopographie der V_2O_3-Schichten 39

4.1.4 Metall-Isolator Übergang an der Oberfläche von V_2O_3-Schichten 43
4.2 V_2O_3/(Fe,Co,Ni)-Doppellagen 48
4.2.1 Kristallstruktur der Doppellagen 50
4.2.2 Magnetische Anisotropie oberhalb T_{MI} 50
4.2.3 Exchange Bias in V_2O_3/(Fe,Co,Ni)-Doppellagen 58
4.2.4 Magnetische Anisotropie unterhalb T_{MI} 64
4.2.5 XMCD an einzelnen Monolagen von Fe und Co auf V_2O_3 67

5 Zusammenfassung und Ausblick 79
5.1 V_2O_3-Einzelschichten 79
5.2 V_2O_3/(Fe,Co,Ni)-Doppellagen 80
5.3 Ausblick 81

Kapitel 1

Einleitung

Magnetische Mehrfachschichtsysteme sind heutzutage weit verbreitet. Unter anderem durch die Entdeckung des Riesenmagnetowiderstandseffektes (GMR) von Grünberg [1] und Fert [2] im Jahre 1986 finden magnetische Schichtsysteme nicht nur in der Speichertechnologie, sondern auch in der Sensorik ein breites Anwendungsgebiet. Von großem Interesse sind Kombinationen von metallischen und oxidischen Systemen im Hinblick auf Spin-Tunnel-Strukturen [3]. Ein besonderes Augenmerk muss dabei auf die jeweiligen Grenzflächen der Schichten gelegt werden, da diese bei zunehmender Reduktion der Schichtdicke (bis auf wenige nm) im Vergleich zu Volumenbeiträgen dominierend werden können. Verkompliziert wird das Verständnis durch das komplexe Zusammenspiel von Hybridisierung an der Grenzfläche, mechanischen Spannungen, aber auch magnetokristallinen und magnetostatischen Beiträgen der Einzellagen und Kopplungsphänomenen zwischen diesen. Die in solchen Schichtstrukturen eingesetzten Oxide zeigen eine atemberaubende Vielfalt an elektronischen und magnetischen Eigenschaften. Die größte Zahl der einfachen Metalloxide M_xO_y zeigt um Raumtemperatur ein isolierendes, diamagnetisches Verhalten. Eine häufig untersuchte Ausnahme bilden dabei einige der Übergangsmetalloxide, so wie die Ferro- bzw. Ferrimagneten CrO_2 und Fe_3O_4, aber auch antiferromagnetisch geordnete Oxide wie Cr_2O_3, NiO und CoO. Besonders interessant unter diesen Übergangsmetalloxiden ist das System Vanadium-Sauerstoff, da es ein reichhaltiges Phasendiagramm besitzt mit metallischen, isolierenden, diamagnetischen und antiferromagnetisch geordneten Eigenschaften bei unterschiedlichen Zusammensetzungen. Eine herausragende Stellung unter diesen Vanadiumoxiden hat das Vanadiumsesquioxid V_2O_3 inne, da es einen spektakulären Metall-Isolator Übergang bei $T_{MI} = 170$ K, verbunden mit antiferromagnetischer Ordnung, zeigt.
Im Rahmen dieser Arbeit wurden die zahlreichen elektronischen und magnetischen Effekte an der Grenzfläche zwischen dem Antiferromagneten V_2O_3

und den Ferromagneten Eisen, Kobalt und Nickel bei Schichtdicken von wenigen Nanometern eingehend untersucht und auch erklärt.

Kapitel 2

Physikalische Grundlagen

Zuerst soll an dieser Stelle auf die Grundlagen der in dieser Arbeit untersuchten Austauschanisotropieverschiebung oder auch Exchange Bias eingegangen werden. Zudem werden die theoretischen Modelle erläutert, die eine Erklärung dieses Effektes in neuerer Zeit weiter vorangebracht haben. In Abschnitt 2.2 soll dann der in dieser Arbeit eingesetzte Antiferromagnet V_2O_3 genauer beschrieben werden. Eine Austauschkopplung in Doppellagensystemen mit diesem Oxid ist bisher noch nicht untersucht worden.

2.1 Exchange Bias

Seit den Beobachtungen von Meiklejohn und Bean aus dem Jahr 1956 an einem System aus Kobalt-Nanopartikeln mit einer Kobaltoxid-Hülle ist bekannt, dass es durch den Kontakt eines Antiferromagneten mit einem Ferromagneten zu einer Verschiebung der Hysterese des Ferromagneten entlang der Feldachse kommen kann (Abblidung 2.1). Dieser Effekt wurde als Austauschanisotropieverschiebung oder auch Exchange Bias bezeichnet, wobei das Austauschverschiebungsfeld definiert ist als Mittelpunkt der Hysterese

$$H_{EB} = \frac{H_{c,1} + H_{c,2}}{2}. \tag{2.1}$$

Es handelt sich hierbei um einen Effekt, der empfindlich von der Spinstruktur an der Grenzfläche beeinflusst wird. So ist zum Beispiel heute bekannt, dass es bei Oberflächen mit einer kompensierten bzw. unkompensierten Spinstruktur im Antiferromagneten zu unterschiedlichen Kopplungen des Ferromagneten kommen kann. In den folgenden Jahren wurde der Effekt experimentell in vielen anderen Systemen aus Antiferromagnet und Ferromagnet nachgewiesen. Einen umfassenden Überblick bieten die Artikel von Berkowitz [5] und

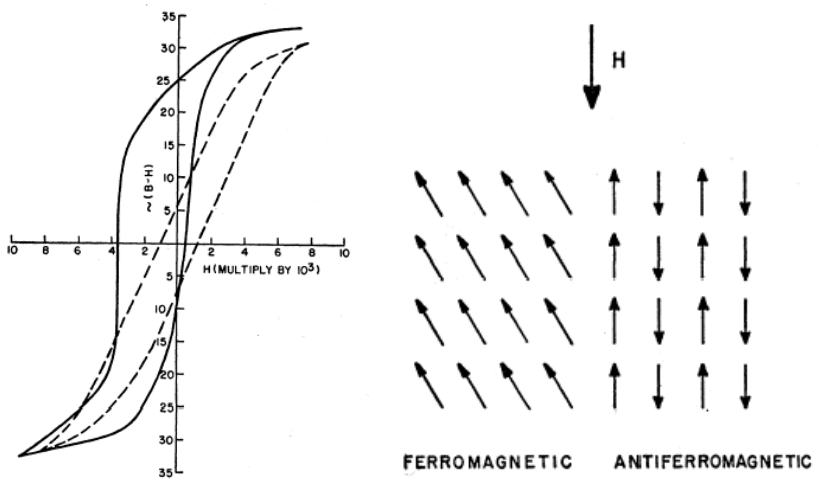

Abbildung 2.1: Links: Hystereseschleife von oxidummantelten Kobalt-Nanopartikeln bei 77 K. Die gestrichelte Kurve zeigt eine Hystereseschleife, wenn die Probe ohne äußeres Feld abgekühlt wird; die durchgezogene ist aufgenommen worden, nachdem die Probe in einem Magnetfeld (größer als das Sättigungsfeld) abgekühlt wurde. Rechts: Schematisches Bild einer Grenzfläche von Ferromagnet und Antiferromagnet bei einem kleinen angelegten Magnetfeld [4].

Nogués [6].
Zudem wurde immer wieder versucht, die Austauschanisotropie theoretisch zu beschreiben, was jedoch bis heute nicht in allen Einzelheiten gelungen ist.

2.1.1 Exchange Bias an unkompensierten Oberflächen

Ein einfaches Modell (Abbildung 2.1) für die Austauschanisotropie wurde von Meiklejohn bereits 1957 aufgestellt [4]. Dabei wird davon ausgegangen, dass der Antiferromagnet und der Ferromagnet jeweils uniaxiale magnetische Anisotropien besitzen, die parallel zueinander angeordnet sind. Die Anisotropie des Antiferromagneten soll dabei größer sein, als die Austauschanisotropie zwischen Ferromagnet und Antiferromagnet. An der Grenzfläche des Antiferromagneten zum Ferromagneten muss in der Ebene eine Spinrichtung bevorzugt vertreten sein. Im Idealfall handelt es sich um eine mangetisch vollständig unkompensierte Oberfläche. Der Winkel zwischen der Magnetisierung des Ferromagneten und dem von außen anliegenden Magnetfeld wird im folgenden mit φ bezeichnet. Die Austauschwechselwirkung der Spins über die Grenzfläche hinweg wird dabei als Flächenenergiedichte $J_{F/AF}$ in Einhei-

ten von erg/cm^2 angesetzt. Wird nun noch die Kristallanisotropie K_1 des Ferromagneten und die Zeeman-Energie hinzugenommen, so ergibt sich folgender Ausdruck für die freie Energiedichte:

$$E = -HM_S t_f \cos(\varphi) - J_{F/AF} \cos(\varphi) + K_1 \sin^2(\varphi) \tag{2.2}$$

Diese Energiedichte hat Extremstellen bei $\varphi = 0°$ und $180°$, die der Sättigung der ferromagnetischen Schicht entsprechen. Für $HM_s t_f + J_{AF} + 2K_1 > 0$ ist $\varphi = 0°$ die Lösung mit minimaler Energie, für $HM_s t_f - J_{AF} - 2K_1 < 0$ ist es $\varphi = 180°$. Das Verschiebungsfeld H_E ergibt sich nun durch Differenzbildung der Koerzitivfelder aus den Stabilitätsbedingungen.

$$H_{EB} = \frac{J_{F/AF}}{M_s t_f} \tag{2.3}$$

Der Austauschparameter über die Grenzfläche zwischen Antiferromagnet und Ferromagnet $J_{F/AF}$ kann in einem einfachen Heisenberg-Modell dargestellt werden.

$$H_{EB} = \frac{J_{ex} \vec{S}_i \vec{S}_j}{a^2 M_s t_f} \tag{2.4}$$

Das Austauschintergral J_{ex} ist in erster Näherung der Mittelwert aus den jeweiligen Austauschkonstanten des Ferro- und Antiferromagneten, wobei a der Gitterparameter über die Grenzfläche hinweg ist. Die Spin-Momente auf Seite des Antiferromagneten und des Ferromagneten sind mit $\vec{S}_{i,j}$ bezeichnet. Die beobachteten Verschiebungsfelder H_{EB} betragen jedoch typischerweise nur einige Prozent des von einer atomar glatten, vollständig unkompensierten Oberfläche zu erwartenden Wertes. Für FM/AFM Grenzflächen wird in diesem Zusammenhang sowohl ein direkter Austausch [7], als auch ein Superaustausch-Mechanismus diskutiert [8]. Im Folgenden sollen die Einflüsse von verdrehten oder verkanteten Spinstrukturen im Antiferromagneten bzw. von Grenzflächenrauhigkeiten auf den Exchange Bias näher betrachtet werden.

Das zuvor eingeführte einfache Modell vernachlässigt das Mitdrehen der Grenzflächen-Spins im Antiferromagneten mit dem Ferromagneten. Um dieses zu berücksichtigen wird zur Vereinfachung wird angenommen, dass der Ferromagnet keine Anisotropie zeigt ($K_1 = 0$) und kohärent mit den antiferromagnetischen Momenten an der Grenzfläche rotiert. Nun soll α_{AF} die magnetisch leichte Richtung des Antiferromagneten mit der Kopplungskonstanten σ sein und $\alpha_{AF,i}$ der verdrehte Teil an der Grenzfläche zum Ferromagneten. Es ergibt sich folgender Ausdruck für die zu minimierende freie Energiedichte:

$$E = -HM_S t_f \cos(\varphi) - J_{F/AF} \cos(\alpha_{AF,i} - \varphi) + \sigma(1 - \cos(\alpha_{AF,i} - \alpha_{AF})) \tag{2.5}$$

Die Koerzitivfelder werden durch die Bedingung bestimmt, dass der Winkel zwischen der Magnetisierung des Ferromagneten und dem Feld genau 90° beträgt, und das Verschiebungsfeld ist wiederum als Differenz daraus:

$$H_{EB} = \frac{J_{F/AF}}{M_s t_f} \frac{\cos(\varphi)}{\sqrt{1 + \frac{J_1}{2\sigma}|\sin(\alpha_{AF} - \varphi)| + \left(\frac{J_1}{2\sigma}\right)^2}} \tag{2.6}$$

Die Größe der Korrektur wird durch den Beitrag $J_1/2\sigma$ bestimmt, welcher die Form einer Domänenwandlänge pro atomarer Lage hat. Eine interssante Konsequenz dieser Betrachtung ist, dass die Dicke des Antiferromagneten eine kritische Dicke überschreiten muss, um die Bildung einer partiellen Domänenwand zu ermöglichen. Das führt zu einer Abhängigkeit des Exchange Bias von der Dicke des Antiferromagneten (siehe dazu [9] und Verweise in dieser Arbeit).

2.1.2 Exchange Bias an kompensierten Oberflächen

Entsprechend dem vorherigen Modell würde für eine vollständig kompensierte Oberfläche des Antiferromagneten kein Exchange Bias zu erwarten sein, da der Ferromagnet zu gleichen Teilen an die beiden Untergitter koppeln kann. Inspiriert durch Simulationen von Koon [10] wird angenommen, dass durch Verkantung der Spins im Antiferromagneten an der Grenzfläche auch für kompensierte Oberflächen ein kleines magnetisches Moment an der Grenzfläche induziert wird. Der Ferromagnet koppelt nun antiparallel zu dem durch die Verkantung im Antiferromagneten erzeugte Nettomoment. Seine Magnetisierung ist damit senkrecht zur leichten Achse des Antiferromagneten orientiert (Abbildung 2.2(c)). Diese Überlegung ist eng verbunden mit der Idee einer biquadratischen Kopplung [11]. Wird ein entsprechender quadratischer Beitrag mit der Kopplungskonstanten J_2 zu der freien Energie in Gleichung 2.5 hinzugefügt, so ergibt sich für das Verhalten des Exchange Bias an einer vollständig kompensierten Oberfläche der Ausdruck:

$$H_{EB} = \frac{\sigma}{2M_s t_f}\sqrt{1 - \left(\frac{\sigma}{4J_2}\right)^2} \tag{2.7}$$

Demnach kann es nur unter der Bedingung $J_2 > \sigma$ zu einem Exchange Bias kommen. Das bedeutet, dass die Grenzflächen-Kopplungsenergie größer sein muss, als die Energie zur Bildung einer verdrehten Spinstruktur bzw. einer Domänenwand im Antiferromagneten.
Von besonderer Bedeutung bei Dünnschichtstrukturen sind die Grenzflächenrauhigkeiten. Dieser Einfluss wurde von Kim untersucht [12], der, startend

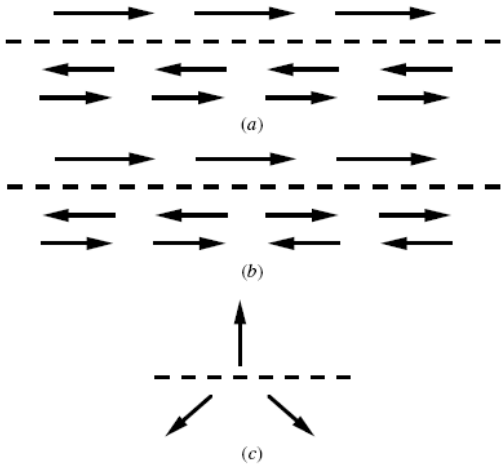

Abbildung 2.2: Schematische Spinstruktur eines Antiferromagneten aus zwei Untergittern mit einer unkompensierten Grenzfläche (a) und einer vollständig kompensierten Grenzfläche (b). In (c) ist die Verkantung der Spins an einer kompensierten Oberfläche illustriert [9].

von einer vollständig kompensierten bzw. vollständig unkompensierten Oberfläche, die Konzentration von Punkt und Liniendefekten im Antiferromagneten erhöht. Eine zentrale Aussage ist, dass ausgehend von einer vollständig unkompensierten Oberfläche bei zunehmender Zahl von Liniendefekten die Kopplung von parallel zu senkrecht dreht.

2.1.3 Anisotropie durch Oberflächenrauhigkeit

Neben der uniaxialen Kristallanisotropie und der durch den Kontakt mit einem Antiferromagneten induzierten uniaxialen Anisotropie kann auch eine Grenz- bzw. Oberflächen-Rauhigkeit zur uniaxialen Anisotropie beitragen. Wolfe [13] hat gezeigt, dass bei unter schrägem Einfall auf einem MgO-Substrat deponierten Eisenschichten sich eine rillenförmige Oberflächenstruktur ausbildet, die ihrerseits zur uniaxialen Anisotropie beiträgt. Die effektive Anisotropie in der Ebene läßt sich durch eine Energie pro Einheitsfläche in der Form

$$E_\sigma = K_\sigma \sin^2(\varphi - \varphi_0) \tag{2.8}$$

darstellen. Wie Arias und Millis [14] zeigen, sollte die Rauhigkeit quadratisch in die Anisotropiekonstante K_σ eingehen.

2.1.4 Anisotropie durch atomare Stufenkanten

An Oberflächen kommt es nicht nur zu der zuvor diskutierten Anisotropie durch eine rauhigkeitsinduzierte dipolaren Kopplung. Einen weiteren, wichtigen Beitrag liefert die Kristallanisotropie durch atomare Stufenkanten. Die magnetokristalline Anisotropie lässt sich intrinsisch aus der Spin-Bahn-Wechselwirkung ableiten und reagiert dementsprechend sehr empfindlich auf die lokale Symmetrie der Atome, welche das magnetische Moment tragen. In die Größe dieses Energiebeitrags geht sowohl die reziproke Schichtdicke $1/d$, als auch die Flächedichte der Stufen bzw. die Terrassenbreite $1/L$ ein. Die gesamte magnetokristalline Aniosotropie setzt sich dann aus dem Volumenbeitrag, einem Oberflächenbeitrag und dem hier diskutierten Beitrag von Stufenkanten zusammen:

$$E_A = E_{A,Volumen} - 2\frac{E_{Oberfläche}}{d} - 2\frac{E_{Stufen}}{dL} \tag{2.9}$$

Je nach Größe der einzelnen Beiträge können unterschiedliche Orientierungen der Magnetisierung relativ zu den Stufenkanten beobachtet werden. Am System Co auf vizinal geschnittenem Cu(1 1 13) wurde zum Beispiel gezeigt, dass die Vorzugsorientierung der Magnetisierung je nach Schichtdicke und Terrassenbreite senkrecht bzw. parallel zu den Stufenkanten liegen kann [15].

2.2 Metall-Isolator Übergang in V_2O_3

Auch ohne Berücksichtigung von Grenzflächeneffekten ist Vanadiumsesquioxid (V_2O_3) an sich schon ein interessantes, aber auch schwer zu handhabendes Material, welches aufgrund seines spektakulären Metall-Isolator Überganges viele Theoretiker und Experimentatoren über die letzten Jahrzehnte auf Trab gehalten hat. Eine sehr umfassende Zusammenstellung über Materialien, die einen Metall-Isolator Übergang zeigen, ist von Imada [16] veröffentlicht worden. Außerdem sei an dieser Stelle auf das Buch von Mott über Metall-Isolator Übergänge verwiesen [17].

Einkristallines V_2O_3 liegt bei Raumtemperatur in einer rhomboedrischen Kristallstruktur vor. Bei Abkühlung unter 170 K kommt es zu einer abrupten Umwandlung in eine monoklin verzerrte Struktur [19]. Der thermische Ausdehnungskoeffizient zeigt bei dieser Temperatur eine Anomalie: Bei Temperaturerniedrigung dehnt sich das Volumen um 1,4 % aus. Einher mit der Änderung der Kristallstruktur geht ein Übergang von paramagnetisch metallischem Verhalten hin zu einem antiferromagnetisch geordneten Isolator. Für stöchiometrisches V_2O_3 öffnet sich eine Energielücke von etwa 0,6 eV [20]. Die Anomalie des Ausdehnungskoeffizienten ermöglicht es nun, durch

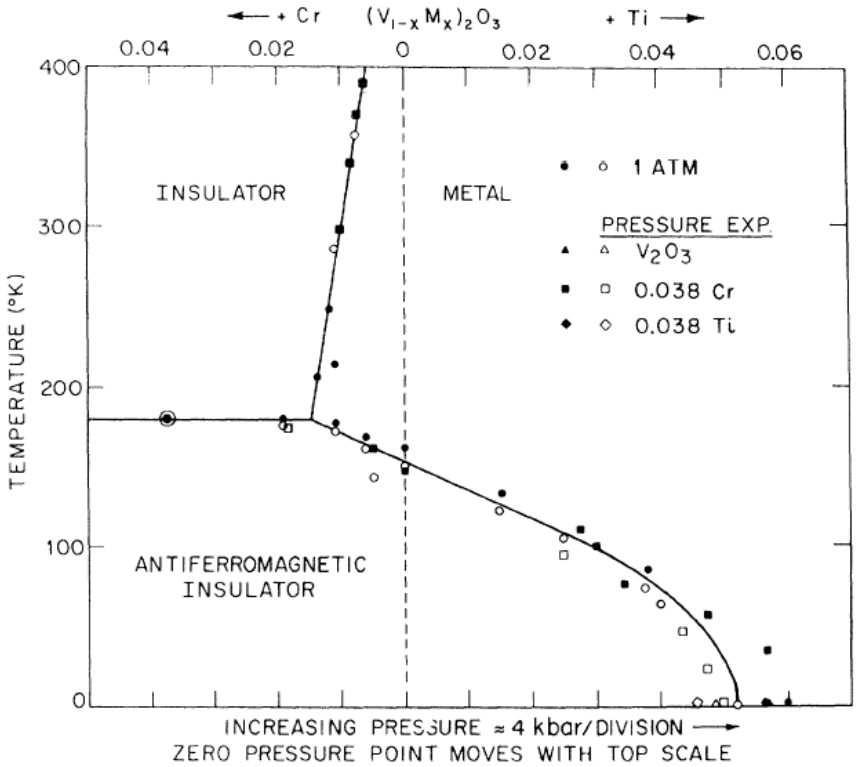

Abbildung 2.3: Phasendiagramm des Systems $(V_{2-x}M_x)O_3$ mit metallischen Substituenden (M:Cr,Ti) und Druckabhängigkeit des reinen Oxids V_2O_3 [18].

externen Druck bzw. chemischen Druck durch Legierung von Chrom oder Titan diesen Metall-Isolator Übergang zu verschieben. Ein weitläufig bekanntes Phasendiagramm des Systems V_2O_3 wurde von McWhan bestimmt und ist in Abbildung 2.3 gezeigt [18]. Zu erwähnen sind dabei die paramagnetisch metallische (PM) und die paramagnetisch isolierende Phase (PI) bei hohen Temperaturen und die antiferromagnetisch geordnete isolierende Phase (AFI) bei tiefen Temperaturen. Die jeweiligen Phasenübergänge sind von 1. Ordnung.

2.2.1 Elektronische und magnetische Eigenschaften von massivem V_2O_3

Der Metall-Isolator Übergang in V_2O_3 wurde lange Zeit als Paradebeispiel für einen Mott-Hubbard Übergang gehandelt. Die entscheidenden Größen im Mott-Hubbard Modell sind die Bandbreite W der für die Transporteigenschaften relevanten Elektronenzustände (hier das 3d-Band) und die intraatomare Coulombwechselwirkung dieser Elektronen U (auch Hubbard U genannt). In einem einfachen Bild reguliert der V-V-Abstand im V_2O_3 den Überlapp der 3d-Zustände und damit die Gewichtung zwischen U und W. Ist U größer als W handelt es sich um einen Isolator, ist U hingegen kleiner als W handelt es sich um ein Metall.
Anfänglich wurde auch theoretisch versucht, den Übergang in einem Mott-Hubbard Modell mit nur einem Band zu beschreiben. Dazu musste zunächst angenommen werden, dass eines der beiden Elektronen am Vanadium (formale Valenz V-3d^2) an einer Heitler-London-artigen Bindung mit einem benachbarten Vanadium Atom beteiligt ist und somit für die magnetischen Eigenschaften keinen Beitrag liefert. Eine schematische Darstellung der Aufspaltung der entarteten 3d-Zustände im rhomboedrische Kristallfeld in e_g^π-, a_{1g}- und e_g^σ-Zustände und die von Castellani postulierte Bildung eines bindenden Molekülzustandes sind in Abbildung 2.4 dargestellt. Das ensprechende a_{1g}-Orbital hat eine $3z^2 - r^2$-Symmetrie und ist entlang der hexagonalen c-Achse gerichtet. Das verbleibende Elektron besetzt das zweifach entartete e_g^π Orbital, welches ungefähr in der hexagonalen Ebene liegt. Unter dieser Annahme wurde von Castellani und Mitarbeitern eine theoretische Beschreibung versucht; sie hat anfänglich gute Ergebnisse zur Erklärung der antiferromagnetischen Struktur geliefert [21].
Messungen der polarisationsabhängigen Röntgenabsorption von Park [22] zeigen jedoch Beiträge sowohl mit a_{1g}- als auch mit e_g^π-Charakter. Die unterschiedlichen Phasen (PM, PI und AFI) des V_2O_3 zeigen dabei unterschiedliche Besetzungen der a_{1g}- und e_g^π-Orbitale. Die Ausildung einer Heitler-

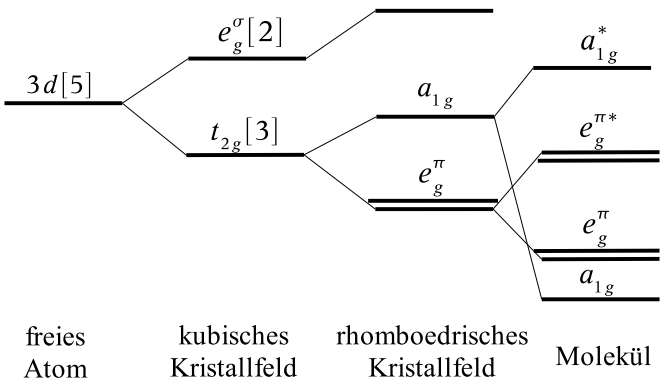

Abbildung 2.4: Kristallfeldaufspaltung der 3d-Elektronenzustände im rhomboedrischen Kristallfeld und die sich ergebenden Molekülzustände nach Castellani [21].

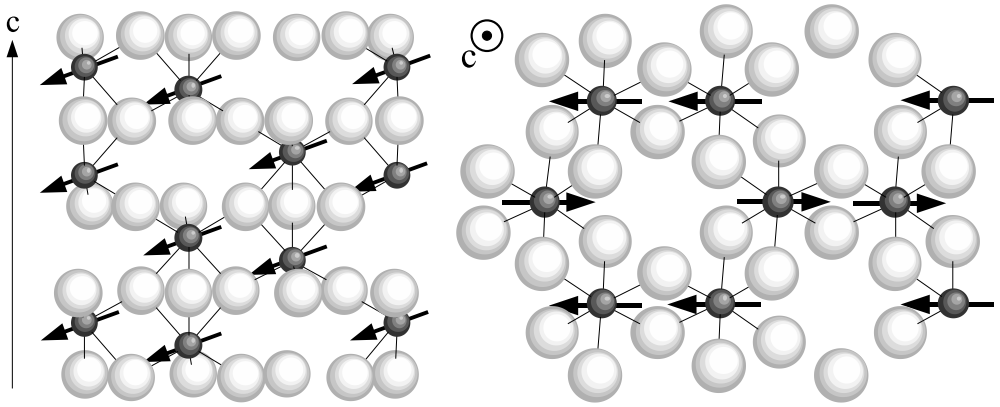

Abbildung 2.5: $(11\bar{2}0)$-Ebene (links) und (0001)-Ebene (rechts) der rhomboedrischen Kristallstruktur. Die Richtung der magnetischen Momente in der AFI-Phase am Vanadium ist durch Pfeile gekennzeichnet.

London-artigen Bindung wird hierdurch ausgeschlossen. Die energetische Aufspaltung der beteiligten Orbitale sollte eher wie in Abbildung 2.4 für das rhomboedrische Kristallfeld aussehen, als wie für die Bildung eines bindenden Molekülzustandes entlang der c-Achse. Auch von theoretischer Seite wurde das einfache Ein-Band-Modell erweitert und liefert für einen Spin $S = 1$ Zustand passende Werte für die Bandlücke und die Größe des magnetischen Moments in der AFI-Phase [23, 24].
Die in Abbildung 2.5 dargestellte magnetische Struktur in der Tieftemperaturphase weicht stark von der eines einfachen Antiferromagneten mit zwei Untergittern ab. Innerhalb einer $(11\bar{2}0)$-Ebene sind die magnetischen Momente am Vanadium ferromagnetisch geordnet. Zu den Momenten in den direkt benachbarten $(11\bar{2}0)$-Ebenen ist die Kopplung antiferromagnetisch. Das magnetische Moment pro Vanadium wurde durch Neutronenstreuung bestimmt. Es hat eine Größe von $1,2\mu_B$ und schließt mit der hexagonalen c-Achse einen Winkel von etwa $71°$ ein [25].

