



Forschungszentrum Karlsruhe
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 7317

**Kritisches Verhalten
dünner ferromagnetischer
 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ -Schichten**

T. Schwarz

Institut für Festkörperphysik

Juli 2007

Forschungszentrum Karlsruhe

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 7317

Kritisches Verhalten dünner ferromagnetischer
 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ -Schichten

Thorsten Schwarz

Institut für Festkörperphysik

von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (TH)

genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2007

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)

ISSN 0947-8620

urn:nbn:de:0005-073170

Kritisches Verhalten dünner ferromagnetischer $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ -Schichten

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (TH)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Phys. Thorsten Schwarz
aus Karlsruhe

Tag der mündlichen Prüfung: 27.04.2007

Referent: Prof. Dr. Hilbert von Löhneysen

Korreferent: Prof. Dr. Elmar Dormann

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem kritischen Verhalten dünner ferromagnetischer $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ -Schichten (LSCO) in der Nähe des magnetischen Phasenübergangs.

Die in dieser Arbeit untersuchten LSCO-Dünnschichten wurden mittels der gepulsten Laserablation hergestellt. Die Optimierung der Depositionsparameter für die Präparation der Schichten erfolgte hinsichtlich der kristallinen und magnetischen Eigenschaften der Filme.

Zur Charakterisierung der strukturellen und magnetischen Eigenschaften standen verschiedene Methoden zur Verfügung. Mit Hilfe der Röntgendiffraktion wurden die Schichten bezüglich ihrer kristallographischen und anhand der Elektronenmikroskopie in Bezug auf ihre mikrostrukturellen Eigenschaften untersucht. Die Analyse der chemischen Zusammensetzung wurde durch Rutherford-Rückstreuanalyse und energiedispersive Röntgenanalytik (EDX) durchgeführt.

Parallel zu den Untersuchungen der LSCO-Schichten wurde ein Tieftemperatur-Messstand für elektrische Messungen in Magnetfeldern bis 8 T in einem Temperaturbereich von 1.5 K bis 300 K einschließlich der hierfür notwendigen Steuer- und Messsoftware aufgebaut.

Der zentrale Punkt dieser Arbeit widmete sich der Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften der LSCO-Filme. Im Vergleich dazu standen Einkristalle und polykristalline Bulkmaterialien zur Verfügung. An diesen Proben wurden temperaturabhängige und isotherme Magnetisierungsmessungen an einem SQUID-Magnetometer durchgeführt.

Zur Bestimmung des kritischen Verhaltens der Proben wurden die kritischen Exponenten der Suszeptibilität und der spontanen Magnetisierung in der Nähe des ferromagnetischen Phasenübergangs ermittelt. Zur genauen Ermittlung der kritischen Exponenten aus den experimentellen Daten wurde eine Auswerterroutine in Matlab auf Basis des Arrott-Darstellungsverfahrens benutzt. Zur Ergänzung der Probencharakterisierung hinsichtlich ihres kritischen Verhaltens sind zusätzlich elektrische Transportmessungen und Neutronenreflexionsmessungen mit spinpolarisierten Neutronen durchgeführt worden.

Die Untersuchungen dieser Arbeit zeigen, dass im Gegensatz zum kritischen Verhalten einkristalliner LSCO-Volumenproben, bei welchen ein dreidimensionales Heisenberg-Verhalten beobachtet werden konnte, das kritische Verhalten dünner Schichten am besten durch ein Mean-Field-Verhalten beschrieben wird. Dieses Verhalten dünner LSCO-Schichten kann im Wesentlichen auf den "Finite-Size"-Effekt zurückgeführt werden. Dies wird auch dadurch bestätigt, dass für sehr dicke Schichten ($d \geq 400$ nm) ein Trend zum dreidimensionalen Heisenberg-Verhalten erkennbar ist.

Critical behavior of ferromagnetic $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ thin films

Abstract

The present thesis concentrates on the critical behavior of ferromagnetic $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ thin films (LSCO) close to the magnetic phase transition.

The LSCO thin films were prepared by pulsed laser deposition and optimized with respect to their structural and magnetic properties.

For the characterization of the structural and magnetic characteristics various methods were used. By means of x-ray diffraction and electron microscopy the crystallinity and microstructure of the epitaxial films were examined, respectively. The analysis of the chemical composition was accomplished by Rutherford backscattering and energy dispersive x-ray diffraction (EDX).

Parallel to the investigations of the LSCO films a low-temperature measuring system for electrical measurements in magnetic fields up to 8 T in a temperature range from 1.5 K to 300 K was developed and built up including the necessary control and measuring software.