Kapitel 3

Experimentelle Methoden

Die Herstellungsbedingungen für die untersuchten Einzel- und Doppelschichten und die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten experimentellen Untersuchungsmethoden sollen in diesem Kapitel kurz eingeführt werden.

3.1 Probenpräparation

Die Probenpräparation erfolgte in einer Ultrahochvakuumanlage (Basisdruck $< 10^{-9}$ mbar), wie sie in Abbildung 3.1 skizziert ist. In der sogenannten Oxidationskammer sind zwei handelsübliche 2-Zoll Magnetron Sputterquellen vom Typ MAK-II installiert. Die Vanadiumoxidschichten werden vom reinen Vanadiumtarget in einer Atmosphäre von Argon und Sauerstoff abgeschieden. Da das gewünschte Vanadiumoxid V_2O_3 einen, im Vergleich zu den anderen stabilen Vanadiumoxiden, sehr geringen Sauerstoffgehalt und ein sehr schmales Stabilitätsgebiet hat (wenige ‰ Sauerstoff), muss ein besonderes Augenmerk auf die Regelung des Sauerstoffs gelegt werden. Der hier verwendete Massenflussregler der Firma MKS mit einem maximalen Regelbereich von 10 sccm wurde mit einem Gemisch aus Ar und O_2 im Verhältnis 9:1 betrieben, da bei reinem Sauerstoff der Fluss am unteren Ende des Regelbereiches eingestellt werden müsste. Die Ergebnisse mit dem Gasgemisch Ar+(90Ar:10O_2) sind von Seiten der Stöchiometrie der Schichten viel besser, als die mit Ar+O_2. Die Flussraten sind typischerweise 30 sccm für das reine Argon und um die 8 sccm für das Gemisch Ar/O_2. Die Sputterleistung wurde konstant auf $P = 60$ W eingeregelt. Unter diesen Bedingungen ergibt sich eine Wachstumsrate für das Oxid von etwa 2,5 Å/s.
Die Deposition der Oxidschichten geschieht auf einkristallinen, einseitig polierten Saphir-Substraten in $(11\bar{2}0)$- und (0001)-Orientierung. Während der Deposition sind die Substrate auf einer Temperatur von 600°C. Nach der De-

position werden die Schichten bei dieser Temperatur für eine Stunde ausgelagert. Anschließend können die Schichten in situ in die XPS Analysekammer transferiert werden. In dieser Kammer besteht zusätzlich die Möglichkeit der Analyse durch Elektronenbeugung (RHEED). Zur Abscheidung der Übergangsmetallschichten und einer Aluminium Schutzschicht können die Proben in eine Präparationskammer geschleust werden. Dort können mit einer Kaufman-Ionenquelle von einem drehbaren Targethalter bis zu vier unterschiedliche Materialien abgeschieden werden. Die Wachstumsraten liegen im Bereich von 0,5 Å/s.
Für die Messungen am Synchrotron müssen die Oxidschichten an Luft transportiert werden. Das experimentelle Vorgehen bei der Reinigung dieser Schichten ist in Abschnitt 3.6.1 genau beschrieben.

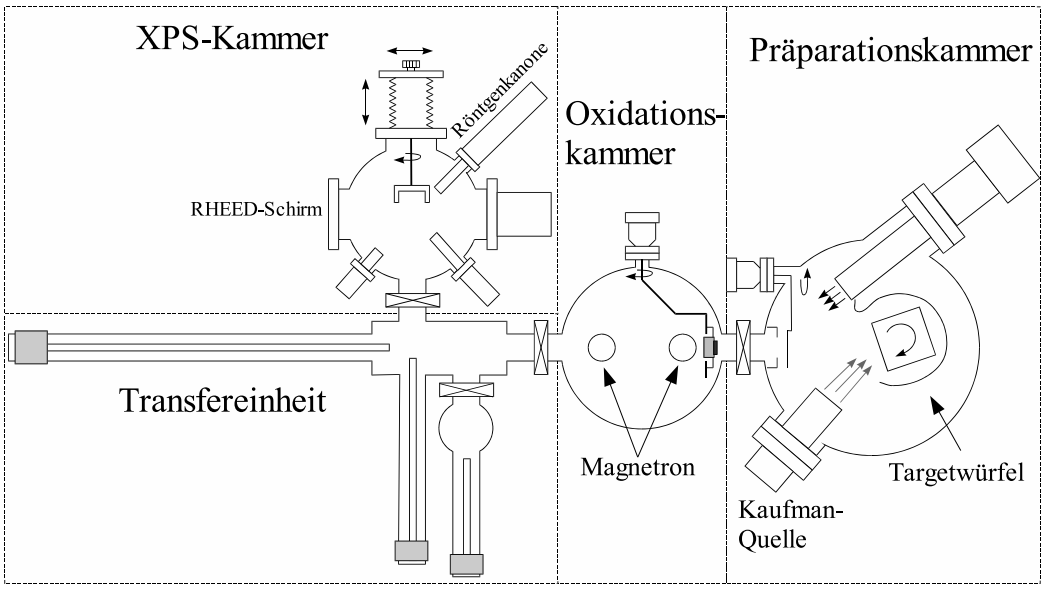

Abbildung 3.1: Horizontaler Schnitt durch die Präparations- und Analyseanlage.

3.2 Widerstandsmessung

Widerstandsmessungen bei Temperaturen von Raumtemperatur bis runter auf 4,2 K stellen für die V_2O_3-Schichten die wichtigste Charakterisierungsmethode dar.
Sie wurden allesamt in 4-Punkt Geometrie in einem Heliumkryostaten durchgeführt, wobei 4 Kontakte nebeneinander, mechanisch auf die Probenober-

fläche gedrückt wurden. Der Ausgangswiderstand bei den gewählten Kontaktabständen im metallischen Zustand bei Raumtemperatur liegt in der Größenordnung von 10 bis 100 Ω (je nach Schichtdicke). Aus diesem Grund kann auf komplizierte lock-in Technik verzichtet werden. Die Signalaufnahme erfolgt mit einem Standard Digitalmultimeter vom Typ Keithley 2001.

3.3 Röntgenbeugung

Die elektronischen und magnetischen Eigenschaften von V_2O_3 reagieren empfindlich auf Änderungen der Kristallstruktur und auf mechanische Spannungen (siehe Abschnitt 2.2). Aus diesem Grund wurden standardmäßig Röntgenbeugungsexperimente durchgeführt. Die mittlere Wellenlänge der verwendeten Cu-K_α Strahlung beträgt $\lambda = 1,5418$ Å.
Die gewöhnlichen Röntgendiffraktogramme wurden in $\Theta - 2\Theta$ Bragg-Brentano Geometrie durchgeführt. Dabei steht der Streuvektor der Röntgenstrahlung $\vec{q}$ immer senkrecht auf der Probenoberfläche. Für den Betrag des Streuvektors gilt:

$$|\vec{q}| = |\vec{k}_{ein} - \vec{k}_{aus}| = \frac{4\pi}{\lambda}\sin(\Theta) \tag{3.1}$$

und man erhält eine Information über die strukturelle Periodizität in Wachstumsrichtung. Die Lage eines Reflexes im reziproken Raum ist mit der entsprechenden Strukturlänge d über die Bragg-Gleichung verknüpft.

$$2d\sin(\Theta) = n\lambda \tag{3.2}$$

Das gilt in erster Näherung auch für die Messungen im Kleinwinkelbereich ($2\Theta < 10°$). Dort ist es jedoch nicht die atomare Lagenstruktur, sondern die chemische Modulation eines Schichtsystems, welche die Reflexe bestimmt. Zur Anpassung der Daten im Kleinwinkelbereich wurde das Simulationsprogramm Parratt32 [26] genutzt, mit dem eine Aussage über die Schichtdicken und Grenzflächenauhigkeiten von Einzel- und Mehrfachlagen möglich ist. Es geht auf eine Arbeit von Parratt aus dem Jahre 1954 zurück [27].
Im Weitwinkelbereich kann außerdem eine Information über die mittlere Ausdehnung der kohärent streuenden Bereiche entlang des Streuvektors gewonnen werden. Unter der Annahme sphärischer Kristallite kann diese Ausdehnung τ mit Hilfe der Scherrer Formel bestimmt werden.

$$\tau = \frac{0,9\lambda}{\Gamma\cos(\Theta)} \tag{3.3}$$

Dabei ist Γ die Halbwertsbreite in Bogenmaß des jeweiligen Reflexes in 2Θ-Auftragung [28].

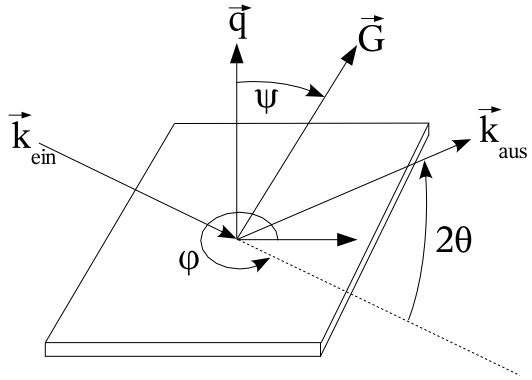

Abbildung 3.2: Streugeometrie bei der Röntgenbeugung in einem 4-Kreis Goniometer. $\vec{G}$ ist ein reziproker Gittervektor mit einer Komponente in Schichtebene, $\vec{q}$ ist der Streuvektor, der sich als Differenz der Wellenvektoren der einfallenden $\vec{k}_{ein}$ und ausfallenden Strahlung $\vec{k}_{aus}$ ergibt.

An ausgewählten Proben wurden auch Texturaufnahmen in einem 4-Kreis Goniometer durchgeführt. Dabei wird der Winkel 2Θ zwischen einfallendem Röntgenstrahl und Detektor fest auf eine Kristallebene eingestellt, deren reziproker Gittervektor $\vec{G}$ eine Komponente in Schichtebene besitzt. Durch die Variation des Azimutalwinkels φ und des Verkippungswinkels Ψ kann nun eine räumliche Verteilung der Orientierungen des entsprechenden reziproken Gittervektors aufgenommen werden.

3.4 Oberflächenanalyse

3.4.1 Rastersondenmikroskopie

Um eine Information über die Struktur der Oberfläche der dünnen V_2O_3-Schichten zu erhalten, wurden Rastersondentechniken eingesetzt.
Neben einem Rastertunnelmikroskop (STM) für die metalischen Proben kam auch ein Rasterkraftmikroskop (AFM) zum Einsatz. Beide können über dieselbe Steuereinheit eines Nanoscope II betrieben werden. Zur detailierten Arbeitsweise dieser Abbildungsmethoden wird an dieser Stelle für das STM auf das Buch von Güntherodt und Wiesendanger [29] und für das AFM auf das Buch von Meyer, Hug und Bennewitz [30] verwiesen. Mit beiden Geräten können Oberflächenstrukturen bis auf Namometerskala aufgelöst werden. Die Proben wurden bei Raumtemperatur und in normaler Atmosphäre gemessen. Die gemessene Oberflächentopographie ist trotz der Oxidation an der Oberfläche chrakteristisch für das darunterliegende reine V_2O_3.

Weitergehend konnten an ausgewählten Proben Messungen der Tunnelspektroskopie bei Raumtemperatur und $T = 77$ K (flüssiger Stickstoff) durchgeführt werden. Bei dieser Spektroskopie-Methode werden mit einem STM lokale Tunnelkennlinien bei einer festen Höhe der Tunnelspitze über der Probe aufgenommen (typischerweise einige Å). Die Spannung zwischen Spitze und Probe wird dabei von -1 V bis +1 V variiert und der dazugehörige Tunneltrom aufgenommen. Für die in dieser Arbeit gezeigten Spektroskopien wurden auf einem Bildausschnitt von 80×80 nm^2 128×128 einzelne Kennlinien aufgenommen. Zuvor mussten die Proben an Luft transprotiert und in das STM eingebaut werden. Die bei dem Transfer entstandene natürliche Oxidschicht an der Oberfläche wurde durch Ionenstrahlerosion entfernt.

3.4.2 Photoelektronenspektroskopie

Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie XPS ist eine sehr oberflächenempfindliche Messmethode, mit der chemische Bindungsverhältnisse analysiert und auch kleinste Verunreinigungen nachgewiesen werden können. Hierzu wird die Probe im UHV mit der charakteristischen K_α Röntgenstrahlung von typischerweise Aluminium ($E_{Röntgen} = 1486,6$ eV) oder Magnesium ($E_{Röntgen} = 1253,6$ eV) bestrahlt. Ist nun die eingestrahlte Energie des Röntgenlichts größer als die Summe aus Bindungsenergie E_B eines Elektrons der Probe und der Austrittsarbeit W, so kann dieses Elektron die Probenoberfläche verlassen. Die kinetische Energie E_{kin}, mit der es die Oberfläche verlässt, ist charakteristisch für seinen Bindungszustand.

$$E_{kin} = E_{Röntgen} - E_B - W \tag{3.4}$$

Mit einem hemisphärischen Energieanalysator können diese Elektronen spektroskopiert werden. Neben den XPS-Linien sind im Spektrum auch solche von Augerelektronen zu finden. Bei diesen wird das durch die Emission eines Innerschalen-Elektrons entstandene Loch durch ein Elektron aus einer äußeren Schale aufgefüllt. Mit der daraus frei werdenden Energie kann dann das sogenannte Auger-Elektron die Probenoberfläche verlassen. Mit Hilfe einer Datenbank können dann die XPS- und Auger-Linien den jeweiliegen Elementen und ihren chemischen Umgebungen zugeordnet werden [31].
Die genaue Funktionsweise des hier verwendeten XPS-Systems mit hemisphärischem Analysator der Firma SPECS ist in der Diplomarbeit von Christian Tusche ausführlich beschrieben [32].

3.5 Magnetometrie

Ein großer Teil dieser Arbeit beschäfftigt sich mit den magnetischen Eigenschaften von Doppellagen aus V_2O_3 und den ferromagnetichen Übergangsmetallen. Die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten magnetischen Untersuchungsmethoden sind zum einen der magnetooptische Kerreffekt und zum anderen die SQUID-Magnetometrie. Beide Methoden sind hervorragend geeignet, um die magnetischen Eigenschaften von dünnen Schichten zu analysieren.

3.5.1 Magnetooptischer Kerreffekt

Beim magnetooptischen Kerreffekt (MOKE) wird sich zunutze gemacht, dass bei der Reflexion von linear polarisiertem Licht an einer metallischen ferromagnetischen Schicht sich die Polarisationsebene des Lichtes dreht. Diese Drehung ist von der Größenordnung einiger 1/100 Grad und erfordert bei der Erfassung eine ausgeklügelte Mess- und Regeltechnik. Auf atomarer Ebene kann dieser Effekt folgendermaßen verstanden werden (siehe Abbildung 3.3): Durch Anregung mit Laserlicht werden inter-Bandübergänge in die freien Zustände an der Fermienergie induziert. Das linear polarisierte Laserlicht wird als Überlagerung von gleichen Anteilen links- und rechts-zirkular polarisiertem Licht aufgefasst. Aufgrund der durch die Austauschwechselwirkung verschobenen Subbänder des Ferromagneten gibt es eine unterschiedliche Absorption je nach Orientierung der zirkularen Polarisation. So kommt es bei der Reflexion an einer ferromagnetisches Schicht zur Drehung der Polarisationsebene des Lichtes.
Die Messungen wurden allesamt in longitudinaler Geometrie durchgeführt. Das bedeutet, dass die Richtung des externen Magnetfeldes in der Einfallsebene des Lichtes liegt. Das maximale Magnetfeld des verwendeten Helmholtz-Spulenpaares beträgt 800 Oe. Durch einen drehbaren Probenhalter konnten beliebige Winkel in der Probenebene zum Magnetfeld eingestellt werden. Dieser Aufbau ist hervorragend geeignet, Anisotropien in der Schichtebene zu bestimmen.
Zu Einzelheiten bezüglich des hier verwendeten Messaufbaus sei auf die Diplomarbeit von Markus Münzenberg verwiesen [33].

3.5.2 SQUID

Magnetisierungsmessugen bei variabler Temperatur wurde in einem handelsüblichen MPMS SQUID-System der Firma Quantum Design durchgeführt. Dort können durch Dampfdruckerniedrigung von flüssigem Helium Tempe-

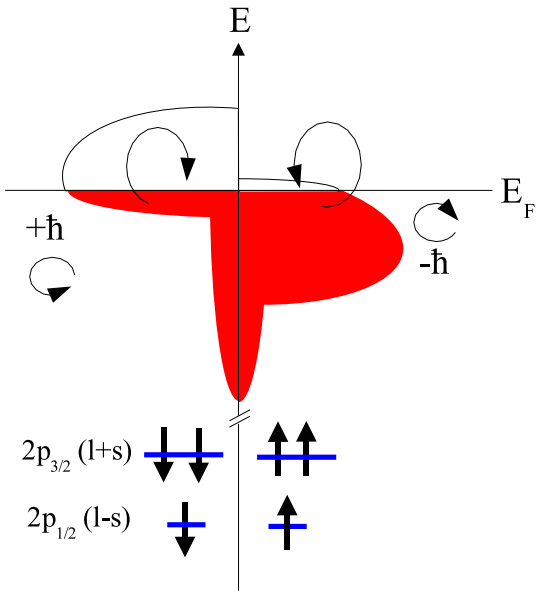

Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der inter-Bandübergänge beim magnetooptischen Kerreffekt. Diese Übergänge bestimmen die Absorption von rechts und links zirkular polarisiertem Laserlicht.

raturen bis runter auf 1,7 K erzeugt werden. Die obere Grenze liegt bei 400 K. Die im Vergleich zu einem Vibrationsmagnetometer um bis zu 3 Größenordnungen bessere Nachweisgrenze von ungefähr 10^{-8} emu erlaubt es ohne weiteres, auch Schichten von nur wenigen Nanometern Dicke zu messen. Das externe Magnetfeld bei diesem SQUID-System ist auf 50 kOe begrenzt. Die Proben haben eine Abmaßung von 6×6 mm^2 und konnten nur so eingebaut werden, dass die Kanten des Substrats parallel zum externen Magnetfeld liegen. Zwischenwinkel konnten in der Ebene, im Gegensatz zu den MOKE-Messungen bei Raumtemperatur (siehe Abschnitt 3.5.1), nicht eingestellt werden. Einzelheiten bezüglich der Ausstattung des SQUID-Systems sind in [34] zu finden, die Funktionsweise ist in dem Lehrbuch von Buckel ausführlich beschrieben [35].

3.6 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Die Messungen der Röntgenabsorption (XAS) und des magnetischen Röntgen-Zirkulardichroismus (XMCD) wurden an den Synchrotronstrahlungsquellen am LURE in Paris und am BESSY in Berlin durchgeführt. Am LURE wurde die Beamline SU23 mit asymmetrischem Wiggler, am BESSY die Beamline

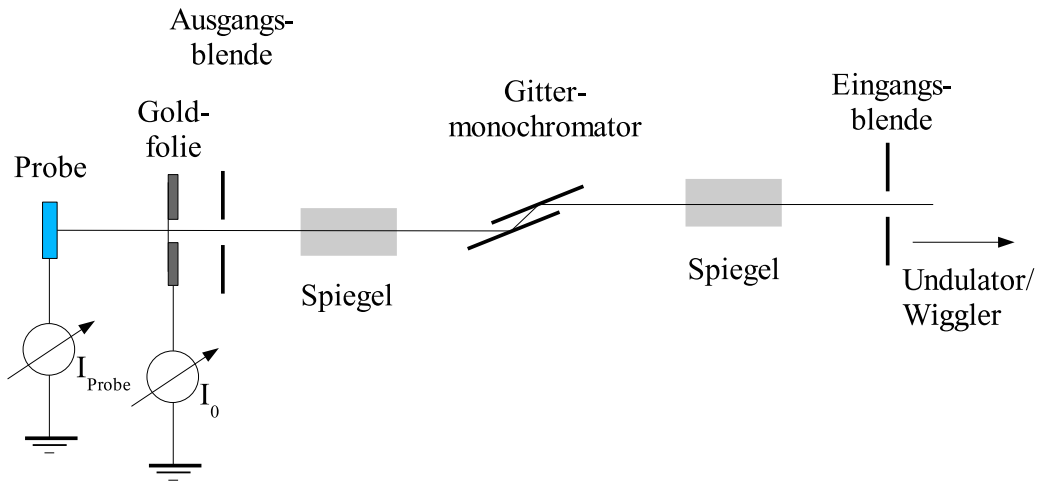

Abbildung 3.4: Schematische Darstellung einer typischen Beamline im weichen Röntgenbereich. Der Aufbau ist repräsentativ für die Beamlines SU23 am LURE und UE46-PGM am BESSY, weicht im Detail jedoch ab.

UE46-PGM mit einem Undulator benutzt. Zu Einzelheiten bezüglich der Erzeugung von Synchrotronstrahlung und zu den Typen von Ablenkmagneten wird an dieser Stelle auf das Buch von Wille verwiesen [36]. Einzelheiten über die Beamline UE46-PGM sind bei Englisch nachzulesen [37].
Der Vorteil einer Synchrotronstrahlungsquelle im Vergleich zu einer normalen Röntgenanode, wie beim XPS beschrieben, ist, dass über den gesamten Wellenlängenbereich Strahlung emittiert wird. Somit kann gezielt eine resonante Absorption an einer ausgewählten Kante eingestellt werden. Die Abstrahlung elektromagnetischer Strahlung von bewegten Ladungsträgern in einem Synchrotron ist zudem in der Ringebene linear polarisiert. Etwas oberhalb bzw. unterhalb der Ringebene ist die Strahlung zunehmend zirkular polarisiert.
Der schematische Aufbau einer Beamline ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Der zentrale Teil ist der Gitter-Monochromator welcher aus zwei planparallelen Reflexionsgittern besteht. Er hat eine maximale Energieauflösung von etwa 0,05 eV in dem hier relevanten Energiebereich von 500 eV bis 900 eV. Der Gitterabstand ist typischerweise 600 mm^{-1} bzw. 1200 mm^{-1}. Vor und hinter dem Gittermonochromator sind, je nach Beamline, unterschiedliche Arten von Fokussierspiegeln angebracht. Mit Hilfe der Eintritts- und Austrittsblenden kann ein optimales Verhältnis zwischen spektraler Auflösung und Intensität eingestellt werden. Das Messsignal wird die bei jedem Messpunkt auf die einfallende Intensität I_0 normiert.
An beiden Messstationen ist eine Ultrahochvakuumanlage installiert, in die die Proben zur Messung transferiert werden können. An diese Anlagen sind

für die Probenpräparation außerdem eine Argon-Ionenquelle zur Probenreinigung, ein Heizer zur Auslagerung, mehrere Verdampferzellen zur Deposition der Übergangsmetalle und Analysemethoden, wie die Beugung schneller (RHEED) und langsamer Elektronen (LEED) angeschlossen. Um Messungen bei tiefen Temperaturen durchführen zu können, wird die Probe in einen Kryostaten eingeführt. Zur Messung des XMCD kann zusätzlich ein externes Magentfeld angelegt werden. Das maximale Magnetfeld an der SU23 beträgt etwa 9 kOe. Es reicht aus, um die Magnetisierung der Proben bei einem Winkel von 45° zwischen Magnetfeld und Schichtnormale vollständig in Feldrichtung zu drehen. An der UE46-PGM können konstante Magentfelder nur bis 70 Oe erzeugt werden. Mit gepulsten Magnetfeldern können bis zu 3 kOe erreicht werden. Da die konstanten Felder nicht ausreichen die Proben zu sättigen, wurde hier in Remanenz gemessen.

3.6.1 XAS

Der zugrundeliegende elektronische Anregungsprozess bei der Röntgenabsorption an den L-Kanten der Übergangsmetalle ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Durch das mit variabler Energie eingestrahlte Röntgenlicht können Übergänge von den durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung aufgespaltenen $2p$-Zuständen in freie $3d$-Zustände nahe der Fermikante induziert werden.
Aufgrund der starken Absorption der Röntgenstrahlung im Energiebereich von 400 eV bis 900 eV (Abklinglänge kleiner als 1μm) ist es für Schichten im Substratverbund nicht möglich, in Transmission ein Absorptionsspektrum aufzunehmen.
Der Absorptionskoeffizient μ ist definiert über die bekannte Gleichung

$$I(E) = I_0 e^{-\mu(E)t}. \tag{3.5}$$

Dabei ist I_0 die Intensität der einfallenden Strahlung und t die Schichtdicke der durchstrahlten Probe. Es können jedoch auch Sekundärprozesse, wie fluoreszenter Zerfall oder Auger-Zerfall eines Loches im Rumpfniveau, zur Detektion des Absorptionsereignisses genutzt werden. Diese erfordern jedoch ihrerseits eine ausgefeilte Detektionstechnik. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die totale Elektronenausbeute (TEY) als Maß für den Absorptionskoeffizienten μ genutzt. Es wird der Probenstrom gemessen, der durch alle Elektronen, die durch das Absorptionsereignis die Probenoberfläche verlassen können, generiert wird. Bei einer geerdeten Probe stellt sich die Ladungsneutralität wieder her, indem ein Strom zur Probe fließt. Das können nicht nur Auger-Elektronen, sondern auch sekundäre Elektronen aus Zerfallskaskaden sein. Die Austrittstiefe dieser Elektronen ist von der Größenordnung nur weniger

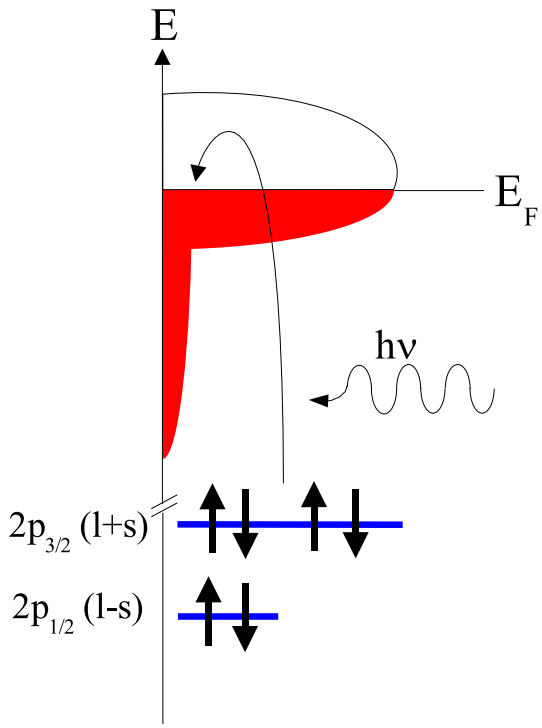

Abbildung 3.5: Schematische Darstellung der Anregung eines Elektrons aus dem durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung aufgespaltenen $2p$ Niveau in die unbesetzten $3d$-Zustände ($L_{2,3}$-Kante).

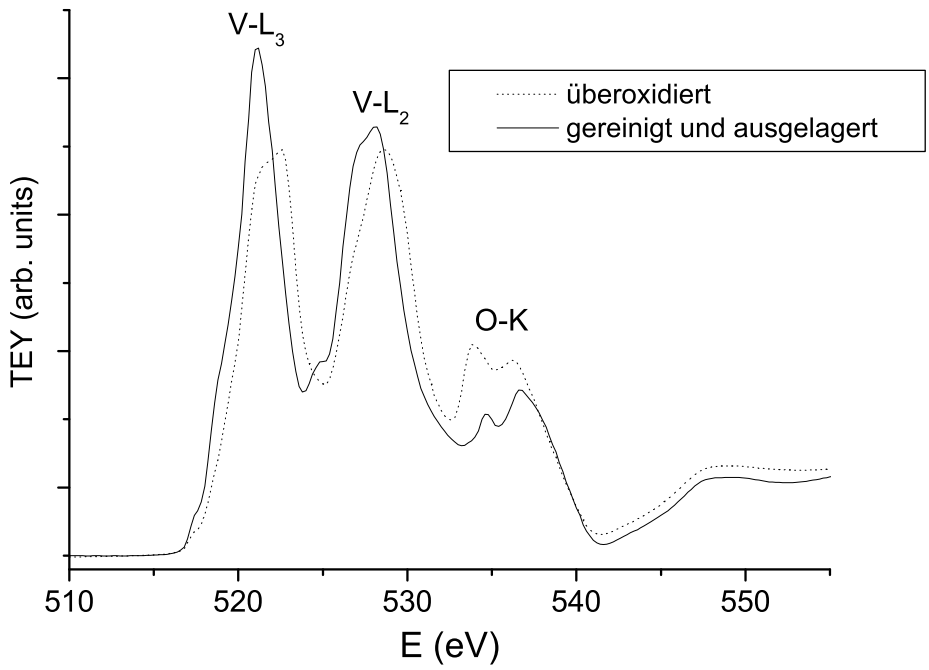

Abbildung 3.6: Exemplarisches Absorptionsspektrum einer 80 nm dicken V_2O_3-Schicht im Bereich der V-$L_{2,3}$ und O-K-Kante, die durch den Kontakt mit Luft überoxidiert ist (gestrichelt). Durch Ionenstrahlerosion und anschließende Auslagerung bei 600°C kann eine reine V_2O_3-Oberfläche wieder hergestellt werden (durchgezogen).

Nanometer. Damit ist die Röntgenabsorption im TEY-Modus eine sehr oberflächenempfindliche Messmethode. Um auch niederenergetischen Elektronen aus der Probe zu helfen, wird in vielen Fällen die Kammer im Vergleich zur Probe auf ein positives Potential gelegt. Die zu messenden Ströme sind in der Größenordnung von einigen pA, weshalb sehr genaue Strommessgeräte eingesetzt werden müssen. Um Effekte einer im Rahmen der Messung nicht konstanten Strahlintensität zu kompensieren, wird das eigentliche Absorptionssignal bei jedem Messpunkt auf die einfallende Intensität I_0 normiert.

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten V_2O_3-Schichten mussten ex situ zur Beamline transportiert werden und sind aus diesem Grund an der Oberfläche überoxidiert. In Abbildung 3.6 ist das Absorptionsspektrum einer Vanadiumoxidschicht gezeigt, welche durch den Ausbau an der Oberfläche überoxidiert ist. Aus dem Vergleich mit Messungen an Einkristallen

der unterschiedlichen Vanadiumoxide [38] lässt sich schließen, dass es sich bei dieser Oberflächenschicht um VO_2 handelt. Die Dicke dieser Schicht beträgt etwa 2 bis 4 nm und liegt damit im Bereich der Abfragetiefe des TEY. Durch Ionenstrahlerosion unter flachem Winkel zur Probenoberfläche (10° bis 20°) und anschließende Auslagerung für 45 Minuten bei 600°C lässt sich eine saubere V_2O_3-Oberfläche mit den typischen Strukturen im Absorptionsspektrum wiederherstellen. Einzelheiten dazu sind im Ergebnisteil zusammengefasst.

3.6.2 XMCD

Der magnetische Röntgenzirkulardichroismus in der Rumpfabsorption (kurz XMCD) ist ein mächtiges Instrument zur Bestimmung der magnetischen Eigenschaften von Festkörpern. Der elektronische Anregungsprozess, der dem XMCD-Effekt zugrunde liegt, ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Durch die Wahl einer individuellen Absorptionskante ist es möglich, elementselektiv die Spin- und Bahnmomente eines Festkörpers zu bestimmen [39].
Ein Elektron aus einem durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung aufgespaltenen Rumpfniveau (hier das 2p-Niveau) wird unter Einhaltung der Dipolauswahlregeln ($\Delta m = \pm 1$) in einen unbesetzten $3d$-Zustand an der Fermienergie angeregt. Für die Anregung mit vollständig zirkular polarisierter Strahlung ergibt sich, unter Vernachlässigung von Spin-Umklappprozessen, aus den entsprechenden Clebsch-Gordan Koeffizienten des Übergangs eine bevorzugte Anregung einer Spinsorte. Bei dieser bevorzugt angeregten Spinsorte kann es sich in einem ferromagnetisch geordneten Material wiederum je nach Richtung der Magnetisierung entweder um die Majoritäts- oder um die Minoritätsladungsträger handeln. Durch die unterschiedliche Zustandsdichte der Majoritäts- und Minoritätselektronen gibt es eine Differenz zwischen den Absorptionsspektren für die beiden Helizitäten (siehe Abbildung 3.8). Dieses Differenzsignal wird im Folgenden als XMCD-Signal bezeichnet.
Wie schon zuvor angedeutet gibt es zwei äquivalente Methoden, den XMCD-Effekt zu messen: Zum einen können die Absorptionsspektren bei fester Magnetisierung und unterschiedlicher zirkularer Polarisation des Röntgenlichts aufgenommen werden. Zum anderen kann jedoch auch die Polarisation konstant gelassen und die Magnetisierungsrichtung umgeschaltet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde immer der zweite Ansatz gewählt. Die Absorptionskoeffizienten bei fester Helizität und entgegengesetzter Magnetisierung werden mit μ_+ und μ_- bezeichnet. Die Auswertung der XMCD-Signale geschieht an den L-Kanten der Übergangsmetalle unter Benutzung der weitläufig bekannten Summenregeln, welche von Thole [40] und Carra [41] für das Bahnmoment bzw. das Spinmoment aufgestellt wurden. Diese Summenregeln verknüpfen die jeweiligen Flächen unter den XMCD-Signalen an

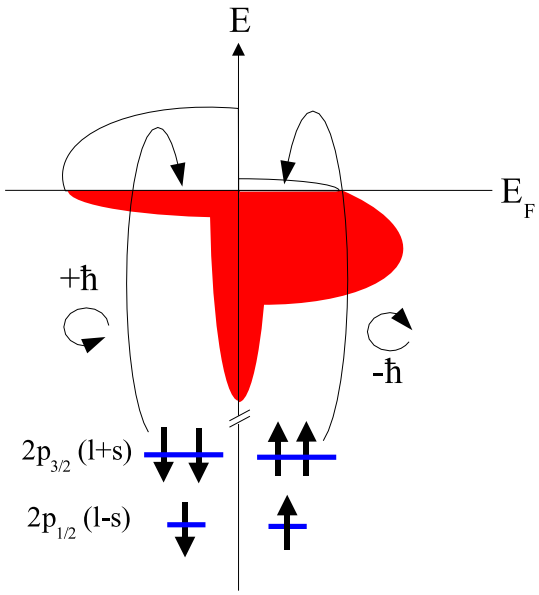

Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der Anregung eines Elektrons aus dem Spin-Bahn aufgespaltenen $2p$-Niveau in die unbesetzten $3d$-Zustände eines magnetisch geordneten $3d$-Übergangsmetalls.

der L_3- und L_2-Kante mit den Erwartungswerten für das Bahn- und Spinmoment. Sie wurden das erste Mal von Chen [42] auf dünne Schichten von bcc-Fe und hcp-Co angewandt und experimentell verifiziert.

Um die Summenregeln anwenden zu können, sind einige wichtige Schritte notwendig. Zuerst müssen die Absorptionsspektren für die beiden Feldrichtungen bei fester Polarisation (μ_- und μ_+) vor der Kante auf 1 normiert werden. Außerdem muss das Absorptionssignal korrigiert werden, falls der Polarisationsgrad der Strahlung nicht 100 % beträgt bzw. falls die Magnetisierung der Probe und die Strahlrichtung nicht parallel sind. Anschließend kann das Differenzsignal, der XMCD, gebildet werden. Für die Bestimmung der Spin- und Bahn-Momente müssen nun die Integrale des XMCD-Signals über die L_3-Kante und über die $L_{2,3}$-Kanten bestimmt werden. In Abbildung 3.9 sind auf der linken Seite die Integrale über die L_3- und $L_{2,3}$-Kante mit p bzw. q bezeichnet.

Um in den Summenregeln eine Normierung auf das einzelne Atom zu erhalten, müssen die XMCD-Signale noch durch die gesamte Absorption, also das Integral über die isotrope Absorptionskante, geteilt werden. Als isotropes Absorptionsspektrum wird an dieser Stelle die Summe aus den Spektren bei unterschiedlichem Magnetfeld genommen ($\mu_- + \mu_+$). Unter diesem Signal liegt jedoch noch ein Beitrag von Anregungen der $2p$-Elektronen in die

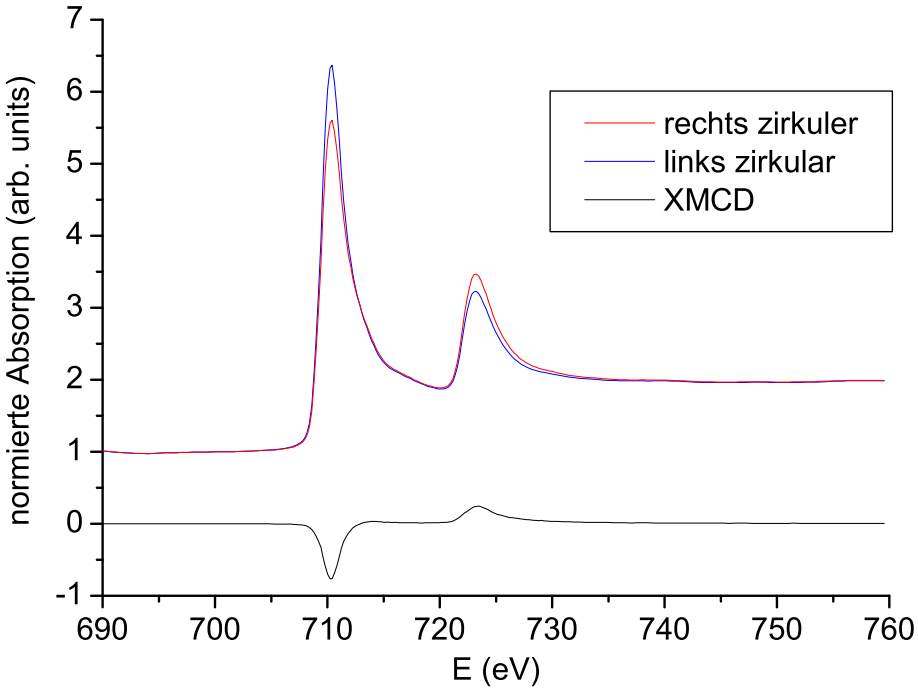

Abbildung 3.8: Absorptionskurven für rechts und links zirkular polarisiertes Licht an der L-Kante einer 1,5 nm dicken Fe Schicht und das Differenzsignal (XMCD).

unbesetzten $4s$-Zustände, der keinen Dichroismus zeigt. Dieser Untergrund kann durch eine doppelte Stufenfunktion mit der Stufenhöhe 2/3 zu 1/3 angepasst werden (siehe Abbildung 3.9 rechts). Die Sprunghöhe ergibt sich aus der Besetzungszahl der $2p_{3/2}$- und $2p_{1/2}$-Zustände. Das Integral über die so korrigierte isotrope Absorption geht als r in die Summenregeln ein.

Die letzten beiden Parameter, die in die Auswertung eingehen, sind die Anzahl der Elektronen im $3d$-Band n_{3d} und der Erwartungswert $\langle T_z \rangle$ des magnetischen Dipoloperators, welcher die Aspherizität der Spin-Magnetisierung beschreibt. Letzterer ist für den Fall von bcc-Fe und hcp-Co kleiner als 1 % und damit vernachlässigbar. Für die Zahl der Elektronen im $3d$-Band wurden die Werte $n_{3d} = 6,61$ bei Fe und $n_{3d} = 7,51$ bei Co übernommen [42].
Die Summenregeln haben die Form:

$$m_{Bahn} = \frac{4}{3} \frac{\int_{L_3+L_2} (\mu_+ - \mu_-) dE}{\int_{L_3+L_2} (\mu_+ + \mu_-) dE} (10 - n_{3d}) \tag{3.6}$$

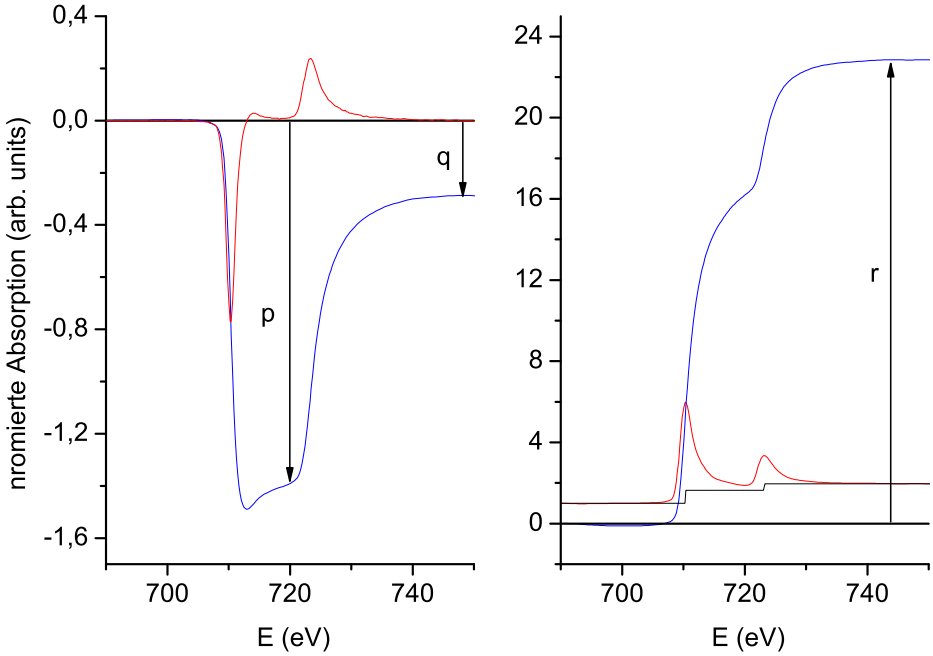

Abbildung 3.9: Für die Auswertung des XMCD-Signals mit Hilfe der Summenregeln sind drei Integrale von besonderer Bedeutung. Auf der linken Seite sind die Integrale des XMCD über die L_3-Kante (p) und über die $L_{2,3}$-Kanten (q) dargestellt. Auf der rechten Seite ist das Integral der isotropen Absorptionskante nach Abzug einer Stufenfunktion für den Untergrund dargestellt (r).

$$m_{Spin} = - \frac{6\int_{L_3}(\mu_+ - \mu_-)dE - 4\int_{L_3+L_2}(\mu_+ - \mu_-)dE}{\int_{L_3+L_2}(\mu_+ + \mu_-)dE} \times (10 - n_{3d})\left(1 + \frac{7\langle T_z\rangle}{2\langle S_z\rangle}\right)^{-1} \tag{3.7}$$

Mit den im Text beschriebenen und in Abbildung 3.9 illustrierten Substitutionen p, q und r lassen sich die Summenregeln unter Vernachlässigung des $\langle T_z\rangle$ Terms in einer etwas einfacheren Form darstellen:

$$m_{Bahn} = \frac{4q(10 - n_{3d})}{3r} \tag{3.8}$$

$$m_{Spin} = \frac{-(6p - 4q)(10 - n_{3d})}{r} \tag{3.9}$$

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

4.1 V_2O_3-Einzelschichten

In diesem Abschnitt sollen die strukturellen und elektronischen Eigenschaften der unbedeckten V_2O_3-Schichten eingehend beschrieben werden. Zu den verwendeten Untersuchungsmethoden zählen integrale Methoden, wie Röntgenbeugung und Widerstandsmessungen als auch oberflächensensitive Methoden, wie Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie, Photoelektronenspektroskopie und Röntgenabsorption. Ausgewählte Ergebnisse der strukturellen und elektronischen Eigenschaften sind im Journal of Physics C zusammengefasst [43].

4.1.1 Metall-Isolator Übergang in V_2O_3-Schichten

Das wichtigste Charakteristikum für die reinen V_2O_3-Schichten ist die Lage und die Amplitude des Metall-Isolator Übergangs. In Abbildung 4.1 ist exemplarisch der temperaturabhängige Widerstand von vier unterschiedlichen Proben gezeigt. Der größte Widerstandssprung mit etwa 6 Größenordnungen ist für $(11\bar{2}0)$-orientiertes V_2O_3 (Schichtdicke 80 nm) bei einer Übergangstemperatur von etwa $T_{MI} = 160$ K zu erkennen. Die Verbreiterung des Übergangs im Vergleich zum Einkristall, wo er nahezu singulär ist, kommt durch den Verbund der Schicht mit dem Substrat zustande. Zwischen Abkühl- und Aufwärmvorgang tritt eine Hysterese von 10 K auf, welche auf einen Übergang erster Ordnung hinweist, wie er auch vom Massivmaterial her zu erwarten ist. Der spezifische Widerstand bei Raumtemperatur liegt mit 100 $\mu\Omega$cm in der Größenordnung des Massivmaterials [44]. Eine Schicht auf (0001)-orientiertem Saphir, die bei gleichen Präparationsbedingungen hergestellt wurde, zeigt jedoch im gesamten Temperaturbereich ein halbleitendes Verhalten. Wird nun der Sauerstoffpartialdruck während der Präparation

erhöht, so kann auch auf (0001)-orientiertem Saphir V_2O_3 gewachsen werden, das einen Metall-Isolator Übergang zeigt. Der spezifische Widerstand bei Raumtemperatur hat zwar den selben Wert wie der der $(11\bar{2}0)$-orientierten Schichten, jedoch ist der Widerstandssprung wesentlich weniger ausgeprägt (kleiner als eine Größenordnung) und auch breiter.
Aufgrund des zunehmenden Einflusses von Schichtspannungen kommt es bei weiterer Verringerung der Schichtdicke zu einer Verschiebung von T_{MI} zu tieferen Temperaturen und zu einer Verbreiterung der Hysterese. Exemplarisch ist hier die Widerstandskurve einer nur 8 nm dicken $V_2O_3(11\bar{2}0)$-Schicht dargestellt, die unter identischen Bedingungen hergestellt wurde, wie die abgebildete 80 nm dicke Schicht.

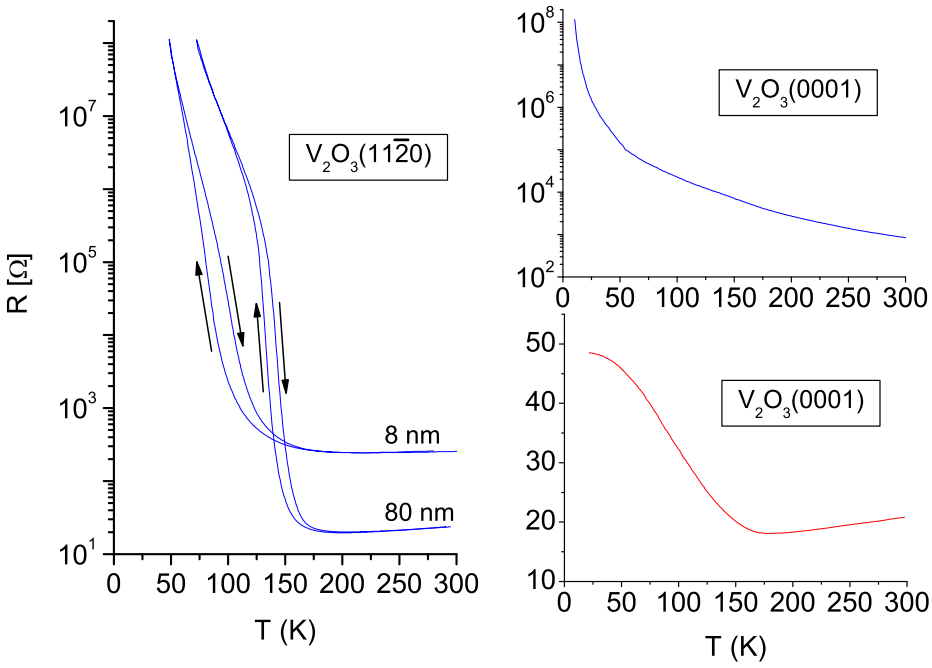

Abbildung 4.1: Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes für 80 nm bzw. 8 nm $V_2O_3(11\bar{2}0)$ (links) und 80 nm dickes $V_2O_3(0001)$ ohne (rechts oben) und mit Metall-Isolator Übergang (rechts unten). Die blau eingefärbten Kurven gehören zu Proben mit gleichen Herstellungsbedingungen. Rot: erhöhter Sauerstoffpartialdruck bei der Präparation.

4.1.2 Struktur der V_2O_3-Schichten

Die strukturellen Eigenschaften der V_2O_3-Schichten wurden in erster Linie mit Röntgenbeugung in $\Theta - 2\Theta$-Geometrie charakterisiert. In Abbildung 4.2 sind die Diffraktogramme der vier Proben dargestellt, deren Widerstandsverlauf in Abbildung 4.1 gezeigt ist. Es ist zu erkennen, dass alle V_2O_3-Schichten die Orientierung des Substrates übernehmen und keine Körner mit anderer Orientierung der Kristallite auftauchen.

Bei der (0001)-orientierten Probe fällt besonders ins Auge, dass die Reflexlage im Vergleich zum Volumenmaterial zu größeren 2Θ-Werten und damit zu kleineren d-Ebenenabständen verschoben ist. Diese Schichten stehen also senkrecht zur Oberfläche unter starken Druckspannungen. Unter der Annahme von Volumenerhaltung sollten sich dann in der Schichtebene Zugspannungen aufbauen. Dieses Ergebnis ist insofern verwunderlich, als dass die Gitterkonstanten des Al_2O_3 kleiner als die des V_2O_3 sind und damit in der Schichtebene Druckspannungen aufgebaut werden sollten. Entsprechend dem Phasendiagramm von McWhan (Abbildung 2.3) ist aus dem isolierenden Verhalten dieser Probe auf Zugspannungen zu schließen. Durch Erhöhung des Sauerstoffgehalts in den (0001)-orientierten Schichten ist zwar eine Relaxation des Gitterparameters hin zum Volumenmaterial zu beobachten, der Metall-Isolator Übergang ist jedoch nur schwach ausgeprägt (vgl. Abbildung 4.1). Die Spannungszustände bei unterschiedlichen Sauerstoffgehalten sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Bei Erhöhung des Sauerstoffgehaltes in den $(11\bar{2}0)$-orientierten Schichten bauen sich senkrecht zur Oberfläche Zugspannungen auf und der Metall-Isolator Übergang verschiebt sich zu tieferen Temperaturen. Die Auswertung der Halbwertsbreite mit Hilfe der Scherrer-Formel ergibt eine Ausdehnung der kohärent streuenden Bereiche über die gesamte Schichtdicke.

Bei Schichtdicken unterhalb von 20 nm kann an den V_2O_3-Reflexen eine Überstruktur beobachtet werden. Diese ist exemplarisch für eine 8 nm dicke Schicht auf Saphir$(11\bar{2}0)$ gezeigt. Durch Anpassung einer Laue-Funktion, wie sie von der Beugung am Spalt her bekannt ist, kann die Form des Reflexes simuliert werden:

Sauerstoff	$\Delta d(11\bar{2}0)$	$d(11\bar{2}0)$	$\Delta d(0001)$	$d(0001)$
8,3 sccm	$\pm 0\%$		$-0,8\%$	
10,3 sccm	$+0,3\%$	$2,477$Å	$-0,6\%$	$2,336$Å
12,3 sccm	$+0,4\%$		$-0,4\%$	

Tabelle 4.1: Änderung der Gitterparameter der V_2O_3-Schichten bei Variation des Sauerstoffpartialdrucks während der Präparation.

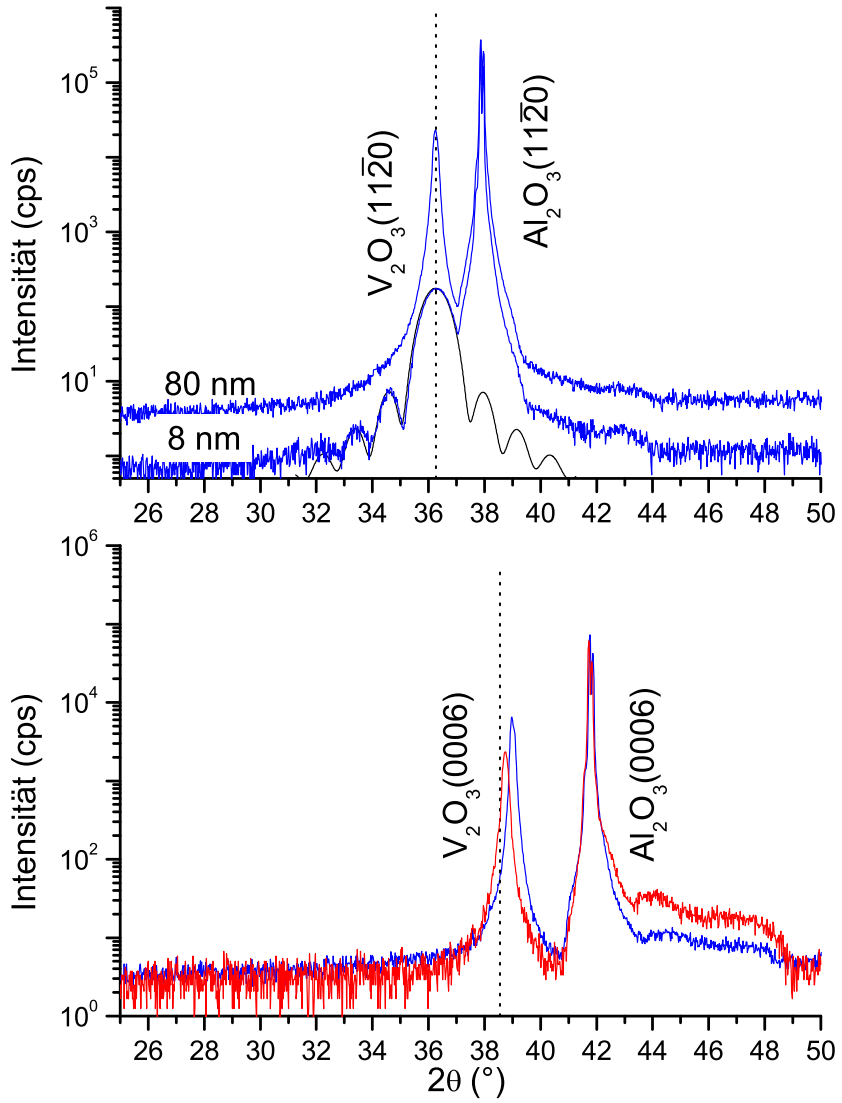

Abbildung 4.2: Im oberen Teil sind die Diffraktogramme von zwei $(11\bar{2}0)$-orientierten V_2O_3-Schichten von 80 nm bzw. 8 nm Schichtdicke gezeigt. Im unteren Teil sind zwei 80 nm dicke (0001)-orientierte V_2O_3-Schichten dargestellt. Drei Schichten wurden unter identischen Präparationsbedingungen hergestellt (blau), eine wurde bei erhöhtem Sauerstofffluss präpariert (rot). Schwarz ist eine Anpassung mit einer gaußverbreiterten Lauefunktion für die 8 nm dicke Schicht dargestellt.

$$I(q) = I_0 \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}Nqd\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2}qd\right))} \tag{4.1}$$

d ist der Ebenenabstand des entsprechenden Reflexes und q der Streuvektor in Richtung der Schichtnormalen. Um eine Aussage über die Rauhigkeit der Schichten treffen zu können, wird für die Zahl der Monolagen N eine Gaußsche Normalverteilung angenommen. Typische Werte für 16 nm dicke Schichten liegen bei 1 bis 1,5 nm.
An den $(11\bar{2}0)$- und (0001)-orientierten Schichten wurden zusätzlich Texturaufnahmen am $(10\bar{1}4)$-Reflex durchgeführt. Dieser Reflex hat für beide Orientierungen eine Streukomponente in der Schichtebene und wurde ausgewählt, weil er den größten Strukturfaktor besitzt. Der entprechende Einfallswinkel beträgt $2\Theta = 33,02°$ und ist fest vorgegeben. In Abbildung 4.3 sind die Texturaufnahmen an den beiden Orientierungen des Vanadiumoxids zusammengefasst. Die $(10\bar{1}4)$Reflexe zeigen bei den $(11\bar{2}0)$-orientierten Schichten eine zweizählige, bei den (0001)-orientierten Schichten eine dreizählige Symmetrie. Es liegt auch in der Ebene eine ausgeprägte Texturierung vor. Die V_2O_3-Schichten sind auch in der Schichtebene perfekt am Saphir ausgerichtet. Es handelt sich also trotz der großen Fehlpassung zwischen Schicht und Substrat um epitaktisch gewachsene Schichten.
Im Gegensatz zu durch Pyrolyse hergestellten Schichten von Yamaguchi [45] sind keine 180° Domänen zu erkennen. Diese würden sich bei den $(11\bar{2}0)$-orientierten Schichten durch Reflexe bei $(\Psi = 57°, \varphi = 22°)$ und $(\Psi = 57°, \varphi = 202°)$ bzw. bei den (0001)-orientierten Schichten bei $(\Psi = 39°, \varphi = 103°)$, $(\Psi = 39°, \varphi = 223°)$ und $(\Psi = 39°, \varphi = 343°)$ verraten.
Bei den nahezu spannungsfreien Schichten auf $(11\bar{2}0)$-orientiertem Saphir kommt es zu einem Metall-Isolator Übergang von bis zu 5 Größenordnungen bei der für das stöchiometrische V_2O_3 zu erwartenden Temperatur. Wie im nächsten Abschnitt zu sehen sein wird, ist der Spannungsabbau in dieser Orientierung mit einer anisotropen Aufrauhung der Oberfläche verbunden.