The central point of this work was dedicated to the characterization of the magnetic characteristics of the LSCO films. In comparison, single crystals and polycrystalline bulk samples were also available. At these samples temperature-dependent and isothermal magnetization measurements were accomplished by a SQUID magnetometer.

To determine the critical behavior of the samples the critical exponents of the susceptibility and the spontaneous magnetization in the proximity of the ferromagnetic phase transition were determined. For the exact determination of the critical exponents from the experimental data an evaluation routine in Matlab on basis of the Arrott representation method was used. In addition to the investigations of the critical behavior, electrical transport measurements and neutron reflection measurements with spin-polarized neutrons were performed.

The investigations of this work show that, in contrast to the critical behavior of single-crystal LSCO volume samples where a three-dimensional Heisenberg behavior could be observed, the critical behavior of the thin films can be best described by a Mean-Field behavior. This behavior of the thin LSCO films can be essentially attributed to the “Finite-Size” effect. This is also confirmed by the fact that for very thick films ($d \geq 400$ nm) a trend to the three-dimensional Heisenberg behavior can be recognized.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Perowskitstruktur	5
2.2	3d-Übergangsmetalloxide	6
2.2.1	Hubbard-Modell	7
2.2.2	Kristallfeld und Spinzustände	8
2.3	Magnetismus in Übergangsmetalloxiden	11
2.4	Anisotropien	13
2.5	Kritisches Verhalten	14
2.6	Effekt der endlichen Probendicke	23
3	Experimentelles	27
3.1	Probenpräparation	27
3.2	Charakterisierungsmethoden	31
3.2.1	Strukturelle Untersuchungen	32
3.2.2	Methoden zur Bestimmung der Schichtdicke, Zusammensetzung und Mikrostruktur	35
3.2.3	Magnetisierungsmessungen	36
3.2.4	Neutronen-Reflexionsmessungen	40
3.3	Optimierung der Dünnschicht-Herstellung	44
3.4	Verfahren zur Bestimmung der kritischen Exponenten	47
3.4.1	Arrott-Plots	49
3.4.2	Kouvel-Fisher-Methode	52
3.4.3	Skalierungsauftragung	54
3.4.4	Verfahren zur Bestimmung des kritischen Exponenten δ	56

4	Ergebnisse und Diskussion	57
4.1	Einfluss der Schichtdicke auf den magnetischen Phasenübergang	57
4.2	Neutronen-Reflexionsmessungen	64
4.3	Kritisches Verhalten	68
4.4	Einfluss der Kristallinität und Probandimension auf das kritische Verhalten	74
5	Zusammenfassung	83
	Literaturverzeichnis	93
	Anhang	104
A	Matlab-Programm zum Arrott-Auswerteverfahren	105
B	Oxford-8T-Kryostatsystem	111
B.1	Geräte	112
B.2	Software	113
B.2.1	Gerätmanager	113
B.2.2	Befehlseditor	114
B.2.3	Standardmessparameter	115
B.2.4	Sequenzeditor	115
B.2.5	Plot-Fenster	116
B.2.6	Beispiel-Messung	116

Kapitel 1

Einleitung

Die Entdeckung des kolossalen Magnetwiderstands in dünnen Schichten von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ mit einer Sr-Dotierung $0.15 < x \leq 0.40$ gab den Anstoß und die Motivation für eine erneute Untersuchung des strukturell und chemisch verwandten Perowskit-Systems $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (LSCO). LaCoO_3 und $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ wurden erstmals in den 1950er und 1960er Jahren auf strukturelle, magnetische und elektrische Eigenschaften untersucht [1–3]. Durch die intrinsische Kopplung von magnetischen Eigenschaften und elektrischem Transport besitzen diese Systeme Anwendungspotenzial zum Beispiel auf dem Gebiet der magnetischen Sensorik und Mikroelektronik (Spintronik) [4, 5]. Die Substitution trivalenter La^{3+} -Ionen durch divalente Erdalkali-Ionen, z. B. Sr^{2+} , induziert in beiden Systemen, den Manganaten und Kobaltaten, gleichzeitig einen Metall-Isolator-Übergang und Ferromagnetismus, der durch eine spinpolarisierende Austausch-Wechselwirkung [6–8] zwischen den Co- bzw. Mn-Ionen über ein dazwischen liegendes Sauerstoff-Ion hervorgerufen wird. Der simultane Phasenübergang von Metall zu Isolator und Ferromagnetismus zu Paramagnetismus ist die Ursache des kolossalen Magnetwiderstandseffekts (CMR-Effekt), der bei den Kobaltaten allerdings sehr viel geringer ausfällt als bei den Manganaten [4, 5, 9–13]. Die magnetischen Eigenschaften, insbesondere der Übergang vom paramagnetischen Isolator über ein Spinglas-Verhalten zum ferromagnetischen Metall, sind stark dotierungs- und temperaturabhängig (siehe Abbildung 1.1) [14, 15].

Kobaltate weisen zusätzlich zu den in Manganaten vorhandenen Freiheitsgraden bezüglich Gitter- und Ladungsverschiebung einen weiteren Freiheitsgrad bezüglich des Spins der Co-Ionen auf. Die Co^{3+} -Ionen, welche sich durch die benachbarten Sauerstoff-Atome in einer Umgebung mit oktaedrischer Symmetrie befinden, können je nach Stärke der Kristallfeldaufspaltung, Kovalenz und Austauschenergie entweder in einem "low spin"-Zustand (LS) $t_{2g}^6 e_g^0$ mit einem Spin $S=0$ (hierbei befinden sich alle Elektronen im t_{2g} -Orbital), einem "intermediate spin"-Zustand (IS) $t_{2g}^5 e_g^1$ mit $S=1$ (ein Elektron wird hier auf das e_g -Niveau angehoben) oder in einem "high spin"-Zustand (HS) $t_{2g}^4 e_g^2$ mit $S=2$ vorliegen (Anhebung zweier Elektronen in das e_g -Orbital) [17–19]. Strontium-Dotierung stabilisiert den IS-Zustand [14, 20], der eine Besonderheit des $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ -Systems darstellt und als dessen Ursache eine Hybridisierung von kobalt- (3d-Co) und sauerstoffbasierten (2p-O) elek-

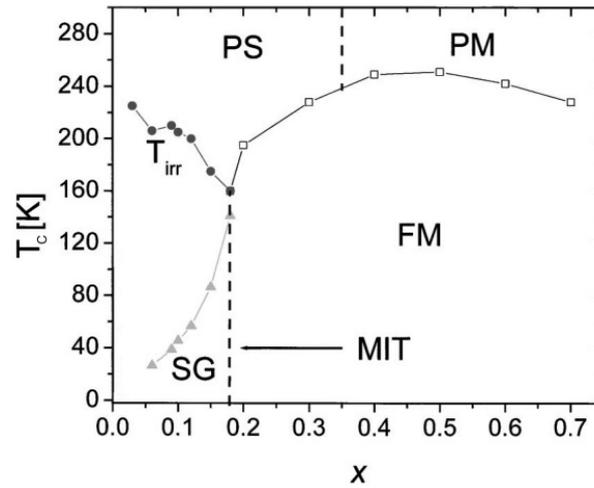


Abbildung 1.1: Übergangstemperatur T_C von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ als Funktion der Dotierung [16]. PS : paramagnetischer Halbleiter (paramagnetic semiconductor); PM : paramagnetisches Metall; FM : ferromagnetisches Metall; SG : Spinglas; MIT : Metall-Isolator-Übergang (metal-insulator transition). T_{irr} beschreibt die irreversible Temperatur, die die Aufspaltung der im Nullfeld (ZFC) und im Feld abgekühlten (FC) dc-Magnetisierungskurven markiert (siehe auch Abbildung 3.10b).

tronischen Zuständen diskutiert wird. Durch dieses Zusammenspiel sind die magnetischen Eigenschaften der Kobaltate im Vergleich zu denen der Manganate wesentlich empfindlicher gegenüber Änderungen der Gitterdimension und -symmetrie und somit gegenüber epitaktischen Verspannungen, insbesondere in sehr dünnen Schichten.