4.1.3 Oberflächentopographie der V_2O_3-Schichten

Die Oberflächentopographie der V_2O_3-Schichten wurde mit Hilfe eines STM bzw. AFM untersucht. In Abbildung 4.4 ist die Oberflächentopographie für eine 80 nm dicke V_2O_3-Schicht gezeigt. Wie schon im vorhergehenden Abschnitt angedeutet, kommt es bei den $(11\bar{2}0)$-orientierten Schichten als Folge der Spanungsrelaxation zu einer anisotropen Aufrauhung der Oberflächentopographie. Die Anisotropie wird durch die unterschiedliche Fehlpassung zwischen Schicht und Substrat (+4,1 % in a-Richtung, +7,8 % in c-Richtung)

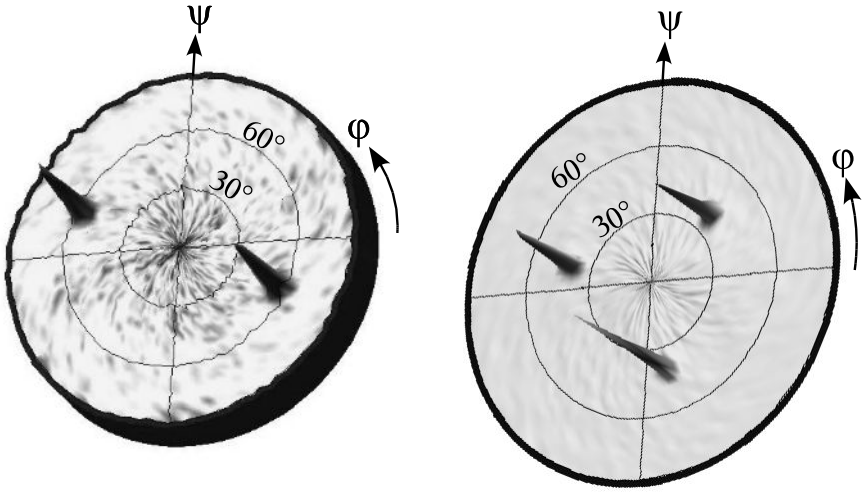

Abbildung 4.3: Polfiguren gemessen an 240 nm dicken V_2O_3-Schichten auf Saphir($11\bar{2}0$) (links) und Saphir(0001) (rechts) bei festem Einfallswinkel $2\Theta = 33,02°$ entsprechend dem ($10\bar{1}4$)-Reflex von V_2O_3. Die Intensität in der linken Abbildung ist logarithmisch, die in der rechten Abbildung ist linear dargestellt.

induziert. Es bilden sich Facetten mit einer Ausdehnung von etwa 200 nm × 20 nm, wobei die Vorzugsrichtung senkrecht zur *c*-Achse orientiert ist. Die Probe ist hier so eingebaut, dass die *c*-Achse ungefähr entlang der Bilddiagonalen liegt. Die beobachtete Oberflächenstruktur entsteht nicht erst beim ersten Durchgang durch die Übergangstemperatur. In den Schichten kommt es vor allem nicht zu einem Abplatzen oder Aufreißen aufgrund der strukturellen Phasenumwandlung, was bei Einkristallen durchaus beobachtet wird. An einer Probe, die im Vakuum gereinigt und ausgelagert wurde, konnten sogar atomare Stufen aufgelöst werden (siehe Abbildung 4.5). Die Abmessungen der atomar glatten Bereiche ist etwa 10×100 nm^2.

Ein vollständig anderes Bild ergibt sich bei den (0001)-orientierten Proben. Da es im Gegensatz zu der vorherigen Orientierung nur eine isotrope Fehlpassung gibt, ist auch keine Vorzugsorientierung in der Topographie zu erkennen. Mit Ausnahme von wenigen erhabenen Körnern ist die Oberfläche sehr glatt (rms Rauhigkeit ∼1,2 nm). Der Ursprung dieser einzelnen Körner ist ungeklärt.

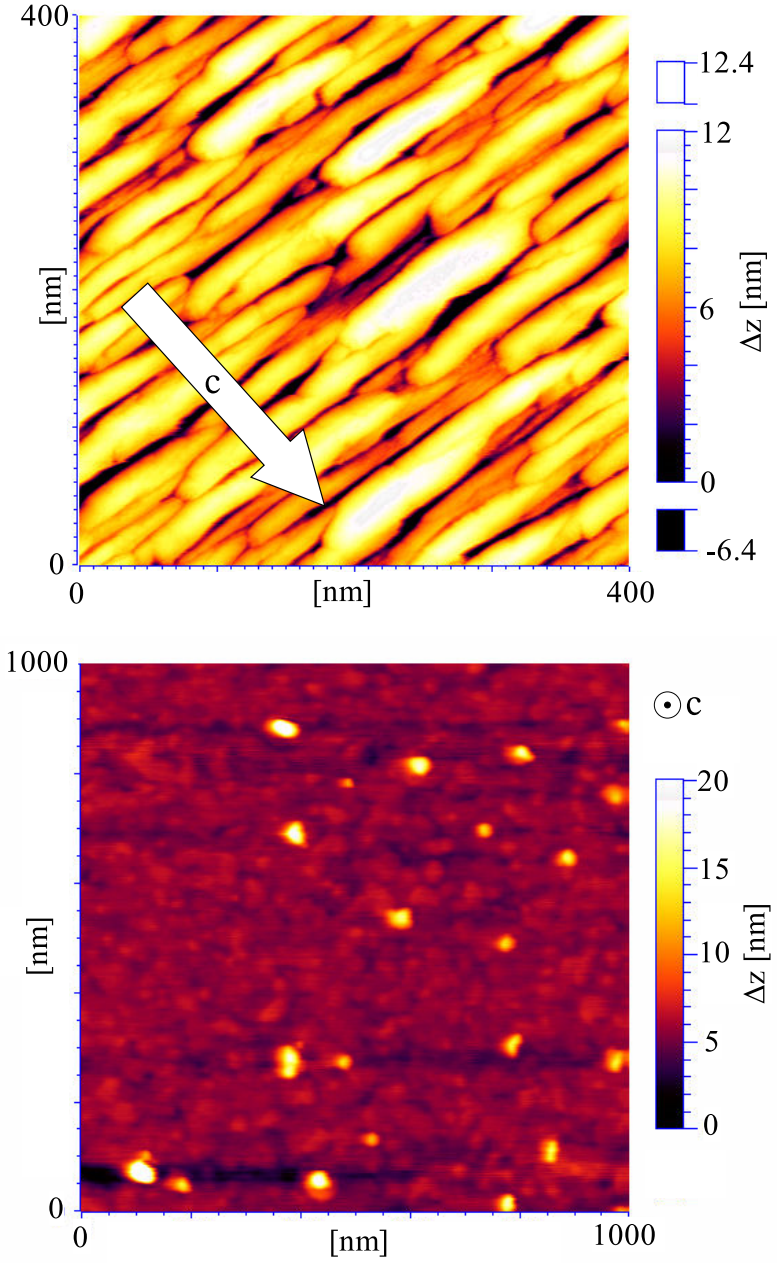

Abbildung 4.4: STM- bzw. AFM-Aufnahmen der Oberflächentopographie einer 80 nm dicken $(11\bar{2}0)$-orientierten (oben) und einer (0001)-orientierten V_2O_3-Schicht (unten) bei Raumtemperatur.

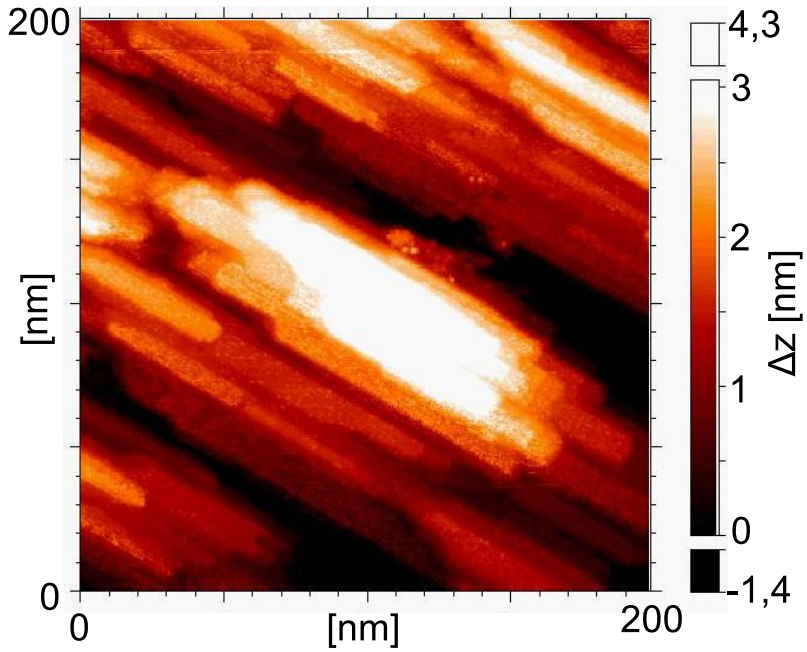

Abbildung 4.5: STM-Aufname der Oberflächentopographie einer 80 nm dicken $(11\bar{2}0)$-orientierten V_2O_3-Schicht bei 300 K. Es sind atomar glatte Bereiche mit eine Ausdehnung von 10×100 nm^2 zu erkennen.

4.1.4 Metall-Isolator Übergang an der Oberfläche von V_2O_3-Schichten

Tunnelspektroskopie

In den vorhergehenden Abschnitten wurden die Schichten im wesentlichen auf ihre Volumeneigenschaften hin charakterisiert. Da jedoch in dieser Arbeit der Schwerpunkt auf Grenzflächeneffekten beim Kontakt des Oxids mit einem Metall liegt, soll nun gezeigt werden, dass der beobachtete Metall-Isolator-Übergang auch an der Oberfläche der V_2O_3-Schichten stattfindet. Dazu wurden mit Hilfe eines STM $I(U)$-Kennlinien an der Oberfläche oberhalb und unterhalb der Übergangstemperatur T_{MI} aufgenommen. Die entsprechende Oberflächentopographie eines 80 nm dicken $(11\bar{2}0)$-orientierten V_2O_3-Films ist in Abbildung 4.6 oben dargestellt. Dieser Ausschnitt ist kleiner als der in Abbildung 4.4 gezeigte, es kann jedoch auch noch die zuvor beschriebene Vorzugsorientierung ausgemacht werden.

Die $I(U)$-Kennlinien zeigen bei Raumtemperatur alle ein metallisches Verhalten, also eine endliche Steigung bei $U = 0$ V ($\frac{dI}{dU}|_{U=0V} > 0$). Wird die Probe nun unter T_{MI} abgekühlt, so sind über den gesamten Bildausschnitt ausschließlich isolierende Kennlinien zu beobachten (($\frac{dI}{dU}|_{U=0V} = 0$)). Aus einer logarithmischen Auftragung kann die Größe der Energielücke sehr einfach abgelesen werden. Für die hier gezeigte Probe öffnet sich eine Energielücke von $\Delta E = 0,45$ eV. Dieser Wert ist vergleichbar mit Aktivierungsenergien bzw. Bandlücken, die am Einkristall aus dem Widerstandsverlauf [46] ($\Delta E = 0,2$ eV) bzw. der optischen Absorption [20] ($\Delta E = 0,66$ eV) bestimmt wurden. Bei tiefer Temperatur ist keine Korrelation zwischen der Breite der Energielücke und der Oberflächenstruktur zu erkennen.

Der laterale Verlauf der Valenzband- und Leitungsbandkante für die Messung in Abbildung 4.6 in der Tieftemperaturphase ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Der laterale Mittelwert der Valenzbandkante liegt bei -223 mV, der Mittelwert der Leitungsbandkante bei 230 mV. Es gibt einzelne Bereiche in denen die jeweilige Bandkantenenergie nach oben bzw. unten abweicht. Diese Bereiche sind jedoch (mit einer Ausnahme am linken unteren Bildrand) nicht lateral korreliert. Als Grund für diese Bereiche können strukturelle Defekte genannt werden, welche durch die Oberflächenpräparation entstanden sind. Die Bandlücke ist auf diesem Bildausschnitt annähernd homogen mit einer Größe von $\Delta E = 0,45$ eV.

Röntgenabsorption und Photoemission

Als Standardprobencharakterisierung in situ hat die Photoemissionsspektroskopie (XPS) sehr gute Dienste geleistet. Exemplarisch ist in Abbildung 4.8

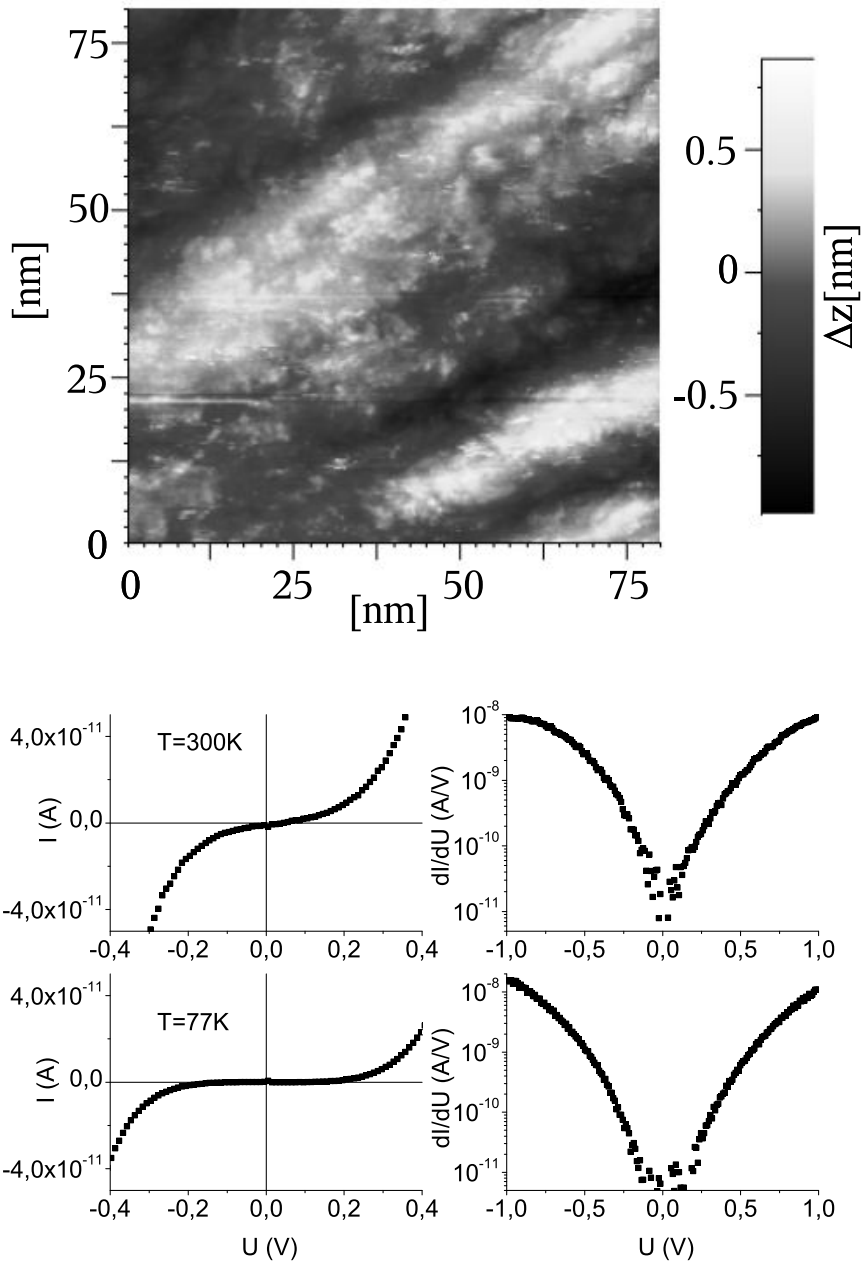

Abbildung 4.6: STM Aufnahme einer 80 nm dicken $(11\bar{2}0)$-orientierten V_2O_3-Schicht bei $T = 77$ K (oben). Im unteren Teil sind die über den Bildausschnitt gemittelten $I(U)$-Kennlinien bzw. differentiellen Leitfähigkeiten bei Raumtemparatur und 77 K gezeigt.

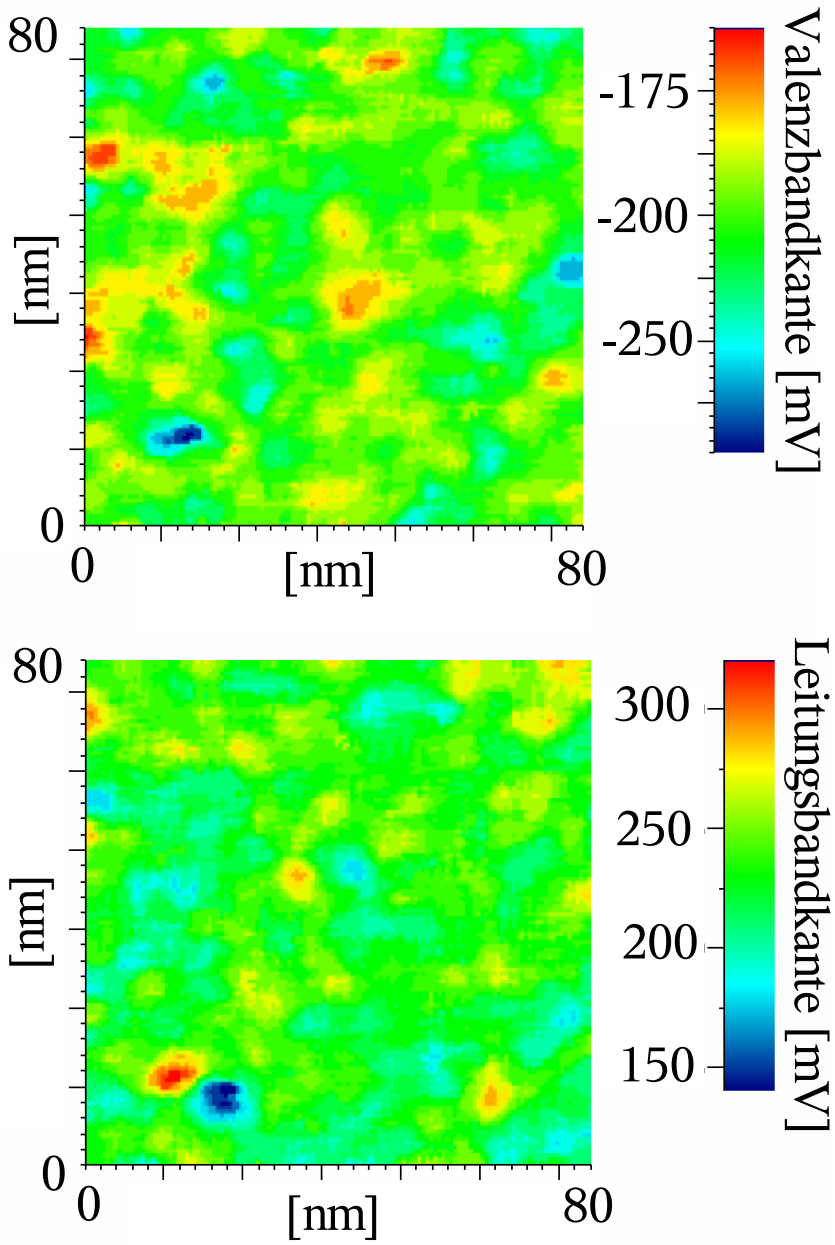

Abbildung 4.7: Lateraler Verlauf der Valenzbandkante (oben) und der Leitungsbandkante (unten) einer 80 nm dicken $(11\bar{2}0)$-orientierten V_2O_3-Schicht bei $T = 77$ K.

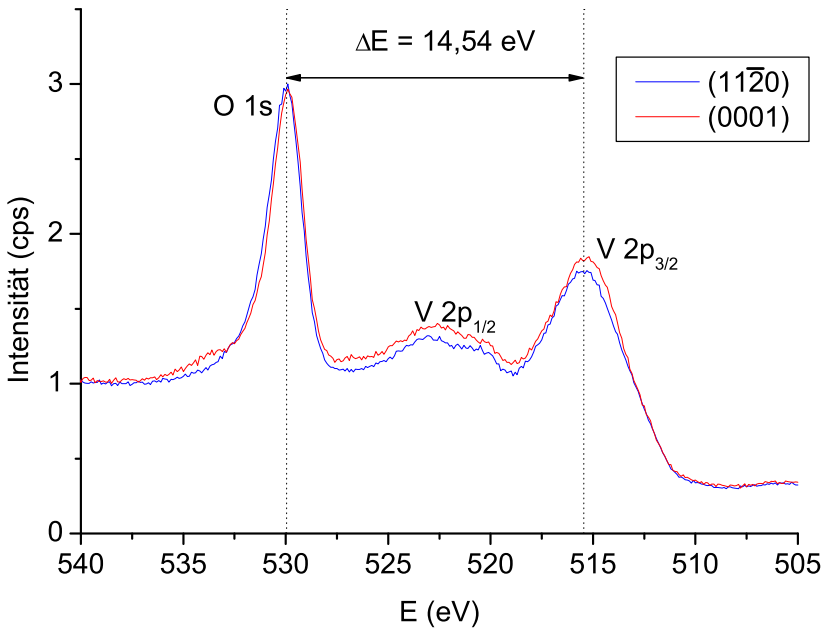

Abbildung 4.8: XPS-Spektrum einer 16 nm dicken (11$\bar{2}$0)-orientierten (blau) und einer 80 nm dicken (0001)-orientierten (rot) V_2O_3-Schicht im Bereich der V-2p- und O-1s-Kante bei Raumtemperatur.

ein XPS-Spektrum im Bereich der V-2p- und O-1s-Kanten gezeigt. Der Sauerstoffgehalt der Proben kann anhand des energetischen Abstandes der V-L_3- und der O-K-Kanten sehr genau kontrolliert werden. Für die (11$\bar{2}$0)- und (0001)-orientierten Proben ist ein Metall-Isolator Übergang zu beobachten, falls dieser Energieabstand

$$\Delta E = 14,54(5)\text{eV} \tag{4.2}$$

beträgt. Die spektrale Form und der Wert für ΔE stehen in Übereinstimmung mit XPS Messungen an Einkristallen von Sawatzky [47] und Zimmermann [38]. Aufgrund der unterschiedlichen mechanischen Spannungen in diesen beiden Orientierungen ist dieser Wert für ΔE bei den (0001)-orientierten Proben erst bei einem größeren Sauerstofffluss während der Präparation zu beobachten.

Röntgenabsorptionsspektren im Bereich der V-$L_{2,3}$-Kante und der O-K-Kante in den metallischen und isolierenden Phasen PM und AFI sind in Abbildung 4.9 dargestellt. Diese Messungen wurden bei fester zirkularer Pola-

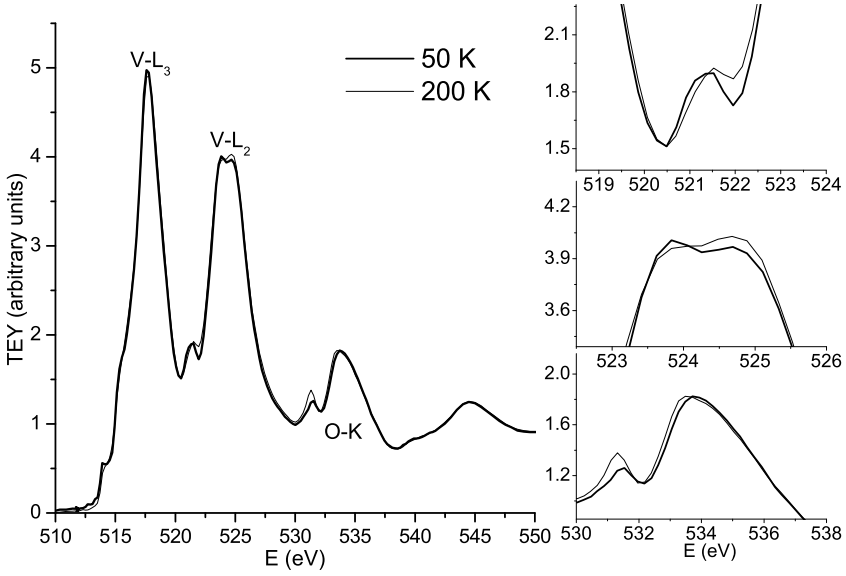

Abbildung 4.9: Temperaturabhängige Röntgenabsorption bei fester zirkularer Polarisation im Energiebereich der V-$L_{2,3}$- und O-K-Kante an einer 80 nm dicken $(11\bar{2}0)$-orientierten V_2O_3-Schicht. Die entscheidenden Änderungen beim Übergang in die Tieftemperaturphase sind auf der rechten Seite vergrößert dargestellt.

risation aufgenommen. Die Maxima im Bereich von 515 eV und 522 eV stammen von der Anregung von Elektronen aus den besetzten, durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung aufgespaltenen V-2p-Zuständen in die entsprechend den Dipolauswahlregeln erlaubten freien V-3d-Zustände. Die Feinstruktur liegt in der Kristallfeldaufspaltung der V-3d Zustände im rhomboedrischen Kristallfeld in e_g^π-, a_{1g}- und e_g^σ, wie es in Abbildung 2.4 dargestellt ist, begründet. Die Maxima bei 530 eV und 533 eV stammen von Übergängen der besetzten O-1s-Zustände in die O-2p-Zustände. Da das O-2p-Band eigentlich voll besetzt sein sollte, werden diese Übergänge erst durch eine Hybridisierung der V-3d- mit den O-2p-Zuständen möglich gemacht [48].

Beim Übergang in die Tieftemperaturphase ändert sich die allgemeine Form und Lage der Strukturen im Absorptionsspektrum nur sehr wenig. Die wichtigsten Änderungen sind in Abbildung 4.9 auf der rechten Seite vergrößert dargestellt. Die Schultern vor der V-L_3- und V-L_2-Kante sind unterhalb von T_{MI} stärker ausgeprägt. Zudem ändert sich das Verhältnis im spektralen Gewicht der beiden Maxima direkt in der V-L_2-Kante. Diese Änderungen

lassen auf eine unterschiedliche Beimischnung von spektralem Gewicht des a_{1g}-Zustands zu den e_g^π-Zuständen schließen. Park konnte zeigen, dass in der PM-Phase das Verhältnis von $e_g^\pi e_g^\pi$ zu $e_g^\pi a_{1g}$ 1:1 und in der AFI-Phase 2:1 ist [22]. An der O-K-Kante kommt es bei dem Maximum bei kleineren Energien zu einer Verschiebung von etwa $\Delta E = 0,3$ eV, während das zweite Maximum seine Lage nicht verändert.
Die hier beschriebenen Strukturen und Änderungen an den V-$L_{2,3}$- und der O-K-Kante sind in sehr guter Übereinstimmung mit Messungen an Einkristallen, wie sie von Abe durchgeführt wurden [48].
An der Beamline UE46-PGM des BESSY konnten auch Messungen des linearen Dichroismus durchgeführt werden. Die Ausrichtung des elektrischen Feldvektors E ist horizontal senkrecht zum Strahl. In Abbildung 4.10 sind die Röntgenabsorptionsspektren einer solchen linear polarisierten Messung an einer $(11\bar{2}0)$-orientierten und einer (0001)-orientierten V_2O_3-Schicht bei Raumtemperatur dargestellt. Die Proben wurden so gedreht, dass E möglichst parallel bzw. senkrecht zur c-Achse des Vanadiumoxids liegt. Bei den $(11\bar{2}0)$-orientierten Proben geschieht das durch eine einfache Drehung in der Schichtebene. Die (0001)-orientierten Proben können jedoch nicht bei vollständig paralleler Ausrichtung von E und c gemessen werden, da das einen streifenden Einfall der Röntgenstrahlung zur Oberfläche der Schichten bedeuten würde. Deshalb wurde ein Winkel von 30° eingestellt. Für die $(11\bar{2}0)$-orientierte Probe ist zusätzlich das Differenzsignal gebildet, da hier exakt parallel und senkrecht zur c-Achse gemessen werden konnte.
Das Differenzsignal beim linearen Dichroismus an V_2O_3 kommt dadurch zu stande, dass die freien Elektronenzustände an der Fermienergie a_{1g}- bzw. e_g^π-Symmetrie besitzen. Sie sind entlang der hexagonalen c-Achse (a_{1g}) und senkrecht dazu in der hexagonalen Ebene orientiert (e_g^π). Je nach Orientierung der linear polarisierten elektromagnetischen Strahlung kommt es somit zu einer Änderung der Absorption. Der lineare Dichroismus an der Vanadium $L_{2,3}$-Kante und der Sauerstoff K-Kante bei Raumtemperatur ist für beide Orientierungen in sehr guter Übereinstimmung mit zuvor veröffentlichten polarisationsabhängigen Messungen an Einkristallen in der PM-Phase [22, 49].