Interessant bei dünnen Schichten ist der Einfluss der Schichtdicke auf die physikalischen Eigenschaften, z. B. die Magnetisierung dünner magnetischer Schichten im Hinblick auf Anwendungen für die Datenspeicherung. "Finite-Size"-Effekte führen hier aufgrund der reduzierten dritten Raumdimension sowie strukturellen Gitterverzerrungen durch epitaktische Verspannungen infolge des heteroepitaktischen Filmwachstums zu deutlichen Abweichungen vom Verhalten massiver Volumenproben [21, 22]. "Finite-Size"-Effekte können einen starken Einfluss auf das kritische Verhalten am magnetischen Phasenübergang und insbesondere auf die kritische Temperatur T_C haben. Dabei verhindert die endliche Filmdicke d einer Schicht beispielsweise eine Divergenz der magnetischen Spin-Spin-Korrelationslänge ξ bei $T = T_C$ entlang der dritten Raumdimension. Diese Beschränkung führt zu einer merklichen Verbreiterung und Verschiebung des Phasenübergangs ($T_C = f(d)$) hin zu niedrigeren Temperaturen. Bei Filmen mit einer Schichtdicke $d < \xi(T)$ tritt daher eine Abweichung vom magnetischen Bulkverhalten auf [21]. Für die relative Verschiebung der Curie-Temperatur $T_C(d)$ bezüglich des Bulkwerts $T_C(\infty)$ $t_c(d) = [T_C(\infty) - T_C(d)]/T_C(\infty)$ erwartet man für $d \rightarrow \infty$ ein Skalierungsverhalten proportional $d^{-\lambda}$. Der kritische Exponent λ entspricht dabei dem reziproken Wert des in der Finite-Size-Skalierungstheorie üblicherweise verwendeten Korrelationslängen-Exponenten ν ($\lambda = 1/\nu$) [23]. λ spiegelt die zu dem Material dazugehörige Universalitätsklasse wider, die primär durch die Dimensionalität des

Systems d^* und des Ordnungsparameter D charakterisiert ist. Zum Beispiel wurden für das dreidimensionale Ising- ($D = 1$), XY- ($D = 2$) und Heisenberg-Modell ($D = 3$) mit numerischen Verfahren Werte für λ von 1.59, 1.49 und 1.41 bestimmt [24]. Im Gegensatz dazu lässt sich der Wert für das Mean-Field-Modell exakt zu $\lambda = 1/\nu = 2.0$ bestimmen [22, 25, 26], wobei im vorliegenden Fall ν dem dreidimensionalen Korrelationslängen-Exponenten entspricht. Bei Manganat- und Kobaltatschichten erhält man über einen großen Schichtdickenbereich einen Skalenexponenten von $\lambda \approx 1$ [27–29]. Die "Finite-Size"-Theorie [21, 22, 30] sagt für $\lambda = 1$ ein Mean-Field-Verhalten vorher [21]. Eine anschauliche Herleitung hierfür wurde von Zhang et al. publiziert [31] und wird in Kapitel 2.6 nochmals genauer vorgestellt.

Um eine genauere Bestimmung der materialspezifischen Universalitätsklassen durchzuführen, zieht man Untersuchungen des kritischen Verhaltens heran. Hierfür betrachtet man z. B. das Verhalten der Magnetisierung (z. B. abhängig von der Temperatur oder einem externen Magnetfeld) in der Nähe des kritischen Punktes, der Curie-Temperatur T_C . Die spontane Magnetisierung und die Suszeptibilität folgen einem einfachen Potenzgesetz bezüglich der reduzierten Temperatur $t = (T - T_C)/T_C$. Die beobachteten Exponenten entsprechen den sogenannten kritischen Exponenten, z. B. β für die spontane Magnetisierung, γ für die Suszeptibilität und δ für die Feldabhängigkeit der Magnetisierung bei T_C . Die Bestimmung dieser Werte erfolgt üblicherweise durch verschiedene Verfahren, die z. B. auf Arrott [32] und Kouvel [33] zurückgehen.

Für Manganat- ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, LSMO) und Kobaltat- ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$, LSCO)-Volumenproben werden kritische Exponenten beobachtet, die auf ein dreidimensionales Heisenberg-Verhalten hindeuten, welches bei entsprechenden Manganat-Dünnschichten nicht beobachtet wird. Für epitaktische Manganat-Schichten ermittelte z. B. Ziese et al. [34] kritische Exponenten, die den Werten des Mean-Field-Modells entsprechen, $\beta = 0.45 \pm 0.02$ und $\gamma = 1.08 \pm 0.04$. Im Gegensatz zum kritischen Verhalten von Kobaltat-Volumenproben ist das von Kobaltat-Dünnschichten bisher noch unerforscht.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist daher, das kritische Verhalten dünner LSCO-Schichten zu untersuchen und insbesondere Änderungen im Vergleich zu Volumenproben aufzuzeigen und zu diskutieren. In Kapitel 2 sollen die physikalischen Grundlagen vermittelt werden, soweit sie für das Verständnis dieser Arbeit notwendig sind. Kapitel 3 befasst sich mit den experimentellen Aspekten, der Vorgehensweise bei der Präparation der Proben, den anschließenden Experimenten und den unterschiedlichen Auswerteverfahren. Die Vorstellung der Ergebnisse mit Diskussion folgt in Kapitel 4, welche abschließend in Kapitel 5 nochmals zusammengefasst und durch einen Ausblick ergänzt werden.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Perowskitstruktur