4.2 V_2O_3/(Fe,Co,Ni)-Doppellagen

In diesem Abschnitt wird nun gesondert auf die elektronischen und magnetischen Eigenschaften der Doppellagen aus V_2O_3 und den ferromagnetisch geordneten Übergangsmetallen eingegangen. Die detaillierte Diskussion der Dicken- und Rauhigkeitsabhängigkeiten der magnetischen Eigenschaften von $V_2O_3(11\bar{2}0)$/(Fe,Co,Ni)-Doppellagen (Koerzitivfeld H_c und Exchange Bias

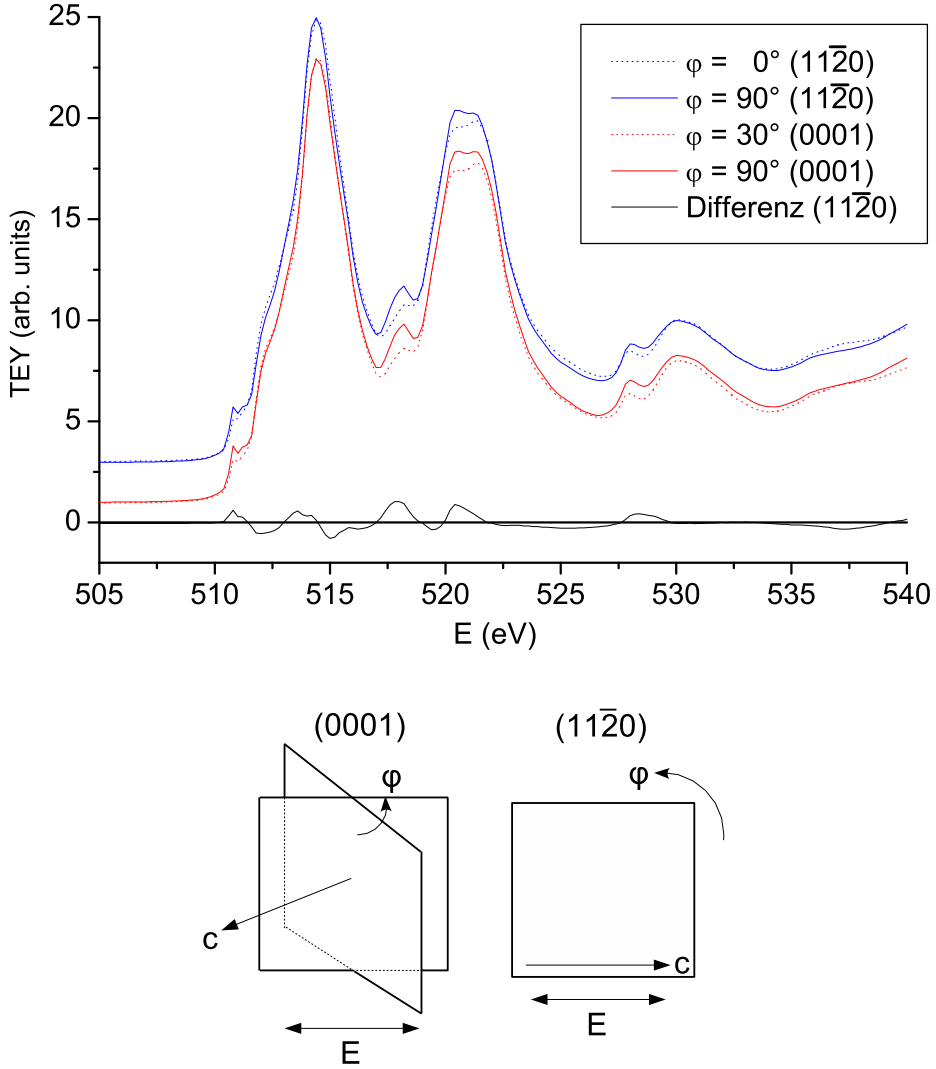

Abbildung 4.10: Linearer Röntgendichroismus an einer (11$\bar{2}$0)-orientierten (blau) und an einer (0001)-orientierten V_2O_3-Schicht (rot) bei Raumtemperatur. Die Absorptionskurven an V_2O_3(11$\bar{2}$0) sind für eine übersichtlichere Darstellung nach oben verschoben. Für die (11$\bar{2}$0)-orientierte Probe ist auch das Differenzsignal gebildet worden. Unten ist die Winkelbeziehung zwischen dem elektrischen Feldvektor E und der c-Achse für die beiden Orientierungen schematisch dargestellt.

H_{EB}) ist in der Diplomarbeit von Christian Tusche nachzulesen [32]. Im Folgenden sind die Übergangsmetalle immer auf Oxidschichten mit vergleichbarer Rauhigkeit deponiert. Ein Übersichtsartikel zu den manetischen Eigenschaften von Fe auf Vanadiumoxid ist in Physical Review B erschienen [50].

4.2.1 Kristallstruktur der Doppellagen

Die Kristallstruktur der Doppellagen von (Fe, Co, Ni) auf $(11\bar{2}0)$- bzw. (0001)-orientierten V_2O_3-Schichten wurde, wie schon zuvor bei den Einzellagen, durch Röntgenbeugung untersucht. In Abbildung 4.11 sind die an ausgewählten Schichten von Fe, Co und Ni auf $V_2O_3(11\bar{2}0)$ aufgenommenen Röntgen-Diffraktogramme zusammengefasst.

Es zeigt sich, dass die Phasen und Orientierungen der ferromagnetischen Schichten auf beiden Orientierungen von V_2O_3 gleich sind. Fe wächst in der bcc-Phase mit einer (110)-Textur, Co in der hcp-Phase mit einer (0001)-Textur und Ni in der fcc-Phase mit einer (111)-Textur. Alle diese Texturen zeigen in der Schichtebene eine hexagonale Symmetrie. Diese hexagonale Symmetrie ist auch bei den jeweiligen V_2O_3-Oberflächen wiederzuerkennen. Eine mögliche Orientierung der ferromagnetischen Schichten in der Schichtebene ist in den Abbildungen 4.12 und 4.13 dargestellt. Die Reflexlagen von Fe(110), Co(0001) und Ni(111) sind im Vergleich zum Volumenmaterial zu kleineren Werten hin verschoben. Es kommt also senkrecht zur Schichtebene zu einer Dilatation des Ebenenabstandes in der Größenordnung von wenigen ‰. Diese Dilatation senkrecht zur Schichtebene lässt sich jedoch nicht ohne weiteres verstehen, da aufgrund der Fehlpassung zum V_2O_3 eher eine Dilatation *in* der Schichtebene zu erwarten wäre. Weitwinkeldiffraktogramme an den Doppellagen mit (0001)-orientiertem V_2O_3 sind hier nicht gezeigt, da bei den gewählten Schichtdicken der Ferromagneten (1,25 nm und 2,5 nm) die Reflexe nur sehr schwer auszumachen sind. Es kann zusätzlich eine Aussage über die Orientierung der Schichten anhand der magnetischen Anisotropie in Schichtebene bei Raumtemperatur gemacht werden (siehe Abschnitt 4.2.2).

4.2.2 Magnetische Anisotropie oberhalb T_{MI}

Exemplarisch für eine Schichtdicke von 10 nm sind in Abbildung 4.14 die jeweiligen Hysteresekurven von Fe, Co und Ni auf 16 nm $V_2O_3(11\bar{2}0)$ bei Raumtemperatur in der magnetisch schweren und leichten Richtung gezeigt. Die spontanen Magnetisierungen der mit dem SQUID-Magnetometer gemessenen Fe, Co und Ni-Schichten auf den beiden Orientierungen des Vanadiumoxids sind in guter Übereinstimmung mit den Werten der Volumenmaterialien. Sie zeigen zudem keine signifikante Variation im Temperaturbereich

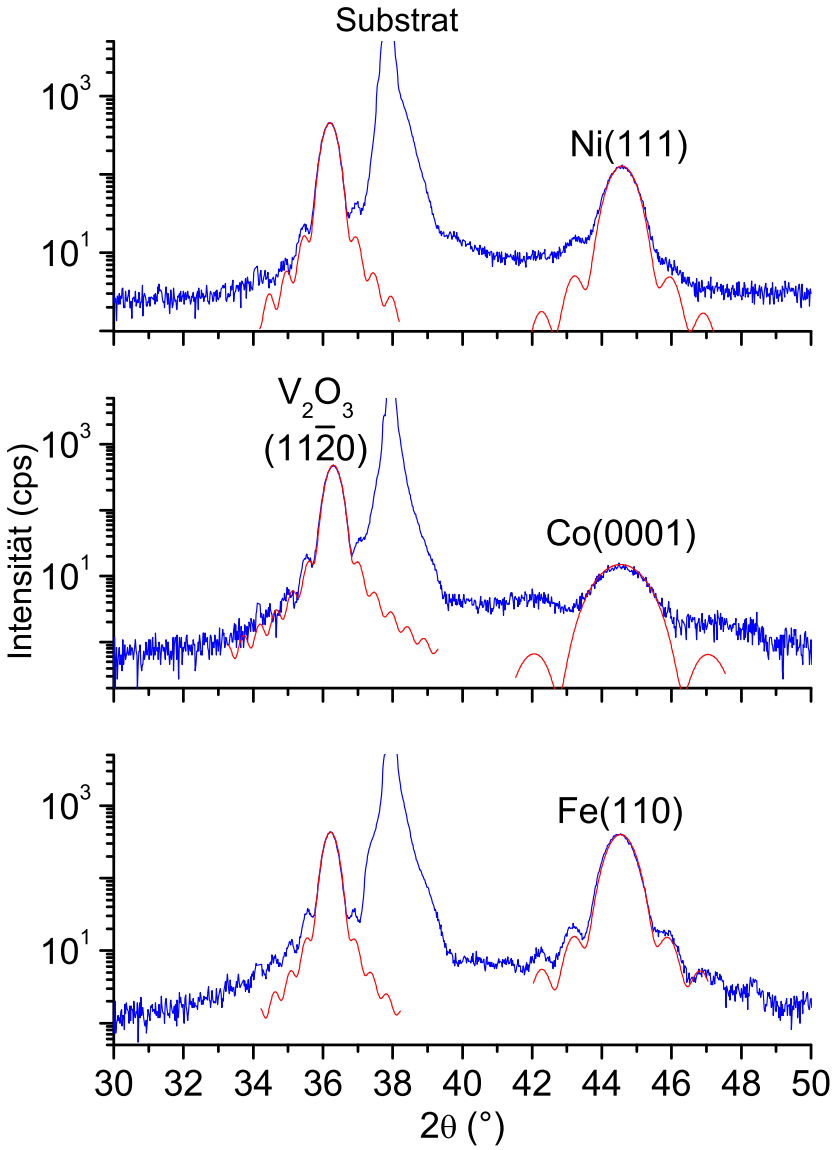

Abbildung 4.11: Röntgendiffraktogramme von Fe, Co und Ni mit einer Schichtdicke von 5 nm (Co) bzw. 10 nm (Fe, Ni) auf $V_2O_3(11\bar{2}0)$. Die Überstrukturen an den Übergangsmetall- und Oxidreflexen wurden mit einer Laufunktion angepasst (rot).

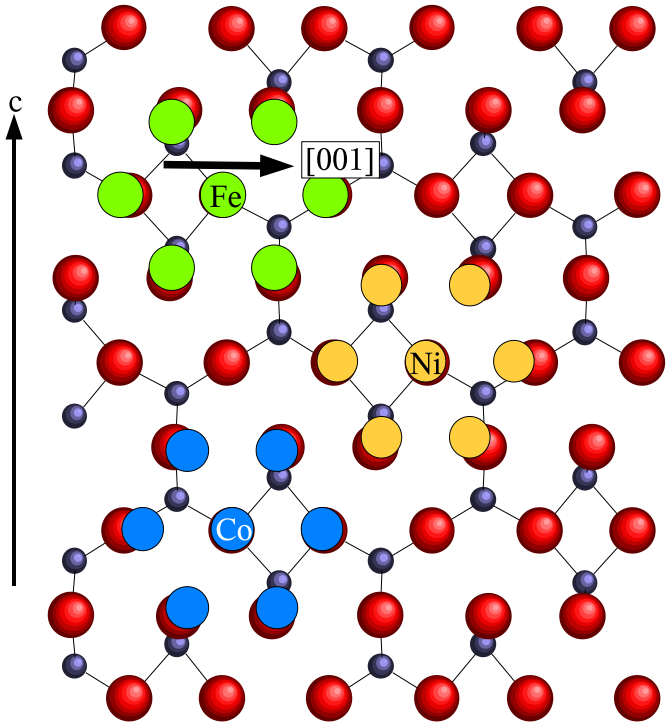

Abbildung 4.12: Sauerstoffterminierte $(11\bar{2}0)$-Oberfläche von V_2O_3 mit einer möglichen Orientierung von Fe(110)-, Co(0001)- und Ni(111)-Flächen.

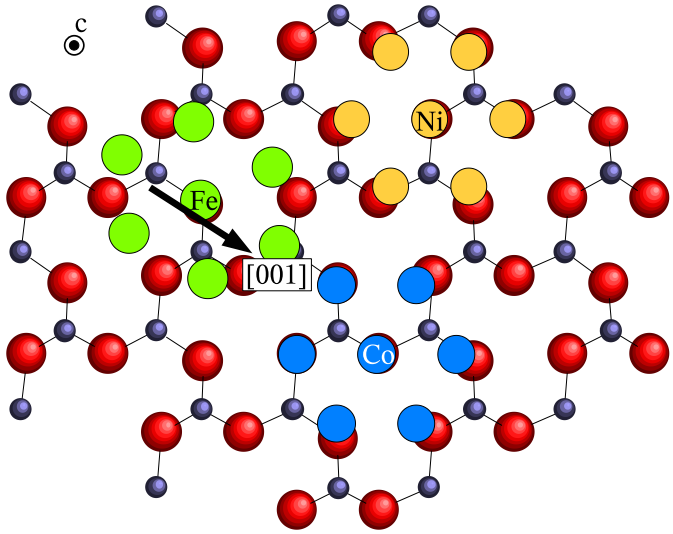

Abbildung 4.13: Sauerstoffterminierte (0001)-Oberfläche von V_2O_3 mit einer möglichen Orientierung von Fe(110)-, Co(0001)- und Ni(111)-Flächen.

von 4,2 K bis Raumtemperatur. Die Formanisotropie hält die Magnetisierung immer in der Schichtebene. Wie schon zuvor angesprochen zeigen die $(11\bar{2}0)$-orientierten V_2O_3-Schichten an der Oberfläche eine ausgeprägte Struktur. Bei den auf einer solchen Unterlage gewachsenen Übergangsmetallschichten kommt es zur Ausbildung einer magnetischen Anisotropie mit der magnetisch leichten Richtung entlang der Rillen (senkrecht zur hexagonalen c-Achse des V_2O_3) und der schweren Richtung senkrecht (parallel zur c-Achse) dazu. Diese Anisotropie in der Schichtebene ist in eindrucksvoller Weise an der Form der Hysteresekurven in Abbildung 4.14 zu erkennen.
Wenn das Magnetfeld parallel zur hexagonalen c-Achse angelegt wird (schwere Richtung) ist ein lineares Anwachsen der Magnetisierung zu beobachten. Dieses deutet auf eine Rotation der Magnetisierung von der magnetisch leichten Richtung zum äußeren Magnetfeld hin. Im Falle des Fe schaltet die Magnetisierung bei einem Feld H_S vollständig in die Feldrichtung. Das Schaltfeld zeigt ein hysteretisches Verhalten. Die Hysteresekurven von Co und Ni zeigen hingegen eine negative Krümmung. Die Annäherung der Magnetisierung an die Feldrichtung geschieht allmählich und ist von kohärenter Spin-Rotation dominiert.
Die schwere Richtung der Fe, Co und Ni-Schichten auf $V_2O_3(11\bar{2}0)$ kann mit einem Stoner-Wohlfahrt-artigen Rotationsmodell für die Magnetisierung angepasst werden. Durch Minimierung der freien Energiedichte in der Form

$$E = -M_S H \cos(\varphi) + K_1 \sin^2(\alpha_1 - \varphi) + K_2 \sin^4(\alpha_2 - \phi) \qquad (4.3)$$

nach φ für die entsprechenden Feldwerte können so Hystereseschleifen generiert werden. In Abbildung 4.15 sind die Richtungen der einzelnen Anisotropien zueinander dargestellt. Der erste Term in der Energiedichte entspricht der Zeeman-Energie des Sättigungsmomentes M_S des Ferromagneten im äußeren Feld H. Durch Anpassung der Anisotropie erster und zweiter Ordnung $K_{1,2}$ und deren Winkel zur Feldachse $\alpha_{1,2}$ wird eine beste Übereinstimmung zu den experimentellen Daten ermittelt. Eine Anpassung für die jeweiligen magnetisch leichten Richtungen ist hier nicht vorgenommen, da in diesem Fall das Ummagnetisierungsverhalten von Domänennukleation dominiert wird, welche jedoch in dem hier verwendeten kohärenten Rotationsmodell nicht enthalten ist. In Tabelle 4.2 sind die entsprechenden Werte für die Anisotropiekonstanten erster und zweiter Ordnung aufgelistet. Besonders ins Auge fällt, dass der zuvor beschriebene qualitative Unterschied zwischen Fe und den anderen beiden Ferromagneten sich in einer negativen Kopplungskonstanten zweiter Ordnung K_2 niederschlägt.

Der Ursprung der Anisotropie in Schichtebene bei Raumtemperatur besteht, wie in Abschnitt 2.1.4 bereits erwähnt wurde, neben der Kristallanisotropie des Volumenmaterials aus zwei Beiträgen von der Grenzfläche. Zum einen

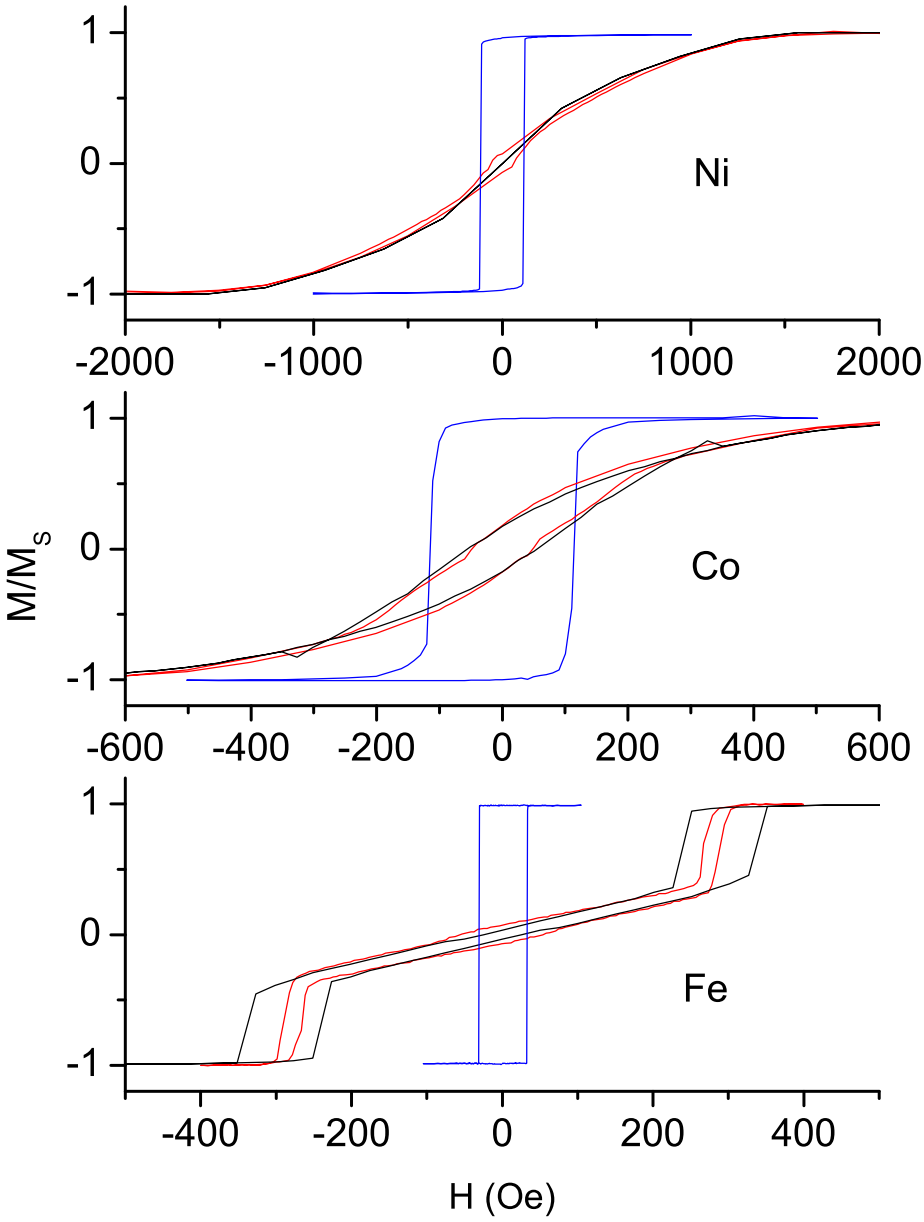

Abbildung 4.14: Hysteresekurven von 10 nm Fe, Co und Ni senkrecht (blau) und parallel (rot) zur hexagonalen c-Achse auf 16 nm $V_2O_3(11\bar{2}0)$. Die Simulationen für die jeweiligen magnetisch schweren Richtungen sind schwarz dargestellt.

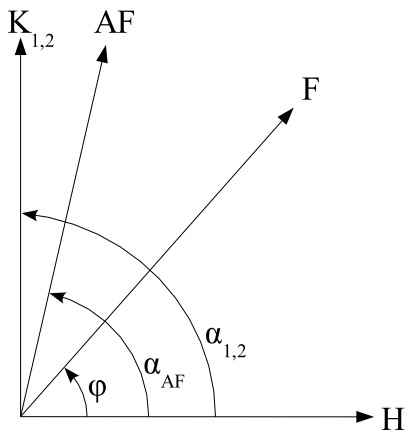

Abbildung 4.15: Winkelbeziehung zwischen dem äußeren Magnetfeld H, der Magnetisierung des Ferromagneten F, den Anisotropien erster und zweiter Ordnung $K_{1,2}$ des Ferromagneten, als auch der leichten Richtung des Antiferromagneten AF.

	Fe	Co	Ni
K_1 in $\frac{erg}{cm^3}$	$7,0 \cdot 10^5$	$2,5 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^5$
K_2 in $\frac{erg}{cm^3}$	$-3,2 \cdot 10^5$	$7,5 \cdot 10^4$	$1,0 \cdot 10^5$

Tabelle 4.2: Anisotropiekonstanten erster und zweiter Ordnung aus den Anpassungen des Modells aus Gleichung 4.3 für die Hysteresen in schwerer Richtung von 10 nm Fe, Co und Ni auf 16 nm $V_2O_3(11\bar{2}0)$. Der Winkel der magnetisch leichten Richtung zur Feldrichtung ist in allen drei Fällen $\alpha_{1,2} = 90°$.

ist das die durch die strukturierte Oberfläche des Oxids induzierte dipolare magnetische Kopplung. Zum anderen kommen noch magnetokristalline Beiträge von Stufenkanten (vgl. Abbildung 4.5) hinzu, da an diesen Kanten die lokale Symmetrie der Oberfläche gebrochen ist. Beide Effekte spielen an der Grenzfläche zu den facettierten $(11\bar{2}0)$-Oberflächen des V_2O_3 eine Rolle. Da beide Beiträge zu einer parallelen Ausrichtung entlang der Strukturen führen können, kann an dieser Stelle jedoch nicht zwischen diesen beiden Beiträgen unterschieden werden. Im weiteren Verlauf soll dieser Anisotropiebeitrag vereinfachend als Formanisotropie durch die Rillen bezeichnet werden.
Die Beiträge der Volumen-Kristallanisotropie spielen bei den hier beobachteten Orientierungen nur eine untergeordnete Rolle. Die leichte Richtung der Kristallanisotropie für Ni(111)- und Co(0001)-Schichten sollte senkrecht zur Schichtebene liegen, die Magnetisierung bleibt wegen der Formanisotropie der dünnen Schicht in der Ebene. In der Schichtebene besitzen die Schichten in der genannten Orientierung eine hexagonale Symmetrie und haben keine ausgeprägte Anisotropie. Anders sieht die ganze Betrachtung für das Eisen aus. Hier liegt, wie in Abbildung 4.13 skizziert, die magnetisch leichte Richtung [001] in der Schichtebene und kann somit in Konkurrenz mit der Formanisotropie durch die Rillen treten. So ist das qualitativ andere Ummagnetisierungsverhalten von Fe im Vergleich zu Co und Ni auf den beiden Orientierungen des V_2O_3 zu verstehen. Die Richtung der magnetisch leichten Kristallrichtung [001] muss mehr oder weniger parallel zur Formanisotropie durch die Rillen liegen, da sonst die magnetisch leichte Richtung keine 100 % Remanenz zeigen sollte.

Ganz anders sieht das Ummagnetisierungsverhalten auf $V_2O_3(0001)$ aus. Wie schon zuvor in den AFM-Aufnahmen illustriert, zeigen diese Schichten eine isotrope Oberfläche mit geringer Rauhigkeit. Durch das Fehlen der Formanisotropie in der Schichtebene wird die Anisotropie von Fe, Co und Ni durch die Volumen-Kristallanisotropie bestimmt. In Abbildung 4.16 sind für jeweils 2,5 nm dicke Fe(110)-, Co(0001)- und Ni(111)-Schichten auf 16 nm $V_2O_3(0001)$ die Koerzitivfelder in der Schichtebene in einem Polardiagramm zusammengefasst. Es ist zu erkennen, dass Co(0001) und Ni(111), wie zu erwarten, keine ausgeprägte Anisotropie in der Ebene zeigen. Bei Fe(110) jedoch liegt die leichte Richtung [001] in der Schichtebene und es kann eine leichte Anisotropie des Koerzitivfeldes beobachtet werden.

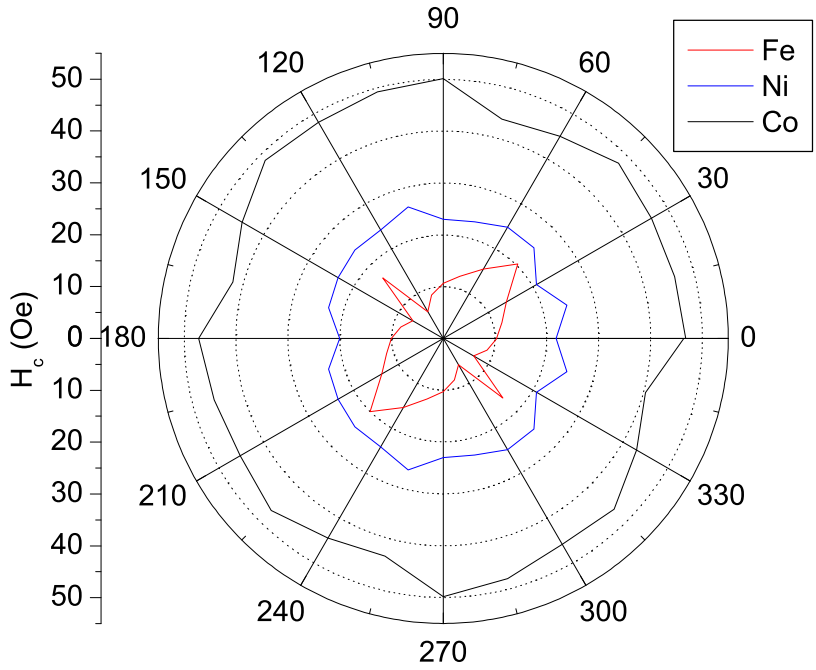

Abbildung 4.16: Anisotropie des Koerzitivfeldes in der Schichtebene von jeweils 2,5 nm Fe, Co und Ni auf (0001)-orientiertem V_2O_3.

4.2.3 Exchange Bias in V_2O_3/(Fe,Co,Ni)-Doppellagen

Werden die oben beschriebenen Doppellagen nun in einem äußeren Magnetfeld unter die Metall-Isolator Übergangstemperatur abgekühlt, so kommt es zu einer magnetischen Kopplung der ferromagnetischen Schicht an den Antiferromagneten V_2O_3. Dazu wurden temperaturabhängige Hysteresekurven aufgenommen. Falls es nicht extra erwähnt wird, ist das Kühlfeld immer $H_{fc} = -50$ kOe. Exemplarisch sind hier die Hysteresekurven in den jeweiligen leichten Richtungen für die drei Übergangsmetalle auf $V_2O_3(11\bar{2}0)$ in Abbildung 4.17 und $V_2O_3(0001)$ in Abbildung 4.18 gezeigt. Bei den auf der anisotropen $(11\bar{2}0)$-Oberfläche von V_2O_3 deponierten Co und Ni Schichten ist sowohl entlang der c-Achse (schwere Richtung), als auch senkrecht dazu (leichte Richtung) ein Exchange Bias zu beobachten. Der absolute Wert des Exchange Bias ist in der leichten Richtung etwa doppelt so groß wie in der schweren Richtung (vergleiche Tabelle 4.3). Abgesehen von der absoluten Größe des Exchange Bias ist die Temperaturabhängigkeit für die beiden Orientierungen in der Schichtebene die gleiche. Auf der (0001)-Oberfläche des Vanadiumoxids zeigen Fe, Co und Ni einen Exchange Bias, der in der Schichtebene keine erkennbare Winkelabhängigkeit hat. Bei allen im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Proben ist das Vorzeichen des Exchange Bias positiv, also entgegengesetzt zum Kühlfeld gerichtet.
Die einzige systematische Ausnahme bildet Fe auf $V_2O_3(11\bar{2}0)$. An diesem System ist bei keiner der gemessenen Schichtdicken ein Exchange Bias zu beobachten gewesen! In Abbildung 4.19 ist für dieses System die magnetisch leichte Richtung das Koerzitivfeld bei 300 K und 10 K dargestellt. In der schweren Richtung ist darauf verzichtet worden, da bei der speziellen Form der Hysteresen (siehe Abbildung 4.14) kein vernünftiges Koerzitivfeld angegeben werden kann. Über die mikroskopische Ursache des Ausbleibens des Exchange Bias Effektes wird ausführlich in Kapitel 4.2.5 eingegangen.

In den Abbildungen 4.19 und 4.20 ist das temperaturabhängige Verhalten des Koerzitivfeldes und des Exchange Bias der Fe-, Co- und Ni-Schichten auf den beiden Orientierungen des Vanadiumoxids zusammengefasst. Das Einsetzen des Exchange Bias passt, im Rahmen der Ungenauigkeiten bei der Bestimmung von T_{MI}, sehr gut zu der jeweiligen Metall-Isolator Übergangstemperatur der V_2O_3-Schichten aus den Widerstandsmessungen. Die Doppellagen mit $(11\bar{2}0)$-orientiertem V_2O_3 zeigen eine höhere Ordnungstemperatur ($T_{AF} = 145$ K) als die auf (0001)-orientiertem V_2O_3 ($T_{AF} = 100$ K). Dieser Unterschied kann durch die mechanischen Spannungen in den dünnen V_2O_3-Filmen erklärt werden, wie es in Abschnitt 4.1.1 und 4.1.2 getan wurde. Es handelt sich nicht um einen Einfluss der Schichtdicke des Antiferromagneten, da kein Unterschied in der Ordnungstemperatur zu beobachten ist, wenn

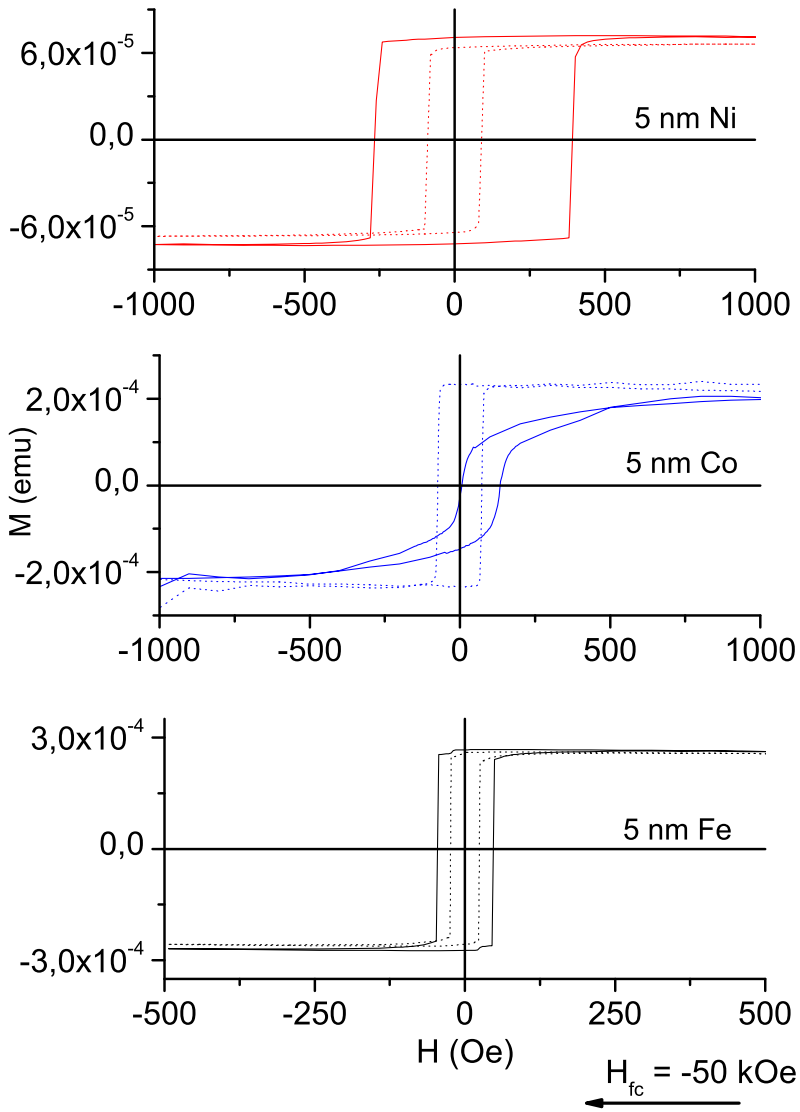

Abbildung 4.17: Hystereseschleifen von 5 nm Fe, Co und Ni auf 16 nm dicken $(11\bar{2}0)$-orientierten V_2O_3-Schichten gemessen in der magnetisch leichten Richtung (senkrecht zur c-Achse des Oxids). Die durchgezogenen Graphen sind bei 10 K, die gestrichelten bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Richtung des Exchange Bias ist entgegengesetzt zum Kühlfeld H_{fc}.

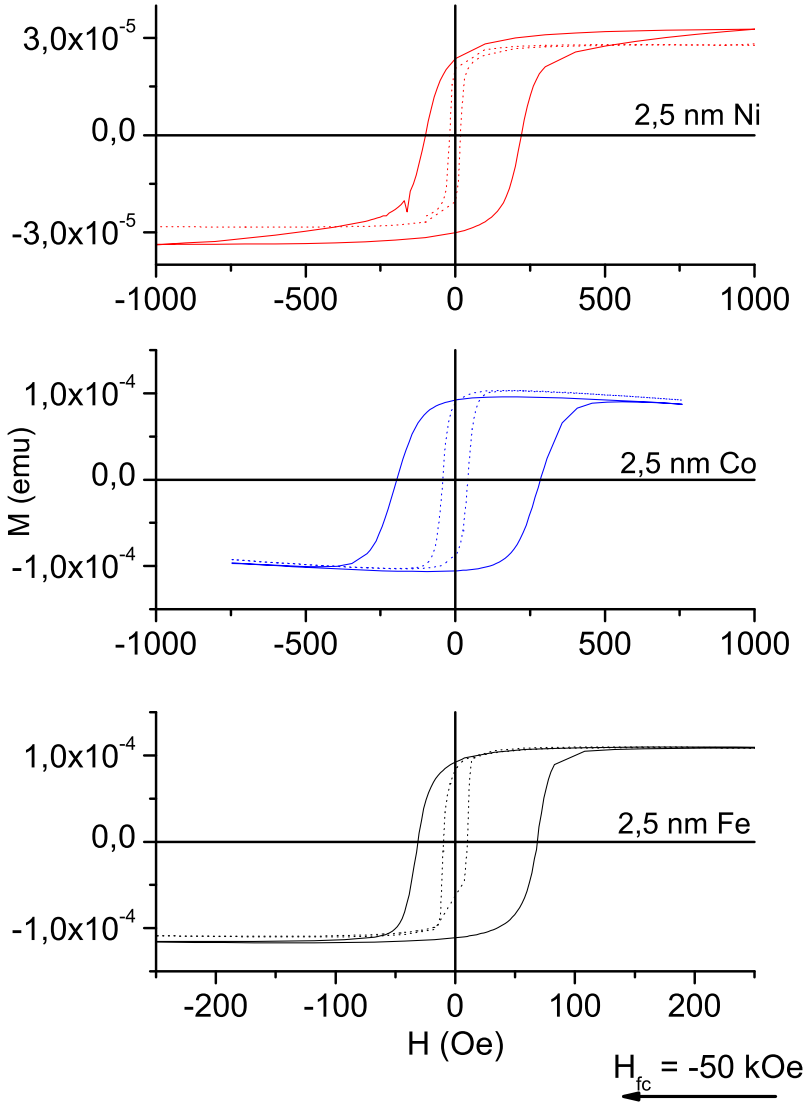

Abbildung 4.18: Hystereseschleifen von 2,5 nm Fe, Co und Ni auf 16 nm dicken (0001)-orientierten V_2O_3-Schichten. Die durchgezogenen Graphen sind bei 10 K, die gestrichelten bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Richtung des Exchange Bias ist entgegengesetzt zum Kühlfeld H_{fc}.

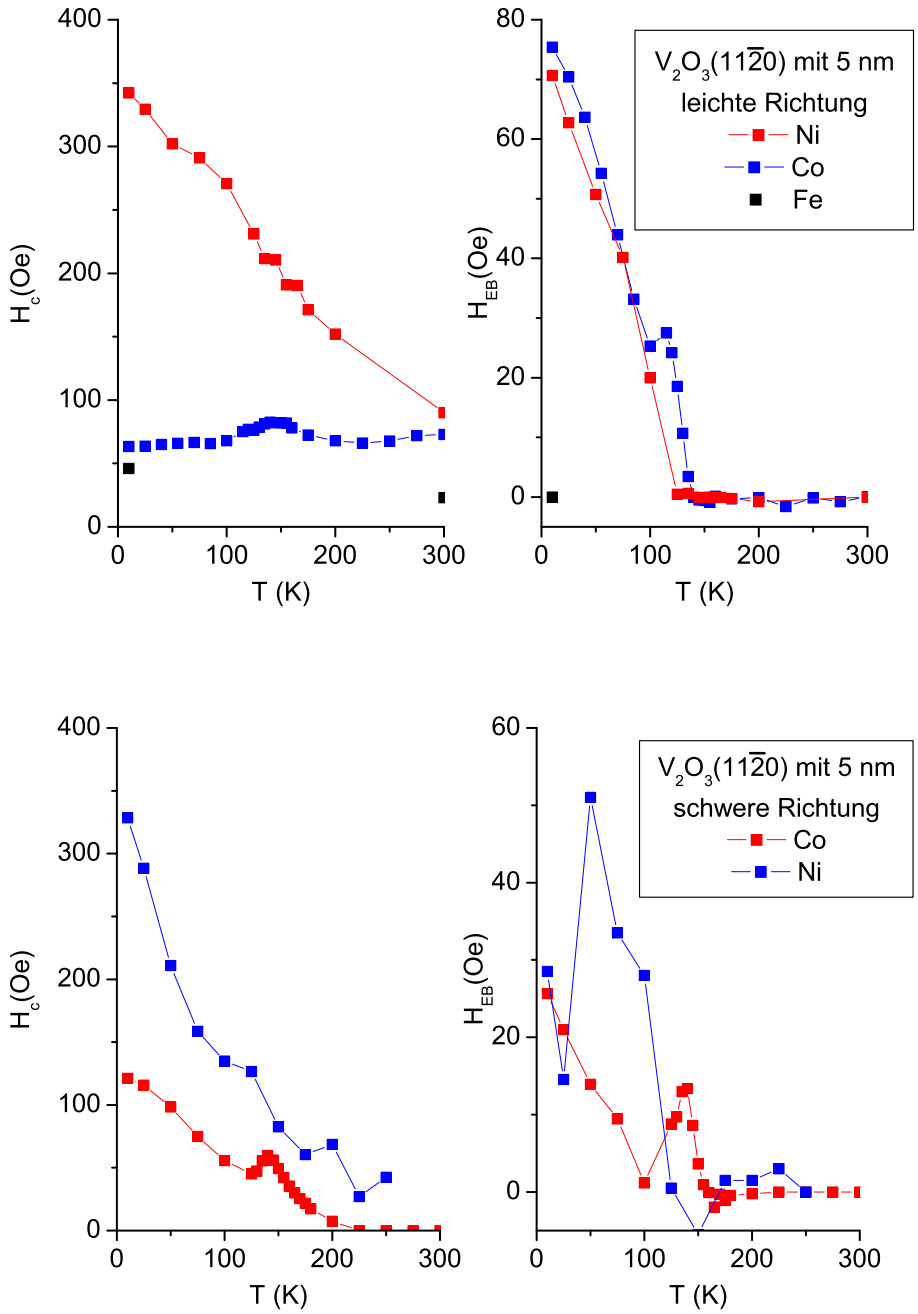

Abbildung 4.19: Temperaturabhängiger Verlauf des Koerzitivfeldes (links) und des Exchange Bias (rechts) an jeweils 5 nm Fe, Co und Ni auf $V_2O_3(11\bar{2}0)$ in der magnetisch leichten (oben) und schweren Richtung (unten).

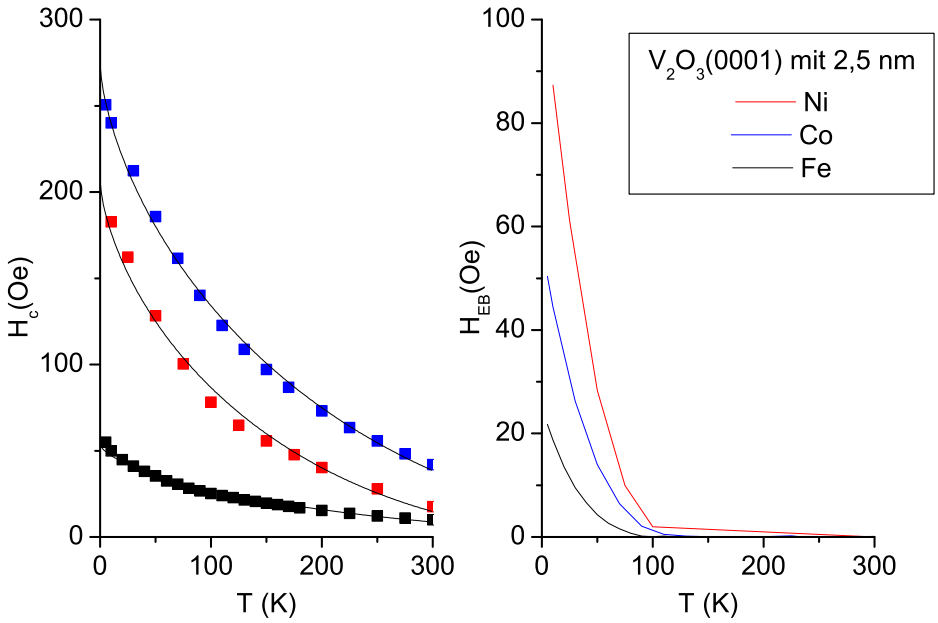

Abbildung 4.20: Temperaturabhängiger Verlauf des Koerzitivfeldes (links) und des Exchange Bias (rechts) an jeweils 2,5 nm Fe, Co und Ni auf $V_2O_3(0001)$. Der Verlauf des Koerzitivfeldes wurde mit einem Domänen-Pinning-Modell nach Gaunt [51] angepasst. Die Werte für den Parameter T_0 aus dem Gaunt Modell sind 650 K (Fe), 607 K (Co) und 478 K (Ni).

die FM-Schichten auf 16 nm oder auf 80 nm V_2O_3 deponiert wurden. Ein Einfluss der Schichtdicke des Antiferromagneten auf den Exchange Bias sollte demnach erst bei geringeren Dicken auftreten. Bei den Messungen in der schweren Richtung auf dem $(11\bar{2}0)$-orientierten Vanadiumoxid ist die Auswertung der Koerzitivfelder und Verschiebungsfelder schwierig, da die Remanenz dieser Schichten fast verschwindet. Aus diesem Grund ist die Magnetisierung in der Nähe der Koerzitivfelder nur sehr klein. Die statistischen Fehler bei der Bestimmung von H_c und H_{EB} betragen bei diesen Schichten bis zu 30 %. Die durch die Formanisotropie der Rillen induzierte uniaxiale Anisotropie in Schichtebene auf $V_2O_3(11\bar{2}0)$ bleibt im Falle des Fe und Ni auch unterhalb der Übergangstemperatur erhalten. Hingegen dreht sich die Richtung der magnetisch leichten Achse der Co-Schichten in Schichtebene um etwa 90°. Eine genauere Analyse mit Hilfe des bereits bei Raumtemperatur angewendeten Rotationsmodells wird im nächsten Abschnitt unternommen.
Die einheitliche Temperaturabhängigkeit der in Abbildung 4.20 gezeigten Koerzitivfeldstärken der Fe-, Co- und Ni-Schichten auf $V_2O_3(0001)$ ist besonders auffällig. Sie nehmen überproportional mit sinkender Temperatur zu. Da die Curie-Temperatur der drei untersuchten Ferromagneten auch bei den geringsten Schichtdicken weit oberhalb von Raumtemperatur liegt, kann es sich hierbei nicht um einen Einfluss der Temperaturabhängigkeit der magnetokristallinen Volumenanisotropie handeln.
Gaunt hat ein Modell für die Temperaturabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke aufgestellt, welches statistisch verteilte, starke Haftzentren für die Domänenwände annimmt [51]. Er erwartet eine Temperaturabhängigkeit entsprechend:

$$\left(\frac{H_c}{H_c^{T=0K}}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{2}{3}}\right) \tag{4.4}$$

Die Konstante T_0 ist bestimmt durch die Domänenwandbreite und die Kraft der Haftzentren. Der qualitative Verlauf des Koerzitivfeldes der Ferromagneten auf (0001)-orientiertem V_2O_3 wird von dem Gaunt-Modell sehr gut reproduziert (siehe Abbildung 4.20), ein quantitativer Vergleich soll an dieser Stelle nicht angestellt werden. Die Frage nach einer mikroskopischen Ursache der Haftzentren muss an dieser Stelle unbeantwortet bleiben. Es können sowohl strukturelle Defekte, als auch die magnetische Kopplung zu den magnetischen Momenten des Vanadiumoxids in Betracht kommen.
Mit diesem Modell nicht zu beschreiben sind die Schichten von Fe, Co und Ni auf dem $(11\bar{2}0)$-orientierten V_2O_3, da in diesen Fällen die Koerzitivfeldstärken nicht nur durch eine Domänenwandbewegung, sondern auch durch die starke Anisotropie (und deren Drehung in der Schichtebene beim Co) in der Schichtebene beeinflusst werden.

V_2O_3	$(11\bar{2}0)$		
FM	Fe	Co	Ni
$J_{F/AF}$ $\|c$ in $\frac{erg}{cm^2}$	0	$26,9 \cdot 10^{-3}$	$9,1 \cdot 10^{-3}$
$J_{F/AF}$ $\perp c$ in $\frac{erg}{cm^2}$	0	$49,3 \cdot 10^{-3}$	$22,6 \cdot 10^{-3}$
V_2O_3	(0001)		
FM	Fe	Co	Ni
$J_{F/AF}$ in $\frac{erg}{cm^2}$	$6,74 \cdot 10^{-3}$	$15,2 \cdot 10^{-3}$	$9,96 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 4.3: Aus Gleichung 4.5 bestimmte Grenzflächenenergien zwischen den Ferromagneten (FM) und dem Antiferromagneten V_2O_3 in der Orientierung $(11\bar{2}0)$ (leichte Richtung $\perp c$, schwere Richtung $\|c$) und (0001) bei $T = 10$ K.

Für alle Schichten, die einen Exchange Bias zeigen, skaliert die Größe des Exchange Bias H_{EB} mit der reziproken Sättigungsmagnetisierung und der reziproken Schichtdicke des Ferromagneten. Um die unterschiedlichen Systeme miteinander vergleichen zu können ist es üblich, die Größe des Exchange Bias auf eine Flächenenergiedichte $J_{F/AF}$ umzurechenen [5]. Dazu wird der Exchange Bias mit der Sättigungsmagnetisierung des Ferromagneten und dessen Schichtdicke multipliziert.

$$J_{F/AF} = M_F t_F H_{EB} \tag{4.5}$$

Die sich daraus ergebenden Werte bei der Temperatur von 10 K sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Es fällt dabei ins Auge, dass die Fe-Schichten nicht nur auf dem $(11\bar{2}0)$-orientierten V_2O_3 keinen Exchange Bias zeigen, sondern auch auf dem (0001)-orientierten V_2O_3 den kleinsten Wert für die Kopplungskonstante unter den drei Übergangsmetallen zeigt. Beim Co ist die Kopplungskonstante in etwa doppelt so groß wie die des Ni. Das gilt sowohl in der schweren und leichten Richtung auf $V_2O_3(11\bar{2}0)$ als auch auf $V_2O_3(0001)$.
Co zeigt nicht nur die größte Kopplungskonstante sondern auch eine Drehung der magnetisch leichten Richtung in der Schichtebene, wenn die Probe unter T_{MI} abgekühlt wird. Darauf wird im nächsten Abschnitt genauer eingegangen.

4.2.4 Magnetische Anisotropie unterhalb T_{MI}

Im Falle der Co-Schichten auf $(11\bar{2}0)$-orientiertem V_2O_3 kommt es beim Übergang zu tiefen Temperaturen zu einer Vertauschung der magnetisch leichten und schweren Richtung. Die Hysteresen parallel und senkrecht zur c-Achse des Oxids sind exemplarisch für eine Schichtdicke von 5 nm Co bei Raumtemperatur, 155 K und 25 K in Abbildung 4.21 dargestellt. Die leichte Richtung

	$T = 300$ K	$T = 10$ K
J_1 in $\frac{erg}{cm^2}$	$6,0 \cdot 10^{-2}$	$6,0 \cdot 10^{-2}$
J_2 in $\frac{erg}{cm^2}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$
$J_{F/AF}$ in $\frac{erg}{cm^2}$	0	$-2,25 \cdot 10^{-2}$
$J_{1,F/AF}$ in $\frac{erg}{cm^2}$	0	$19 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 4.4: Anisotropiekonstanten oberhalb ($T = 300$ K) und unterhalb ($T = 25$ K) der Metall-Isolator Übergangstemperatur für eine 5 nm dicke Co Schicht auf 16 nm $V_2O_3(11\bar{2}0)$.

des Ferromagneten bei tiefen Temperaturen liegt dann senkrecht zur leichten Richtung des Antiferromagneten. Eine solche senkrechte Kopplung wurde von Koon für kompensierte Oberflächen auch theoretisch beschrieben (siehe Abschnitt 2.1.2). Für die eigentlich unkompensierte $(11\bar{2}0)$-Oberfläche kommt es durch die Oberflächenstruktur des Oxids zu einer teilweisen Kompensation. Es ist jedoch ungeklärt, warum sowohl die Ni-Schichten auf $V_2O_3(11\bar{2}0)$, als auch die Schichten der Ferromagneten auf dem eigentlich kompensierten $V_2O_3(0001)$ keinen solchen Anisotropiebeitrag bei tiefen Temperaturen zeigen.

Um die Hysteresekurven von Kobalt in der schweren Richtung auf $(11\bar{2}0)$-orientiertem V_2O_3 anzupassen, muss nun auch die Kopplung zum Antiferromagneten in der Energiedichte aus Gleichung 4.3 berücksichtigt werden. Das geschieht durch einen Term linear im Skalarprodukt von Magnetisierung des Ferromagneten und dem äußeren Feld, der den Exchange Bias beschreibt und durch einen Term der quadratisch in die Energiedichte eingeht. Dieser Term ist verantwortlich für die senkrechte Kopplung zwischen Ferromagnet und Antiferromagnet wie sie in Abschnitt 2.1.2 beschrieben wurde und kommt als weitere uniaxiale Anisotropie zur Kristallanisotropie bzw. Formanisotropie hinzu:

$$\Delta E = +J_{F/AF} \cos(\alpha_{AF} - \varphi) + J_{1,F/AF} \cos^2(\alpha_{AF} - \varphi) \tag{4.6}$$

Die Winkelbeziehungen der Kopplungskonstanten sind Abbildung 4.15 zu entnehmen. Die leichte Richtung des Antiferromagneten liegt senkrecht zur hexagonalen c-Achse und damit bei den $(11\bar{2}0)$-orientierten V_2O_3-Schichten parallel zu den Rillen auf der Oberfläche. Nach dem Modell für unkompensierte Oberflächen mit Rauhigkeit sollte eine Kopplung senkrecht zur leichten Richtung des Antiferromagneten zu erwarten sein, also senkrecht zu den Rillen.

In Tabelle 4.4 sind die aus der Simulation der Hysteresekurven einer 5 nm dicken Co Schicht auf 16 nm $V_2O_3(11\bar{2}0)$ bei Raumtemperatur und bei 10 K

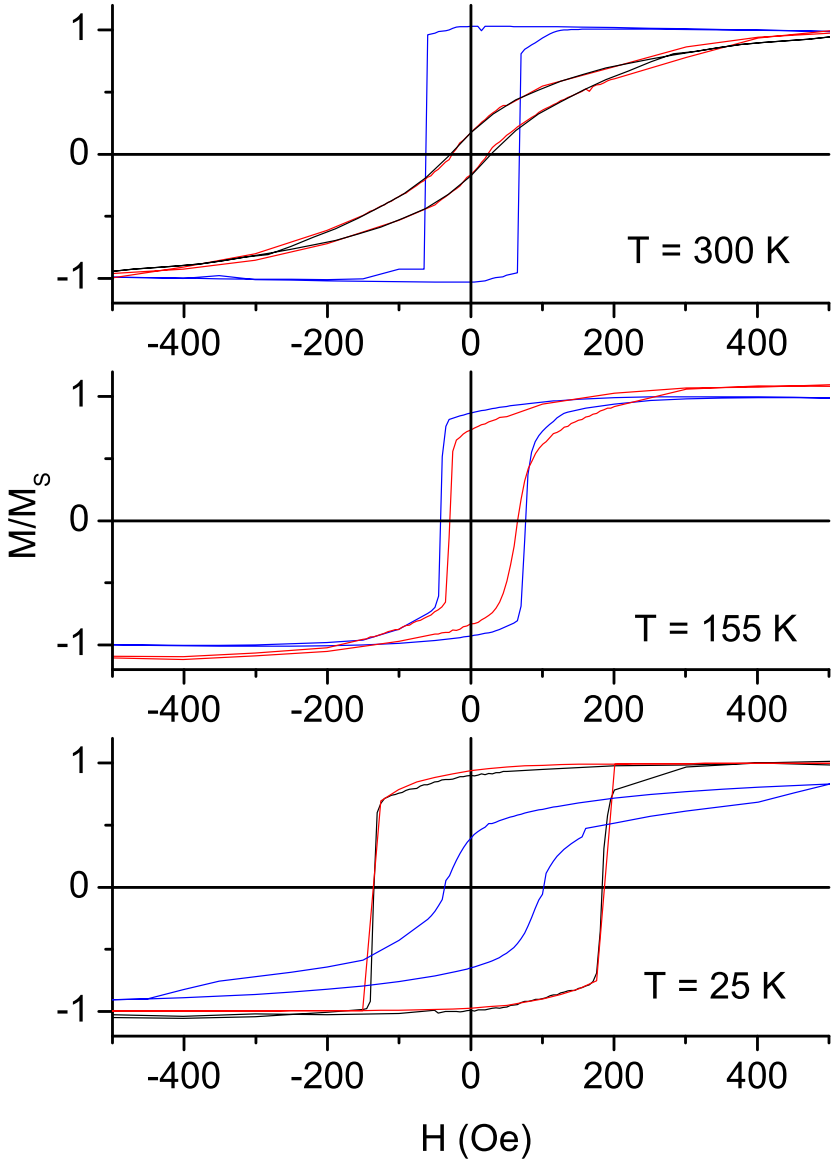

Abbildung 4.21: Hystereseschleifen einer 5 nm dicken Co-Schicht senkrecht (rot) und parallel (blau) zu den Rillen des $V_2O_3(11\bar{2}0)$. In der schweren Richtung ist bei 300 K und 25 K eine Simulation der Hysteresekurve durchgeführt worden (schwarz).

zusammengefasst. Die Anisotropie bei Raumtemperatur stammt von der Formanisotropie der Rillen auf der Oberfläche des V_2O_3. Bei der Anpassung an die Messdaten wurde die Formanisotropie als temperaturunabhängig angenommen. Der Anteil von der biquadratischen Kopplung an den Antiferromagneten wurde dann bei tiefen Temperaturen hinzugenommen. Es fällt auf, dass das für den Exchange Bias verantwortliche $J_{F/AF}$ ungefähr eine Größenordnung kleiner als die biquadratische Kopplungskonstante $J_{1,F/AF}$ ist. Diese Bedingung geht konform mit der aus dem Modell von Stamps in Gleichung 2.7. Die für den Exchange Bias verantwortliche Kopplungskonstante $J_{F/AF}$ stimmt sehr gut mit der Grenzflächenenergie für die schwere Richtung aus Tabelle 4.3 überein.