Eine große Anzahl an Oxiden mit zum Teil technologisch wichtigen Eigenschaften wie Hochtemperatursupraleitung [35], Magnetwiderstand [36,37] und Ferroelektrizität [38] kristallisiert in der Perowskitstruktur. Dieses häufige Auftreten hat seinen Ursprung in der bemerkenswerten Flexibilität der Perowskitstruktur, die den Einbau von Kationen mit einem breiten Spektrum an Radien und Valenzen erlaubt. Die Radien der Kationen A und B im Idealfall der kubischen ABO_3 -Kristallstruktur müssen dabei nur in relativ weiten Grenzen dem idealen Goldschmidt-Toleranzfaktor $T^* = (r_O + r_A)/\sqrt{2}(r_O + r_B) = 1$ (r_O : Radius des Sauerstoffs und r_A bzw. r_B Radius des entsprechenden Kations A oder B) entsprechen. Im Bereich zwischen $0.78 < T^* < 1.05$ gehören die ABO_3 -Verbindungen zur Familie der Perowskite [39, 40]. Wie Abbildung 2.1 zeigt, kann man sich die Perowskitstruktur als kubisches Gitter von Sauerstoff-Oktaedern um die kleineren B-Kationen herum vorstellen,

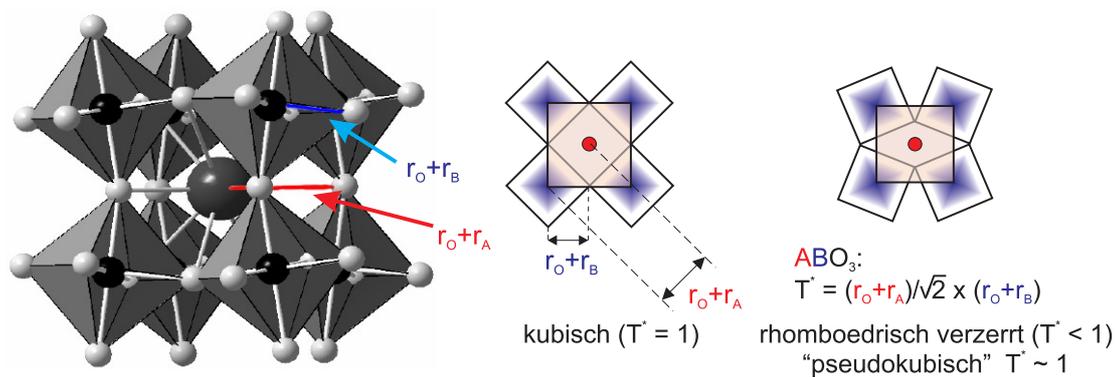


Abbildung 2.1: Kristallstruktur von $LaCoO_3$ ($R\bar{3}c$) mit einem Co-O-Co Bindungswinkel von 163° und einer Co-O Bindungslänge von 1.93 \AA (links). Eine Rotation der Sauerstoffoktaeder führt zu einem Toleranz-Faktor von $T^* < 1$ (rechts).

wobei die Oktaeder über gemeinsame Sauerstoffatome an den Ecken verbunden sind und durch die dazwischen gelagerten größeren A-Kationen auf Abstand gehalten werden [41]. Sind die A-Kationen kleiner als die B-Kationen, d. h. für $T^* < 1$, können sich die Sauerstoffatome durch Verkipfung der Oktaeder stärker an die A-Kationen annähern [42]. Hierbei reduzieren sich die interoktaedrischen B-O-B-Winkel zu Werten kleiner als 180° [43].

LaCoO₃ (und damit auch die dotierte Variante La_{0.7}Sr_{0.3}CoO₃) gehört als Übergangsmetallverbindung zur Klasse der Perowskite und wurde schon in den 50er Jahren vor allem unter strukturellen Gesichtspunkten systematisch untersucht [44, 45]. Erstmals erwähnt wurde es 1953 in einer Veröffentlichung von G. H. Jonker und J. H. Van Santen [46]. Im speziellen Fall von LaCoO₃ liegt eine Perowskitstruktur der Raumgruppe R $\bar{3}c$ vor [1, 2, 19]. Kobayashi et al. [47] zeigte, dass sich diese Perowskitstruktur unterhalb von 1610 K leicht rhomboedrisch verzerrt, d. h. die Einheitszelle (bestehend aus dem Kubus aus Oktaedern) wird entlang einer Raumdiagonalen gestaucht. Zu tiefen Temperaturen hin vergrößert sich diese Verzerrung [19] und die Oktaeder verkippen bis zu einem Co-O-Co-Winkel von bis zu 163° mit einer Co-O-Bindungslänge von 1.93 Å.