4.2.5 XMCD an einzelnen Monolagen von Fe und Co auf V_2O_3

Um dem Grund für das unerwartete Ausbleiben des Exchange Bias bei den Doppellagen aus Fe(110) und $V_2O_3(11\bar{2}0)$ auf die Schliche zu kommen, wurden an diesen Schichten XMCD-Messungen bei Bedeckungen von wenigen Monolagen von Fe und Co durchgeführt. Das dichroische Signal wurde mit den Summenregeln ausgewertet, um eine quantitative Aussage über die Spin- und Bahnmomente am Fe und Co zu erhalten. Das genaue Vorgehen bei der Auswertung ist in Abschnitt 3.6.2 beschrieben.
Zur Auswertung der mit der TEY-Methode gemessenen Absorptionsspektren müssen diese für Sättigungseffekte, auch Selbstabsorptionseffekte genannt, korrigiert werden [52]. Sie treten auf, wenn die Austrittstiefe der für das Messignal relevanten Elektronen (typisch 20 Å für Fe und Co) in die Größenordnung der Eindringtiefe der Röntgenstrahlung kommt. Das Messignal ist dann nicht mehr proportional zum Photoabsorptionsquerschnitt, wenn die Photonenenergie variiert wird. Bei streifendem Einfall ergeben sich die größten Korrekturen, da dann der geometrische Weg der Röntgenstrahlung in der Probe verlängert ist. Die Sättigungseffekte des dichroischen Signals spielen bei den hier untersuchten Schichtdicken im Bereich von 20 Å und weniger nur eine untergeordnete Rolle. Das zeigen exemplarisch durchgeführte winkelabhängige Messungen an einer 16 Å dicken Fe-Schicht. Die sich daraus ergebenden Korrekturen sind in der Größenordnung von einigen Prozent und liegen damit innerhalb der angegebenen Fehlerbalken für die Spin- und Bahnmomente.
Um den Einfluss einer Oxidation der Fe- und Co-Schichten an der Grenzfläche zum Vanadiumoxid bzw. der Oberfläche zu veranschaulichen, sind in Abbildung 4.22 das Absorptions- und XMCD-Signal einer in einem schlechten Va-

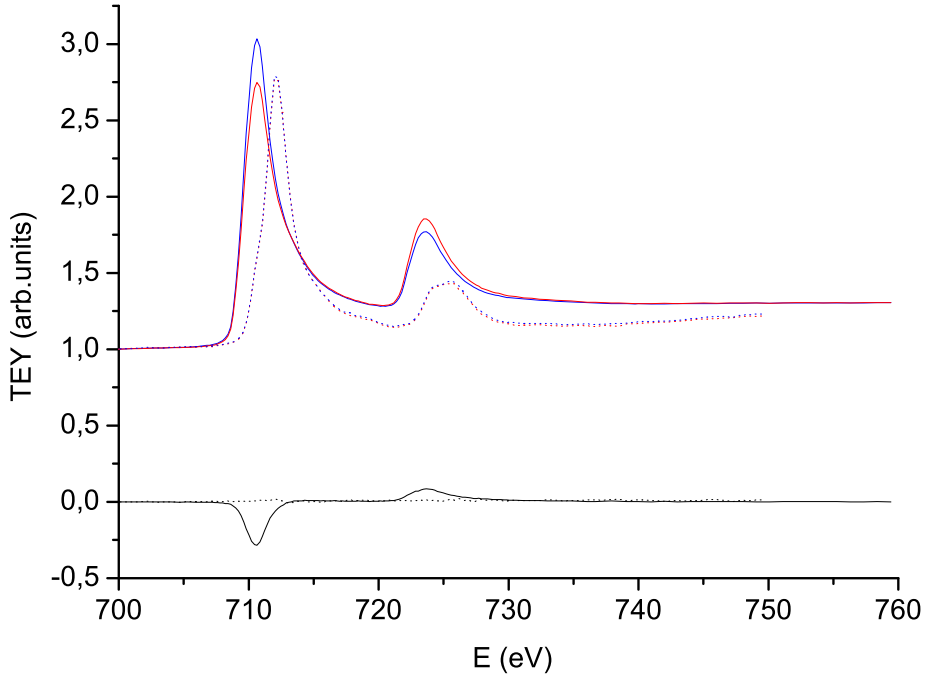

Abbildung 4.22: Absorptionsspektren für beide Feldrichtungen und XMCD an den $L_{2,3}$-Kanten des Fe einer sauberen, 2 Monolagen dicken Fe Schicht auf V_2O_3 (durchgezogene Linien) und einer oxidierten Fe Monolage (gestrichelt).

kuum oxidierte Monolage Fe gezeigt. Im Falle einer Oxidbildung der dünnen Übergangsmetalle ist die Position der $L_{2,3}$-Kante von Co und Fe verschoben und durch das Kristallfeld des umgebenden Sauerstoffs eine ausgeprägtere Struktur der Kanten zu erwarten. Für die im Folgenden diskutierten Messergebnisse lassen die Form und Lage der Absorptionskanten und die Größe des XMCD-Signals auch für die geringsten Bedeckungen nicht auf eine Oxidbildung schließen.

Zuerst soll an dieser Stelle auf das schichtdickenabhängige Verhalten der Spin- und Bahn-Momente von Fe auf $V_2O_3(0001)$ eingegangen werden. In dieser Orientierung zeigt das Fe im Gegensatz zu den Schichten auf $(11\bar{2}0)$-orientiertem V_2O_3 einen Exchange Bias.

In Abbildung 4.23 ist das mittlere Spin-Moment pro Fe-Atom in Abhängigkeit von der Schichtdicke in nominellen Monolagen (ML) aufgetragen. Die Schichtdicke kann anhand der Sprunghöhe der $L_{2,3}$-Kante des Fe sehr gut kontrolliert werden und ist zusätzlich durch eine Schwingquarzwaage geeicht

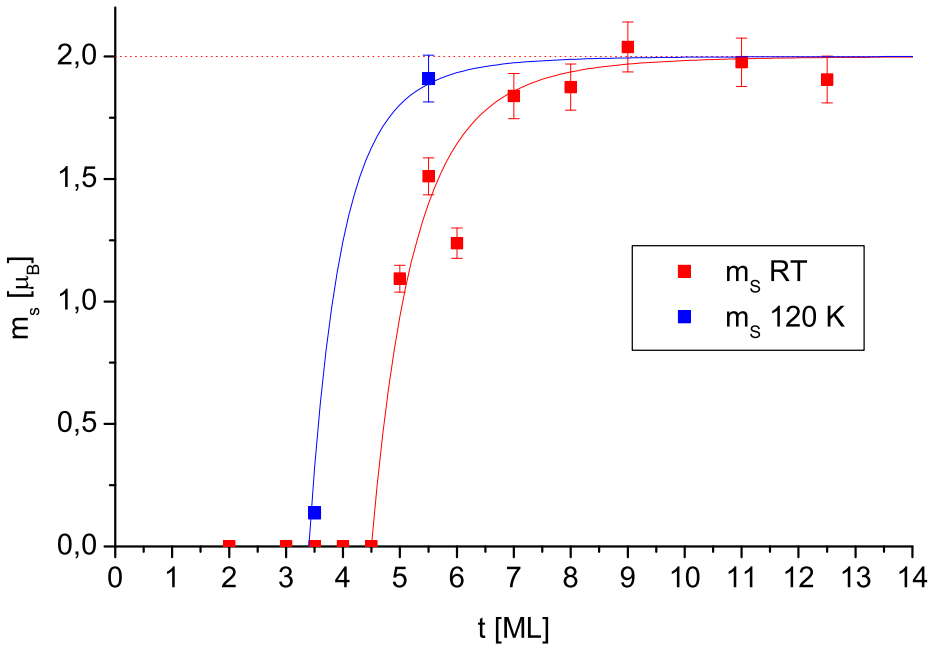

Abbildung 4.23: Mittleres Spin-Moment von Fe auf $V_2O_3(0001)$ in Abhängigkeit der Fe-Bedeckung in nominellen Monolagen bei Raumtemperatur (rot) und bei 120 K (blau). Die durchgezogenen Linien sind keine Anpassungen, sondern nur Hilfslinien. Die gestrichelte Linie repräsentiert den Wert des Volumenmaterials [42].

worden. LEED Aufnahmen an diesen Fe-Schichten zeigen eine Struktur, wie sie vom bcc-Fe her zu erwarten wäre. Die Reflexe sind jedoch nicht sehr scharf, was auf den Wachstumsmodus der Schichten schließen lässt, der später ausführlich diskutiert werden soll. Diese Aufnahmen konnten nicht mit einer Kamera aufgenommen werden und müssen an dieser Stelle fehlen. Eine Monolage bcc-Fe(110) entspricht nominell einer Schichtdicke von 2,03 Å.
Da diese XMCD-Messungen, im Gegensatz zu denen an Fe und Co auf $V_2O_3(11\bar{2}0)$, nur in Remanenz aufgenommen werden konnten, sind die Spin-Momente entsprechend den SQUID-Messungen auf den Sättigungswert M_S korrigiert ($M_S \approx 1,2M_R$).
Das mittlere Spin-Moment bei Raumtemperatur zeigt eine sehr starke Schichtdickenabhängigkeit. Bis zu einer Bedeckung von 4,5 ML ist kein dichroisches Signal zu beobachten. Die Rauschgrenze ist in der Größenordnung von wenigen ‰. Ab einer Schichtdicke von 4,5 ML steigt das Spin-Moment überpro-

portional mit der Schichtdicke an und erreicht den vom Volumenmaterial her zu erwartenden Wert von 2 μ_B bei einer Bedeckung von etwa 8 ML. Um die Ursache des reduzierten Momentes bei kleineren Bedeckungen zu verstehen wurden zwei Schichten mit 3,5 ML und 5,5 ML auf 120 K, die tiefste in der Apparatur erreichbare Temperatur, abgekühlt. Im Fall der 5,5 ML dicken Schicht steigt das Moment von 75 % des Volumenmaterials bei Raumtemperatur auf 95 % bei 120 K an. Die Curie-Temperatur liegt also oberhalb von Raumtemperatur. Die 3,5 ML dicke Schicht zeigt bei 120 K nur ein Moment von 7 % des Volumenmaterials.
Dieses Verhalten legt folgende Deutung nahe: Das reduzierte Moment im Bereich von etwa 3 ML bis 7 ML kommt von einer im Vergleich zum Volumenmaterial reduzierten Curie-Temperatur. Unterhalb von 3 ML bildet sich auch bei tiefen Temperaturen kein magnetisches Moment aus. Eine mögliche Erklärung ist ein Inselwachstum in diesem Dickenbereich. Bei dieser Bedeckung gibt es keine langreichweitige magnetische Ordnung, sondern ein superparamagnetisches Verhalten und damit keine Remanenz. Ab 3 ML kommt es dann zu einer Koaleszenz der Inseln, welche aufgrund eines Größeneffektes eine reduzierte Curie-Temperatur haben. Eine solche Koaleszenz wird zum Beispiel auch in dem System Fe auf V(110) beobachet [53]. Ab einer Schichtdicke von 8 ML ist dann das volle Spin-Moment von bcc-Fe ausgebildet.
Die Schichtdickenabhängigkeit des dazugehörigen Bahn-Momentes ist in Abbildung 4.24 gezeigt. Es gibt bei Raumtemperatur für Bedeckungen kleiner als 4,5 ML kein XMCD-Signal. Ab einer Schichtdicke von 5 ML erreicht das Bahn-Moment im Rahmen der Ungenauigkeit bei der Auswertung der Dichroismen einen Wert von 0,06 μ_B. Die Ursache für diesen im Vergleich zum Volumenmaterial um 30 % reduzierten Wert ist ungeklärt.
In Abbildung 4.25 ist auf der linken Seite das mittlere Spin-Moment pro Fe- und Co-Atom auf $V_2O_3(11\bar{2}0)$ bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Schichtdicke aufgetragen. Das magnetische Spin-Moment der Fe-Schichten nähert sich ganz im Gegensatz zu den vorher gezeigten Messungen auf $V_2O_3(0001)$ asymptotisch dem Wert von $m_{S,Fe} = 2\mu_B$ an, der vom reinen Massivmaterial her zu erwarten ist. An die Messwerte wurde eine Kurve angepasst, welche die folgende Schichtdickenabhängigkeit zeigt:

$$m_{S,Fe} = 2,15\mu_B - 0,45\frac{1}{t}\mu_B\text{nm} \tag{4.7}$$

Diese Schichtdickenabhängigkeit ergibt sich aus einer linearen Anpassung des gesamten Spin-Momentes $m_S t$ der Fe-Schichten, wie sie in Abbildung 4.26 dargestellt ist. In Worten bedeutet das: Die ersten $2,1$ Å von Fe auf $(11\bar{2}0)$-orientiertem V_2O_3 zeigen kein magnetisches Moment. Jede weitere Monolage trägt mit dem vollen Spinmoment von bcc-Fe bei. Diese kritische

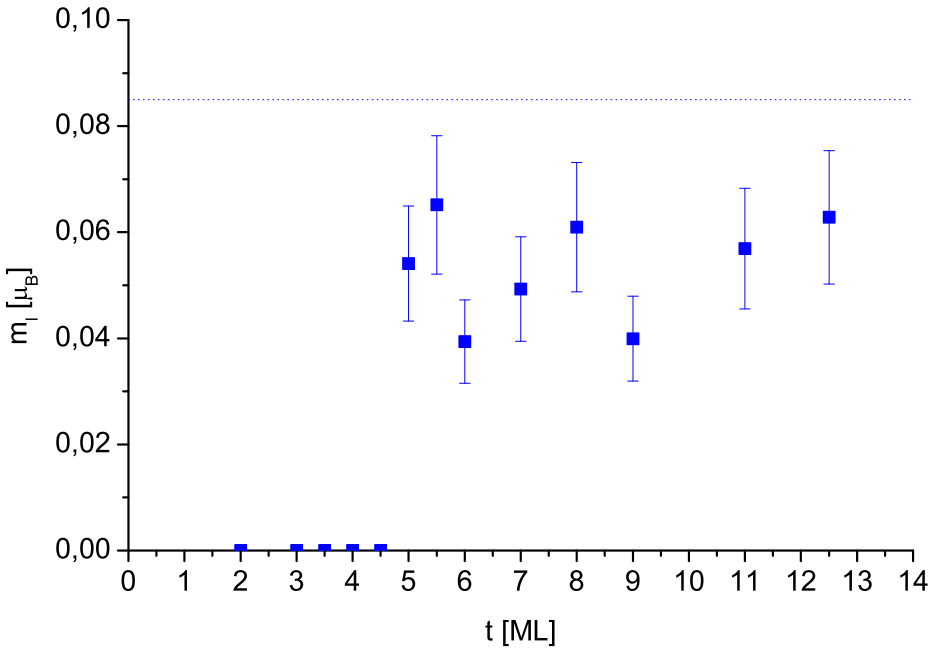

Abbildung 4.24: Mittleres Bahn-Moment von Fe auf $V_2O_3(0001)$ in Abhängigkeit von der Schichtdicke in Einheiten von Monolagen bei Raumtemperatur. Die gestrichelte Linie repräsentiert den Wert des Volumenmaterials [42].

Schichtdicke von $2,1$ Å entspricht genau einer atomaren Lage von Fe(110). Es ist wichtig zu bemerken, dass der Sättigungswert von Fe nicht fest vorgegeben wurde sondern sich aus der Anpassung ergibt. Das Wachstum der Fe-Schichten scheint demnach ein atomares Lagenwachstum zu sein. Da die weiteren Fe-Monolagen alle mit dem vom Massivmaterial her zu erwartenden Wert zum gesamten Spin-Moment beitragen, kann es sich bei der unmagnetischen Lage an der Grenzfläche nicht um den Einfluss einer reduzierten Curie-Temperatur handeln. Eine Reduktion der Curie-Temperatur bei geringer Bedeckung ist von dem epitaktischen System Fe(110) auf W(110) her wohl bekannt [54]. Dort ist bei 307 K bis zu einer Bedeckung von 1,5 Monolagen Fe kein magnetisches Moment zu beobachten. Oberhalb einer Bedeckung von 2 Monolagen erreicht das magnetische Moment der gesamten Schicht seinen angestammten Wert. Im Gegensatz dazu bleibt hier die unmagnetische Lage im Falle von Fe(110) auf $V_2O_3(11\bar{2}0)$ jedoch auch bei der Bedeckungen größer als 2 Monolagen bestehen. Diese unmagnetische Fe-Monolage an

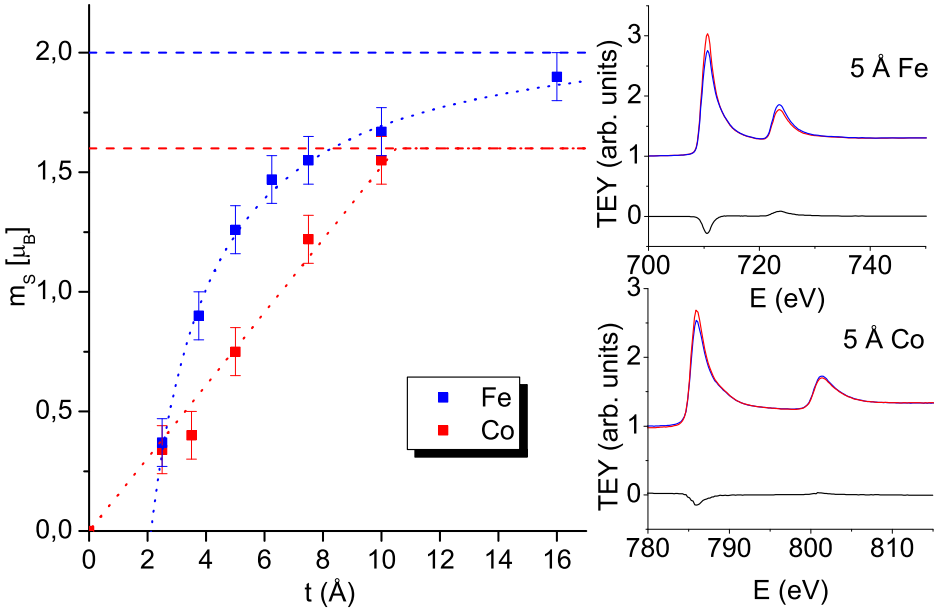

Abbildung 4.25: Mittleres Spin-Moment pro Fe- bzw. Co-Atom in Abhängigkeit von der Schichtdicke der Überlagen auf $V_2O_3(11\bar{2}0)$ bei Raumtemperatur (links). Die Momente wurden mit Hilfe der XMCD-Summenregeln ausgewertet. Auf der rechten Seite sind die Absorptionsspektren und das XMCD-Signal für eine 5 Å dicke Fe- bzw. Co-Schicht dargestellt.

der Grenzfläche zum $V_2O_3(11\bar{2}0)$ kann die Unterdrückung, wenn nicht sogar das vollständige Ausbleiben der magnetischen Kopplung und damit des Exchange Bias erklären.
Beim mittleren Spin-Moment pro Co-Atom ist eine völlig andere Schichtdickenabhängikeit zu beobachten. Das Spin-Moment steigt linear bis zu einer Bedeckung von 1 nm an und erreicht dort den vom Massivmaterial zu erwartenden Wert von 1,6 μ_B. Zudem ist kein Anzeichen für eine unmagnetische Lage an der Grenzfläche zu erkennen. Der lineare Anstieg des Spin-Momentes bis zum vollen Moment des Massivmaterials ist vermutlich in der Wachstumsmorphologie zu suchen. Ein elektronischer Einfluss auf die Zustandsdichte der 3*d*-Elektronen durch die Hybridisierung an der Grenzfläche ist unwahrscheinlich, da sich ab 5 Monolagen das volle Co-Moment ausgebildet hat. Ein Wachstum flacher Inseln, welche bei einer Bedeckung von 5 Monolagen koaleszieren scheint ebenso unwahrscheinlich, da die Momente bei tiefen Temperaturen nur unwesentlich größer sind (etwa 10 %), der qualita-

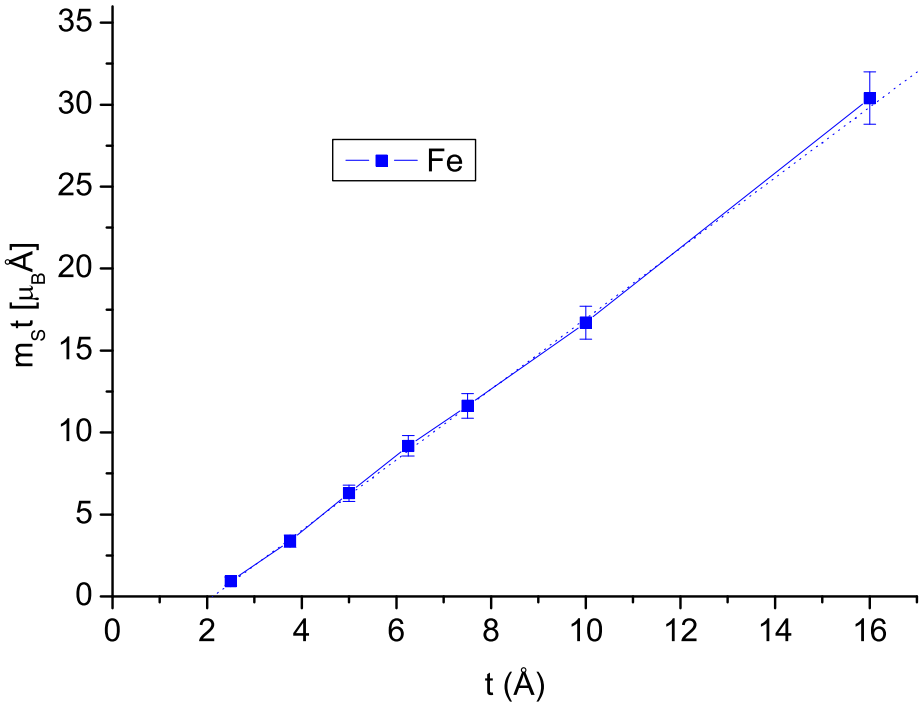

Abbildung 4.26: Gesamtes Spin-Moment $m_S t$ von Fe auf $V_2O_3(11\bar{2}0)$ in Abhängigkeit von der Schichtdicke bei Raumtemperatur. Der lineare Verlauf ist durch eine Gerade angepasst.

tive Verlauf jedoch der gleiche bleibt. Somit kann es sich hier nicht um den Einfluss einer reduzierten Curie-Temperatur handeln.

Die zu den gezeigten Spin-Momenten gehörigen Bahn-Momente sind in Abbildung 4.27 dargestellt. Auch hier ist ein qualitativer Unterschied zwischen den Fe- und Co-Schichten zu erkennen. Da die Werte für die Bahn-Momente um etwa eine Größenordnung kleiner sind, sind sie mit einem wesentlich größeren relativen Fehler behaftet als die der Spin-Momente. Bei dem in Abschnitt 3.6.2 beschriebenen Vorgehen bei der Auswertung der Bahnmomente reagiert der Wert für das Integral über den gesamten XMCD q sehr empfindlich auf Abweichungen in den beiden Absorptionskurven. Falls die Absorptionskurven, je nach Normierung, hinter der L_2-Kante auch nur minimal voneinander abweichen, akkumulieren sich diese Fehler und der Wert für q erreicht keinen konstanten Wert. Das Integral über die L_3-Kante reagiert darauf wesentlich unempfindlicher. In Falle von Fe steigt das mittlere Bahn-

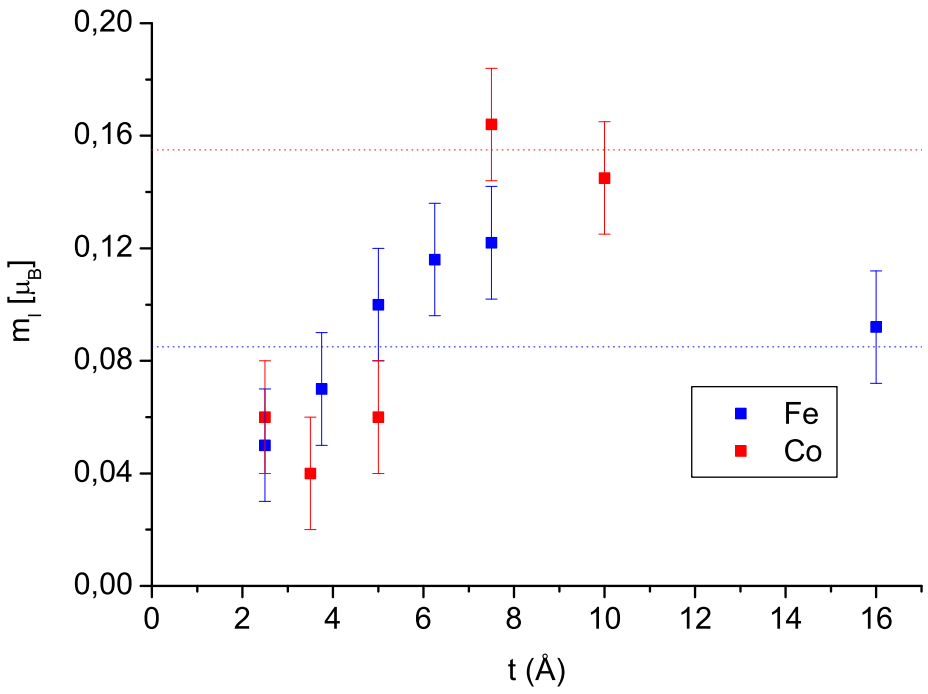

Abbildung 4.27: Mittleres Bahn-Moment pro Fe- bzw. Co-Atom in Abhängigkeit von der Schichtdicke bei Raumtemperatur (links). Der Volumenwert der Bahnmomente von Fe und Co nach [42] ist durch die gestrichelten Linien repräsentiert. Die Momente wurden mit Hilfe der XMCD-Summenregeln ausgewertet.