2.2 3d-Übergangsmetalloxide

Übergangsmetalloxide des Typs ABO₃ zeichnen sich dadurch aus, dass die inneren d-Elektronenschalen der B-Metallionen unvollständig besetzt sind. Sie umfassen die 3d-Systeme (Skandium bis Nickel), 4d-Systeme (Yttrium bis Rhodium) und die 5d-Systeme (Hafnium bis Platin). Die d-Elektronen-Schalen sind im Gegensatz zu f-Orbitalen nicht vollständig durch Elektronen der äußeren s- bzw. p-Schalen abgeschirmt.

d- und f-Valenzelektronenzustände lassen sich nicht mit dem Bild voneinander unabhängiger Teilchen beschreiben, das der klassischen Elektronengasttheorie zugrunde liegt. s- und p-Valenzorbitale erstrecken sich hingegen über ausgedehnte Raumbereiche zwischen den Ionenrümpfen und die Elektronen bleiben im Mittel relativ weit voneinander entfernt. Daher können sie im Wesentlichen nur das mittlere Feld der anderen Elektronen spüren. Die d- und noch stärker die f-Valenzelektronen konzentrieren sich räumlich zu einem großen Teil innerhalb der Ionenrumpfbereiche. Dabei spielt die interatomare Coulombwechselwirkung eine wesentliche Rolle, wodurch sich die Hund'schen Regeln ergeben. Es wird dazu eine hohe Energie (Hubbard-Energie) benötigt um ein zusätzliches Elektron in die d-Schale zu bringen. Im Gegensatz zu dieser starken Korrelation sind die quasi-freien s- und p-Elektronen im interatomaren Kristallbereich wesentlich geringeren Korrelationsbeschränkungen unterworfen, da aufgrund der leichten Verschiebbarkeit dieser quasi-metallischen Elektronen ihre Coulomb-Wechselwirkung stark abgeschirmt wird. Die in d- und f-Schalen gebundenen Elektronensysteme sind auch der Coulombwechselwirkung mit Nachbarionen im Kristall unterworfen. Dieses "Kristallfeld" führt zu einer energetischen Aufspaltung der im kugelsymmetrischen atomaren Potenzial entarteten d- oder f-Zustände.

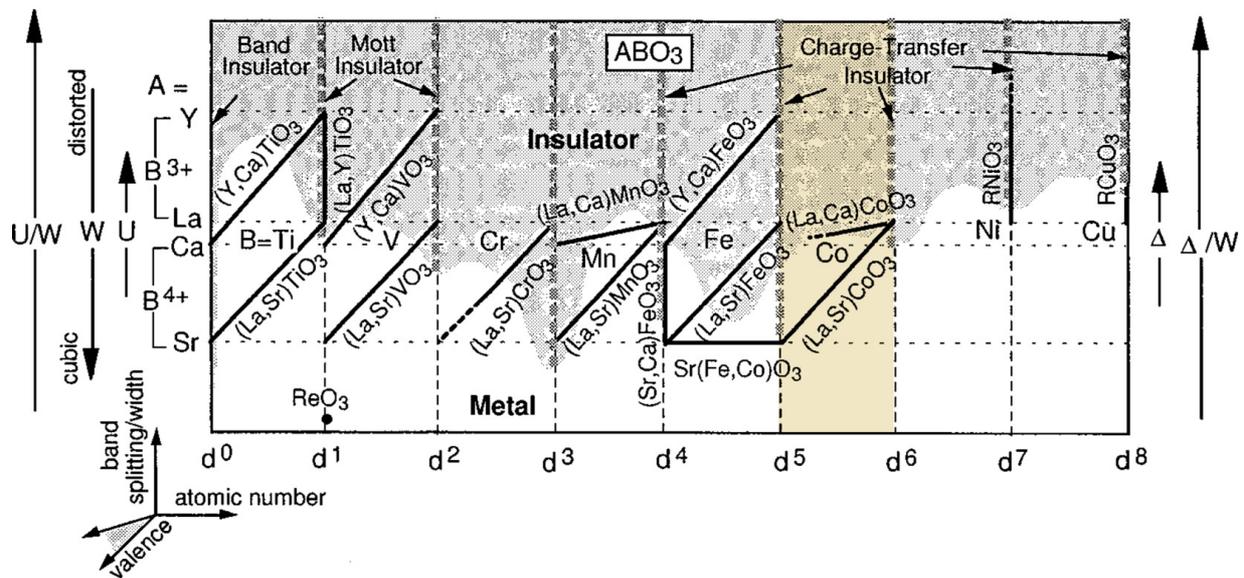


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Metall-Isolator-Übergänge bezüglich Füllung und Bandbreite für 3d-Übergangsmetalloxide mit Perowskitstruktur [53].