Moment in ähnlicher Weise an, wie es auch für das Spin-Moment präsentiert wurde. Aufgrund der relativ großen Fehler ist jedoch keine Anpassung vorgenommen worden. Besonders ins Auge fällt die Tatsache, dass der Wert für das Bahn-Moment bei Bedeckungen größer als 2 Monolagen über dem Wert liegt, der in der Literatur für volumenartiges Fe angegeben ist [42]. Die Erhöhung des Bahn-Momentes dünner Fe(110)-Schichten ist auch auf dem Halbleiter GaAs(100) als Substrat beobachtet worden [55]. Diese Erhöhung kann durch die geringere Koordinationszahl der Fe-Atome an den jeweiligen Grenzflächen erklärt werden. Ein weiterer Beitrag zur Erhöhung des Bahnmomentes soll auf diesem halbleitenden Substrat von einer Lokalisierung der 3d-Zustände an der Grenzfläche kommen.
Das Bahn-Moment des Co weicht wie das Spin-Moment von dem Verhalten

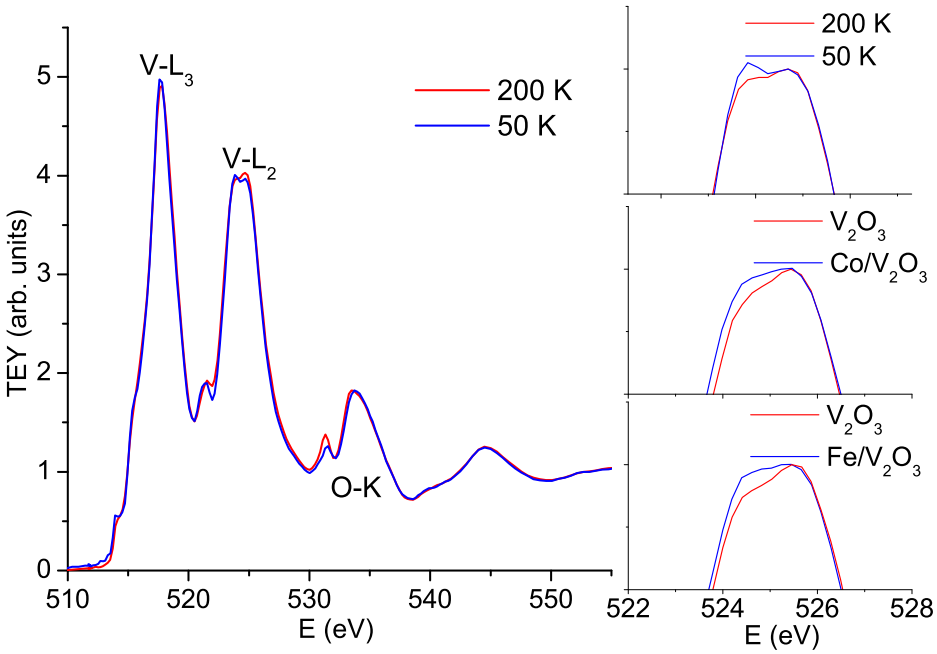

Abbildung 4.28: Absorptionsspektren an der V-$L_{2,3}$- und O-K-Kante für das reine V_2O_3 und für die mit Fe und Co bedeckten Schichten bei Raumtemperatur gemessen bei fester zirkularer Polarisation.

der Momente des Fe ab. Während bei Bedeckungen kleiner als 3 Monolagen das Bahn-Moment im Vergleich zum Volumenmaterial reduziert ist, liegen die Bahnmomente bei größeren Bedeckungen in der Nähe des Volumenwertes von $m_l = 0,155\mu_B$.

Die oben beschriebene starke Beeinflussung der Spin- und Bahn-Momente von Fe und Co an der Grenzfläche zum V_2O_3 sollten sich auch in den Absorptionskanten des V und O niederschlagen. In Abbildung 4.28 sind Absorptionsspektren im Bereich der V-$L_{2,3}$- und O-K-Kanten dargestellt. Im linken Teil der Abbildung ist die aus Abbildung 4.9 bereits bekannte temperaturabhängige Änderung an den V-$L_{2,3}$- und O-K-Kanten des unbedeckten Oxids dargestellt. Auf der rechten Seite sind die jeweiligen Änderungen an der V-L_2-Kante vergrößert dargestellt, welche an den reinen Schichten in Abhängigkeit von der Temperatur und an den bedeckten Schichten bei Raumtemperatur zu beobachten sind. Das zentrale Ergebnis ist, dass bei Bedeckung mit 5 Å Fe bzw. Co spektrales Gewicht von dem energetisch höher liegenden der beiden Peaks zum tiefer liegenden transferiert wird. Es kommt

also zu einer Umgewichtung der für diese Strukturen relevanten e_g^π- und a_{1g}-Zustände des Vanadiumoxids. Es ist nicht verwunderlich, dass der Einfluss der Grenzflcheneffekte auf die spektrale Form so klein ist, da die beteiligten Energien mit der Kristallfeldaufspaltung (in der Größenordnung einiger eV), welche die spektrale Form der Kanten dominiert, in Konkurrenz treten müssen. Im Vergleich mit Absorptionsmessungen von Park [22] lässt sich dieses Ergebnis wie folgt deuten: Durch den Kontakt mit dem Metall kommt es an der Grenzfläche des Oxids zu einer Veränderung von der paramagnetisch metalllischen PM-Phase in Richtung der paramagnetisch isolierenden PI-Phase.
Als Grund für die Verschiebung in Richtung der PI-Phase bei Bedeckung mit den Metallen kann ein Sauerstofftransfer vom Oxid zum Metall ausgeschlossen werden, da die Absorptionskanten der Metalle keine Anzeichen für eine Oxidation zeigen. Es kann sich somit nur noch um einen elektronischen oder strukturellen Effekt (mechanische Spannungen an der Oberfläche) handeln. Wie schon in Abschnitt 4.2.1 ausführlich beschrieben zeigen die ferromagnetischen Schichten Anzeichen für laterale Zugspannungen auf das Oxid. Der Einfluss dieser mechanischen Zugspannungen kann bereits die Verschiebung in Richtung der PI-Phase erklären (vgl. Phasendiagramm in Abbildung 2.3).
Die elektronische Beeinflussung des Oxids durch die Fe- und Co-Schichten zeigt aber keinen grundlegenden Unterschied zwischen den beiden Ferromagneten, der das Ausbleiben des Exchange Bias im Falle des Fe erklären könnte. Vielleicht liegt dieser Unterschied in der elektronischen Struktur des Fe bzw. Co begründet. Fe ist im Gegensatz zum Co ein schwacher Ferromagnet. Das bedeutet, dass beide $3d$-Subbänder unbesetzte Zustände an der Fermienergie besitzen. Abschließend kann die mikroskopische Ursache für die magnetisch tote Lage nicht aufgedeckt werden. Zu der Aufklärung könnten theoretische Berechnungen der Bandstruktur an der Grenzfläche des Vanadiumoxids zum Metall hilfreich sein.
Zur Beantwortung der Frage, ob die Fe-Deckschichten eine magnetische Polarisation des V_2O_3 im Bereich der Grenzfläche induzieren, wurde auch der magnetische zirkulare Dichroismus an der V-$L_{2,3}$-Kante bei den bedeckten Schichten untersucht. Die Ergebnisse bei Raumtemperatur sind in Abbildung 4.29 für jeweils 8 ML Fe auf $V_2O_3(11\bar{2}0)$ und $V_2O_3(0001)$ zusammengefasst. Es fällt auf, dass das dichroische Signal seine Maxima im Gegensatz zu den XMCD-Signalen am Fe und Co immer an den Flanken der Absorptionskanten hat. Das XMCD-Signal hat also eine ableitungsartige Struktur. Diese lässt sich durch eine kleine Energieverschiebung (wenige 0,01 eV) der 2p-Rumpfniveaus gegeneinander verstehen. Die relative Größe dieses Signals (maximaler Dichroismus durch Höhe der Absorptionskante) beträgt 5 bzw. 8 ‰ und liegt damit signifikant oberhalb der Auflösungsgrenze für den Dichro-

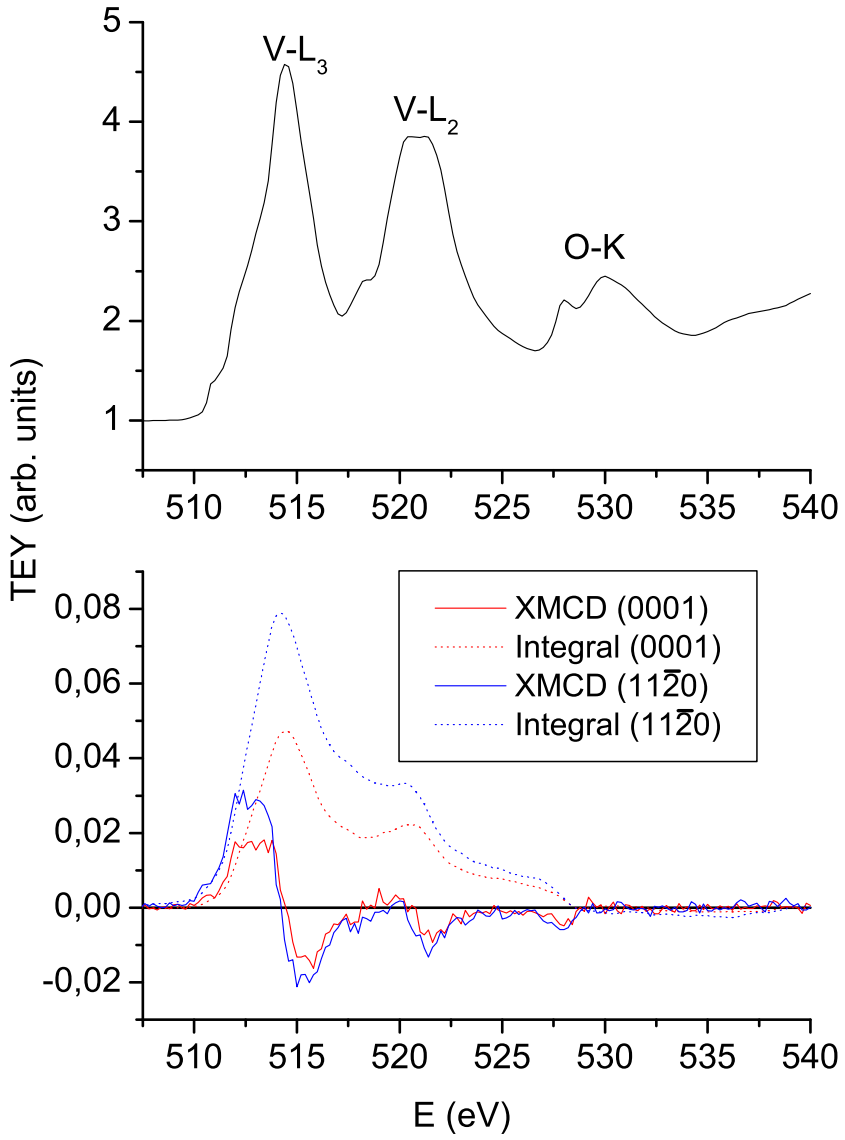

Abbildung 4.29: XMCD-Signal an der V-$L_{2,3}$- und O-K-Kante einer mit 8 ML Fe bedeckten (11$\bar{2}$0)-orientierten (blau) und einer (0001)-orientierten V_2O_3-Schicht (rot) bei Raumtemperatur. Für beide Dichroismen ist zusätzlich das Integral über die gesamte Kante berechnet worden (gestrichelt).

ismus von etwa 1 ‰. Das Integral über den Dichroismus an der V-$L_{2,3}$- und O-K-Kante verschwindet. Da die Summenregeln in ihrer einfachen Form hier nicht anwendbar sind, muss an dieser Stelle auf eine quantitative Auswertung der XMCD-Signale verzichtet werden. Die absolute Größe des Signals ist auf der $(11\bar{2}0)$-Oberfläche größer, was an den unterschiedlichen Oberflächentopographien der beiden Orientierungen des Oxids liegen kann. Die $(11\bar{2}0)$-orientierten V_2O_3-Schichten haben aufgrund der anisotropen Aufrauhung eine größere Oberfläche, und somit sollte die Polarisation an der Grenzfläche erhöht sein.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Abschnitt soll abschließend ein Überblick über die zahlreichen elektronischen und magnetischen Grenzflächeneffekte in den Doppellagensystemen V_2O_3/FM (FM: Fe, Co, Ni) gegeben werden. Zudem sollen weiterführende Fragestellungen erörtert werden.

5.1 V_2O_3-Einzelschichten

In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass trotz des reichhaltigen Phasendiagramms des Systems Vanadium-Sauerstoff und der Empfindlichkeit des Vanadiumsesquioxid V_2O_3 auf den Sauerstoffgehalt und mechanische Spannungen epitaktische Schichten hergestellt werden können, welche Eigenschaften vergleichbar mit denen des Massivmaterials zeigen.
Je nach Orientierung des Vanadiumoxids zum Substrat (Al_2O_3) kommt es durch die Fehlpassung zu einer unterschiedlichen Oberflächenmorphologie und zu unterschiedlichen Spannungszuständen der Schichten. So zeigen die V_2O_3-Schichten auf $(11\bar{2}0)$-orientiertem Al_2O_3 geringe Verspannungen aber eine anisotrope Aufrauhung der Oberfläche, hingegen zeigen die Schichten auf (0001)-orientiertem Al_2O_3 eine starke Verspannung aber eine isotrope und glatte Oberfläche. Aufgrund dieser unterschiedlichen mechanischen Spannungen lässt sich auch das unterschiedliche Verhalten beim Metall-Isolator Übergang verstehen. Die nahezu unverspannten $V_2O_3(11\bar{2}0)$-Schichten zeigen einen Widerstandsanstieg von bis zu 5 Größenordnungen in einem Bereich von 30 K bei einer Temperatur $T_{MI} = 160$ K. Die verspannten $V_2O_3(0001)$-Schichten haben einen in der Widerstandsamplitude reduzierten und etwas zu tieferen Temperaturen verschobenen, breiteren Übergang.
Tunnelspektroskopie und Röntgenabsorptions-Messungen zeigen, dass der Metall-Isolator Übergang nicht nur im Volumen, sondern auch an der Ober-

fläche der Schichten passiert.

5.2 V_2O_3/(Fe,Co,Ni)-Doppellagen

Da die Messungen an den Einzellagen auch an der Oberfläche auf einen Metall-Isolator-Übergang schließen lassen, wurden die Schichten mit den ferromagnetischen Übergangsmetallen Eisen, Kobalt und Nickel bedeckt, um die magnetische Kopplung bei tiefen Temperaturen zwischen dem Oxid und den Ferromagneten zu untersuchen.
Durch die ausgeprägte Oberflächenstruktur der $(11\bar{2}0)$-orientierten V_2O_3-Schichten kommt es in den Ferromagneten oberhalb der Übergangstemperatur des Oxids zu einer ausgeprägten uniaxialen magnetischen Anisotropie. Diese kann in einem Stoner-Wohlfahrt-artigen Rotationsmodell simuliert werden. Die Schichten auf dem (0001)-orientierten V_2O_3 hingegen zeigen in der Ebene keine ausgeprägte Anisotropie.
Wenn die Doppelschichten in einem äußeren Magnetfeld unter die Übergangstemperatur des Oxids abgekühlt werden, kommt es sowohl auf der $(11\bar{2}0)$-orientierten als auch auf der (0001)-orientierten Oberfläche des Oxids zu einer Verschiebung der Hysterese entlang der Feldachse. Dieser Exchange Bias ist immer entgegen dem Kühlfeld gerichtet. Die einzige Ausnahme bildet das Eisen auf $V_2O_3(11\bar{2}0)$, denn dort ist für alle Schichtdicken kein Exchange Bias zu beobachten. Als Ursache hierfür kann mit Hilfe des XMCD-Effektes eine unmagnetische Monolage des Ferromagneten an der Grenzfläche zum Oxid verantwortlich gemacht werden. Der Mechanismus, der zur Ausbildung dieser unmagnetischen Lage führt, bleibt ungeklärt. Eine Oxidbildung an der Grenzfläche kann aufgrund der Spektroskopiedaten ausgeschlossen werden.
Neben der unidirektionalen Anisotropie des Exchange Bias kann es auch zu einer uniaxialen Anisotropie durch den Kontakt mit einem Antiferromagneten kommen. Diese Anisotropie kann mit der Kristall- und Formanisotropie in Wechselwirkung treten und eine Rotation der magnetisch leichten Richtung bewirken. Diese Rotation wird in dem System $V_2O_3(11\bar{2}0)$/Co beobachtet und kann (mit einigen Ergänzungen) mit dem oben erwähnten Rotationsmodell für die Magnetisierung auch simuliert werden.
Als Folge der Bedeckung mit den Ferromagneten ist mit Hilfe der Röntgenabsorption eine Modifikation der elektronischen Struktur des Oxids an der Grenzfläche zu beobachten. Die Elektronenstruktur ändert sich von der paramagentisch metallischen Phase in Richtung der paramagnetisch isolierenden Phase des Vanadiumoxids. Dabei kann es sich sowohl um einen Einfluss der Hybridisierung an der Grenzfläche, als auch um einen Einfluss mechanischer

Spannungen aufgrund der Fehlpassung zwischen dem Metall und dem Oxid handeln.
Zudem ist es gelungen, an den mit Fe bedeckten Schichten einen zirkularen Dichroismus an der V-$L_{2,3}$-Kante in der Größenordnung einiger ‰ zu messen.

5.3 Ausblick

Um die mikroskopischen Ursachen für die unterschiedlichen Arten der magnetischen Kopplung an der Grenzfläche des hier untersuchten Oxids mit den ferromagnetisch geordneten Übergangsmetallen besser zu verstehen, können theoretische Arbeiten über die Elektronenstruktur solcher Grenzflächen hilfreich sein. Da jedoch schon das reine Vanadiumoxid eine Vielzahl von Problemen bei der theoretischen Beschreibung offenbart, ist an eine Berechnung der elektronischen und magnetischen Eigenschaften an der Grenzfläche wohl vorerst nicht zu denken. Für derartige Berechnungen wird es unerlässlich sein, das Wachstum der Ferromagneten auf dem Oxid bei nur wenigen Monolagen Bedeckung eingehender zu untersuchen, als es in dieser Arbeit geleistet werden konnte.
Als weiterführendes Experiment könnte es sich als interessant erweisen, das V_2O_3 in zwei Ferromagneten einzubetten. So hätte man ein System, bei dem die Zwischenschicht je nach Temperatur in den metallischen oder isolierenden Zustand geschaltet werden kann. Es würde die Möglichkeit bieten, an einem System bei hohen Temperaturen einen Riesenmagnetowiderstands- und bei tiefen Temperaturen einen Tunnelmagnetowiderstands-Effekt zu beobachten.

Literaturverzeichnis

[1] G. Binash, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn *Phys. Rev. B*, vol. 39, p. 4828, 1989.

[2] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, P. Nguyen Van Dau, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and A. Chazelas *Phys. Rev. Lett.*, vol. 61, p. 2472, 1988.

[3] G. A. Prinz *Science*, vol. 282, p. 1660, 1998.

[4] W. H. Meiklejohn and C. P. Bean *Phys. Rev.*, vol. 105, p. 904, 1957.

[5] A. E. Berkowitz and K. Takano *J. Magn. Magn. Mat*, vol. 200, p. 552, 1999.

[6] J. Nogués *J. Magn. Magn. Mat.*, vol. 192, p. 203, 1999.

[7] F. T. Parker, K. Takano, and A. E. Berkowitz *Phys. Rev. B*, vol. 61, p. 866, 2000.

[8] J. Nogués, D. Lederman, T. J. Moran, and I. K. Schuller *Phys. Rev. Lett.*, vol. 76, p. 4624, 1996.

[9] R. L. Stamps *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 33, p. R247, 2000.

[10] N. C. Koon *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, p. 4865, 1997.

[11] J. C. Slonczewski *Phys. Rev. Lett.*, vol. 67, p. 3172, 1991.

[12] J.-V. Kim, R. L. Stamps, B. V. M. Grath, and R. E. Camley *Phys. Rev. B*, vol. 61, p. 8888, 2000.

[13] J. H. Wolfe, R. K. Kawakami, W. L. Ling, Z. Q. Qui, R. Arias, and D. L. Mills *J. Magn. Magn. Mat*, vol. 232, p. 36, 2001.

[14] R. Arias and D. L. Mills *Phys. Rev. B*, vol. 59, p. 11871, 1999.

[15] D. S. Chuang, C. A. Ballentine, and R. C. O'Handley *Phys. Rev. B*, vol. 49, p. 15084, 1994.

[16] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura *Rev. Mod. Phys.*, vol. 70, p. 1039, 1998.

[17] N. F. Mott, *Metal-Insulator Transitions.* London: Taylor & Francis, 1990.

[18] D. B. McWhan, J. P. Remeika, T. M. Rice, W. F. Brinkman, J. P. Maita, and A. Menth *Phys. Rev. Lett.*, vol. 27, p. 941, 1971.

[19] P. D. Dernier *Phys. Rev. B*, vol. 2, p. 3771, 1970.

[20] G. A. Thomas, D. H. Rapkine, S. A. Carter, A. J. Millis, T. F. Rosenbaum, P. Metcalf, and J. M. Honig *Phys. Rev. Lett.*, vol. 73, p. 1529, 1994.

[21] C. Castellani, C. R. Natoli, and J. Ranninger *Phys. Rev. B*, vol. 18, p. 4945, 1978.

[22] J.-H. Park, L. H. Tjeng, A. Tanaka, J. W. Allen, C. T. Chen, P. Metcalf, J. M. Honig, F. M. F. de Groot, and G. A. Sawatzky *Phys. Rev. B*, vol. 61, p. 11506, 2000.

[23] S. Y. Ezhof, V. I. Anisimov, D. I. Khomskii, and G. A. Sawatzky *Phys. Rev. Lett.*, vol. 83, p. 4136, 1999.

[24] K. Held, G. Keller, V. Eyert, D. Vollhardt, and V. I. Anisimov *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, p. 5345, 2001.

[25] R. M. Moon *Phys. Rev. Lett.*, vol. 25, p. 527, 1970.

[26] Christian Braun HMI Berlin, *Parratt32 - The reflectivity tool*, 1999.

[27] L. G. Parratt *Phys. Rev.*, vol. 95, p. 359, 1954.

[28] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction.* Eddison Wessley Publishing Company, 1978.

[29] H.-J. Güntherodt and R. Wiesendanger, *Scanning Tunneling Microscopy I.* Springer Verlag, 1992.

[30] E. Meyer, H. J. Hug, and R. Bennewitz, *Scanning Probe Microscopy.* Springer Verlag, 2003.

[31] K. Siegbahn *Rev. Mod. Phys.*, vol. 54, p. 709, 1984.

[32] C. Tusche, *Diplomarbeit.* Universität Göttingen, 2003.

[33] M. G. Münzenberg, *Diplomarbeit.* Universität Göttingen, 1997.

[34] Quantum Design, *MPMS XL Hardware Reference Manual*, 1996.

[35] W. Buckel and R. Kleiner, *Supraleitung: Grundlagen und Anwendung.* VCH, 2003.

[36] K. Wille, *Physik der Teilchenbeschleuniger und Synchrotronstrahlung.* B. G. Teubner, 1996.

[37] U. Englisch, H. Rossner, H. Maletta, J. Bahrdt, S. Sasaki, F. Senf, K. J. S. Sawhney, and W. Gudat *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. A*, vol. 467, p. 541, 2001.

[38] R. Zimmermann, R. Claessen, F. Reinert, P. Steiner, and S. Hüfner *J. Phys.: Cond. Matt.*, vol. 10, p. 5697, 1998.

[39] S. Eisebitt, *Zirkulardichroismus in der Rumpfabsorption.* 30. Ferienkurs des Instituts für Festkörperforschung in Jülich, 1999.

[40] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette, and G. van der Laan *Phys. Rev. Lett.*, vol. 68, p. 1943, 1992.

[41] P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli, and X. Wang *Phys. Rev. Lett.*, vol. 70, p. 694, 1993.

[42] C. T. Chen, Y. U. Ydzerda, H.-J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin, and F. Sette *Phys. Rev. Lett.*, vol. 75, p. 152, 1995.

[43] B. Sass, C. Tusche, W. Felsch, N. Quaas, A. Weismann, and M. Wenderoth *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 16, p. 77, 2004.

[44] W. Brückner, H. Oppermann, W. Reichelt, J. I. Terukow, F. A. Tschudnowski, and E. Wolf, *Vanadiumoxide.* Akademie-Verlag Berlin, 1983.

[45] I. Yamaguchi, T. Manabe, T. Kumagai, W. Kondo, and S. Mizuta *Thin Solid Films*, vol. 366, p. 294, 2000.

[46] S. A. Shivashankar and J. M. Honig *Phys. Rev. B*, vol. 28, p. 5695, 1983.

[47] G. A. Sawatzky and D. Post *Phys. Rev. B*, vol. 20, p. 1546, 1979.

[48] H. Abe, M. Terauchi, M. Tanaka, and S. Shin *Japn. J. Appl. Phys.*, vol. 37, p. 584, 1998.

[49] O. Müller, J. P. Urbach, E. Goering, T. Weber, R. Barth, H. Schuler, M. Klemm, S. Horn, and M. L. den Boer *Phys. Rev. B*, vol. 56, p. 15056, 1997.

[50] B. Sass, C. Tusche, W. Felsch, F. Bertran, F. Fortuna, P. Ohresser, and G. Krill *Phys. Rev. B*, vol. 70, 2004.

[51] P. Gaunt *Philos. Mag. B*, vol. 48, p. 261, 1983.

[52] R. Nakajima, J. Stö, and Y. U. Idzerda *Phys. Rev. B*, vol. 59, p. 6421, 1999.

[53] D. Schmitz, P. Imperia, Y. T. Liu, and H. Maletta *J. Magn. Magn. Mat.*, vol. 269, p. 89, 2004.

[54] K. Wagner, N. Weber, H. J. Elmers, and U. Gradmann *J. Magn. Magn. Mat.*, vol. 167, p. 21, 1997.

[55] Y. B. Xu, M. Tselepi, E. Dudzik, C. M. Guertler, C. A. F. Vaz, G. Wastlbauer, D. J. Freeland, J. A. C. Bland, and G. van der Laan *J. Magn. Magn. Mat.*, vol. 226-230, p. 1643, 2001.

Danksagung

Mein Dank gilt all denen, die mich über die letzten Jahre hinweg sowohl in wissenschaftlicher Hinsicht, als auch außerhalb der Universität begleitet haben. Im einzelnen möchte ich an dieser Stelle danken:

- Wolfgang Felsch (Der Meister), für seine engagierte und unvergleichlich persönliche Art bei der Betreuung dieser Arbeit.
- Frank Leuenberger (Der Vorletzte) für die kurzweiligen vergangenen 5 Jahre. Das Gerät, das er nicht bauen kann, wird es auch nie geben!
- Christian Tusche für sein hervorragendes experimentelles Geschick bei der gemeinsamen Arbeit im Labor.
- Markus Münzenberg (Köln Sport), Wiebke Lohstroh (Die Tulpe aus Amsterdam), Ulrike Lüders (Die Spanierin) und Anne Parge (Der Sehfehler) für die gemeinsame Zeit in der AG Felsch.
- Henning Harms (Der Mentor) für die Einführung in die I. Physik aber auch für einige Sachen, die hier nicht explizit erwähnt werden sollen.
- Uta Bete (Die Seele) und Carsten Mahn (Der Gelsenkirchener) für den schon fast legendären technischen Support in der I. Physik.
- Gerda Brocks (Die Rote) für die persönliche Note, die sogar mütterliche Gefühle in einem Wecken kann.
- Ludwig Beyland (Der Dackelvater), Hartmut Eichenberg (Die Eiche) und allen Angestellten und Azubis aus der feinmeachanischen Werkstatt für ihre unermüdliche Aufopferung.
- Martin Wenderoth, Norbert Quaas und Alexander Weismann für die wunderschönen Messungen an ihrem Tunnelmikroskop.
- Thorsten Scharf für die Versorgung mit pseudo 3-dimensionalen Texturaufnahmen.
- Thomas Becker für die STM- und STS-Messungen mit Super-Übergang.
- Allen hier nicht namentlich genannten aktuellen und ehemaligen Mitstreitern in der I. Physik.

- François Bertran, Franck Fortuna, Philippe Ohresser, Silvie Janicot und Gerard Krill für die Jahre am LURE bis zur Stillegung im Winter 2003.
- Detlef Schmitz, Paolo Imperia und Steffen Rudorff für einen überaus erfreulichen Aufenthalt am BESSY.
- Regine Sass (Mama) und Joachim Sass (Papa) für die Unterstützung während meines Studiums und ihr Interesse dafür "was er da eigentlich macht".
- Dinah Khatib (Scheffchen) nicht nur für die Korrekturarbeiten an diesem Werk, sondern viel wichtiger für ihre Liebe und ihr Verständnis über all die Jahre.

Lebenslauf

Name:	Björn Sass
Geburtstag:	27.08.1976
Geburtsort:	Wilhelmshaven
Staatsangehörigkeit:	deutsch

Schulausbildung

1982–1986:	Grundschule Kirchreihe Wilhelmshaven
1986–1988:	Orientierungsstufe Heppens Wilhelmshaven
1988–1995:	Gymnasium am Mühlenweg Wilhelmshaven
1995	Abitur

Grundwehrdienst

1995–1996:	Beobachtungsartillerie Batallion 113 in Delmenhorst

Hochschulstudium

Studium der Physik an der Universität Göttingen vom
WS 1996/1997 – SS 2004

1998:	Vordiplom
2001:	Diplom, Thema der Diplomarbeit: Präparation und Charakterisierung dünner Schichten aus Vanadiumsesquioxid
2000–2004:	Wissenschaftlicher Angestellter im Sonderforschungsbereich 345 und 602 Anfertigung der vorliegenden Dissertation am I. Physikalischen Institut