2.2.1 Hubbard-Modell

Die Idee von Mott [48,49], dass der bei Übergangsmetalloxiden beobachtete Metall-Isolator-Übergang durch die Coulombblockade im d-Elektronensystem hervorgerufen werden könnte, versuchte Hubbard [50–52] durch ein stark vereinfachtes Modell zu beschreiben, bei dem an jedem Gitterplatz nur ein einziges Orbital zur Verfügung steht. Aufgrund des Pauliprinzips kann es maximal mit zwei Elektronen der beiden Spinorientierungen besetzt werden, wobei allerdings eine hohe Abstoßungsenergie U erforderlich wird, die bei einfacher Besetzung vermieden wird. Die Elektronen können des Weiteren durch Hüpfen zum Orbital an einem benachbarten Gitterplatz ihre kinetische Energie um einen Betrag t^* verringern. Die mit Näherungsmethoden daraus abgeleiteten Konzepte bilden die Basis der heutigen Theorie stark korrelierter elektronischer Systeme. Der einzige Freiheitsgrad des Hubbardmodells, das Verhältnis zwischen der Hüpfenergie t^* , die sich aus dem Überlapp der benachbarten Orbitale ergibt und die im unkorrelierten Fall $U = 0$ mit der Breite des freien Elektronenbands skaliert, und der Coulombenergie U bestimmt das physikalische Verhalten des elektronischen Vielteilchensystems. Besonders wichtig ist dabei der Fall halber Bandfüllung, wenn jedes Atom dem System ein Elektron zur Verfügung stellt. Bei kleinem t^*/U ist keine freie Bewegung der Elektronen mehr möglich: Jedes Elektron sitzt alleine auf seinem Gitterplatz und kann sich wegen der hohen Energieschwelle U nicht weiterbewegen. Virtuelle Hüpfprozesse sind allerdings möglich, falls der Nachbarplatz mit einem Elektron der entgegengesetzten Spinrichtung besetzt ist (bei paralleler Spinorientierung ist ein solches Hüpfen aufgrund des Pauli-Prinzips nicht möglich). Dieser Energiegewinn durch Erniedrigung der kinetischen Energie erklärt den in vielen isolierenden Übergangsmetalloxiden vorgefundenen antiferromagnetischen Grundzustand. Fügt man diesem Elektronensystem ein weiteres

Elektron hinzu, findet dieses an jedem Gitterplatz das Coulombpotenzial U durch ein dort schon vorhandenes Elektron vor. Entfernt man hingegen ein Elektron, kann sich das entstandene Loch im Gitter ohne Zusatzenergie bewegen. Es liegt also eine Energielücke der Größe U vor. Zu größeren t^*/U -Verhältnissen hin erwartet man durch den stärkeren Überlapp t^* der Orbitale eine Verbreiterung dieser beiden Energieniveaus zu Bändern, dem "oberen" bzw. "unteren Hubbard-Band". Da sich im Grenzfall $t^*/U \rightarrow \infty$ die Elektronen wieder frei bewegen können, sollte es bei einem gewissen kritischen t^*/U -Wert einen Übergang zu metallischem Verhalten geben, wenn diese beiden Hubbard-Bänder zu überlappen beginnen.

Abbildung 2.2 zeigt eine Übersicht über das bei pseudokubischen Perowskiten der $3d$ -Übergangsmetalloxide vorgefundene Metall-Isolator-Phasendiagramm. $U/W \propto U/t^*$ beschreibt die relative Elektronenkorrelationsstärke als Ordinate und die Bandfüllung des $3d$ -Bandes als Abszisse. Die n -gefüllten $3d$ -Übergangsmetalloxide mit Perowskitstruktur sind hauptsächlich korrelierte Isolatoren, außer LaCuO_3 und LaNiO_3 . Durch "Füllen" schafft man es ein System in eine metallische Phase überzuleiten. Nur wenige Systeme bleiben aufgrund ihres großen U/W -Verhältnisses isolierend. Gelblich hinterlegt ist der spezielle Fall der Kobaltate. Schon bei einer geringen Anreicherung mit Löchern erfährt $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$ einen Übergang von der isolierenden zur metallischen Phase.

2.2.2 Kristallfeld und Spinzustände

d- und f-Elektronenorbitale sind aufgrund ihrer stärkeren räumlichen Anisotropie wesentlich empfindlicher hinsichtlich des von den umgebenden Ionen im Kristall erzeugten elektrostatischen Potenzials als s- oder p-Orbitale, sodass ihre Energieentartung im atomaren Zentralpotenzial aufgehoben wird und eine signifikante Aufspaltung der Energieniveaus auftritt. Man nimmt üblicherweise an, dass nur die nächsten Nachbaratome wesentlichen Einfluss nehmen und dass dieser Einfluss auf die d- oder f-Orbitale des Zentralatoms so gering ist, dass er sich in Störungstheorie berechnen lässt. Dafür muss zunächst die Stärke der auftretenden Wechselwirkungen zueinander in Relation gesetzt werden. Da gibt es die Hund'sche-Kopplung J_H , die die Coulombwechselwirkung der d- bzw. f-Elektronen untereinander für den Fall des freien Elektrons modelliert und zu den drei Hund'schen Regeln führt [54]:

1. Der Gesamtspin S besitzt den maximalen durch das Pauli-Prinzip erlaubten Wert.
2. Der Bahndrehimpuls L hat den maximalen mit diesem S -Wert konsistenten Wert.
3. Der Gesamtdrehimpuls J ist gleich $|L - S|$, wenn die Schale weniger als zur Hälfte gefüllt ist, und gleich $L + S$, wenn sie mehr als zur Hälfte gefüllt ist.

Für die störungstheoretische Betrachtung muss die Hund'sche Kopplung mit der Spin-Bahn-Kopplung¹ J_{LS} und der Kristallfeldaufspaltung² Δ_{CF} in Relation gesetzt werden. Für 4f-Elektronen ist das Kristallfeld gemäß

$$J_H > J_{LS} > \Delta_{CF} \quad (2.1)$$

die kleinste dieser Wechselwirkungen und kann daher als kleine Störung innerhalb eines gegebenen J -Multipletts betrachtet werden. Alle drei Hund'schen Regeln bleiben gültig.

Bei den meisten 3d-Metallatomen ist das Kristallfeld jedoch stärker als die Spin-Bahn-Aufspaltung, da der Bahndrehimpuls in den meisten Fällen stark gequencht ist³, und nimmt eine mittlere Stellung ein (mittelstarke Anisotropie):

$$J_H > \Delta_{CF} > J_{LS} . \quad (2.2)$$

Die räumlichen Symmetrien führen dazu, dass die Matrix der Kristallfeldwechselwirkung bezüglich einer Basis aus gewissen Linearkombinationen der ursprünglichen d- bzw. f-Drehimpulsfunktionen diagonal wird, und zwar unabhängig von der Stärke des Kristallfelds, die nur als linearer Parameter für die relative Energieaufspaltung zwischen diesen "Kristallfeldniveaus" fungiert.

Bei oktaedrischer Punktsymmetrie spaltet beispielsweise das bei atomaren Zuständen (sphärischer Symmetrie) fünffach entartete 3d-Niveau in die sogenannten t_{2g} - (dreifach) und e_g - (zweifach) Kristallfeldniveaus auf. Die beiden Kristallfeldniveaus setzen sich in einfacher Weise aus den fünf zuvor entarteten atomaren d-Orbitalen zusammen (siehe Abbildung 2.3): Die t_{2g} -Orbitale werden aus den atomaren d_{xy} -, d_{xz} - und d_{yz} -Orbitalen, die e_g -Orbitale aus den $d_{x^2-y^2}$ - und d_{z^2} -Orbitalen gebildet. Da die e_g -Orbitale im vorliegenden Fall des Co-Ions in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ auf die negativen Sauerstoffionen als Liganden ausgerichtet sind, spüren diese daher eine stärkere Coulombabstoßung, sodass sie gegenüber den t_{2g} -Orbitalen energetisch angehoben werden (siehe Abbildung 2.4). Gemäß dem Prinzip der entarteten Störungstheorie bleibt der Schwerpunktsenergiewert aller Niveaus erhalten.

Für große Kristallfelder (starke orbitale Anisotropie) wird sogar die erste Hund'sche Regel gebrochen. Diesen Umstand trifft man in erster Linie bei 4d- und 5d-Übergangsmetallionen, aber in einigen wenigen Fällen auch bei 3d-Metallionen, z. B. $3d^6$ bei Fe^{2+} und auch im Fall von Co^{3+} , an. Bei der Besetzung der 3d-Schale werden nicht die ansonsten favorisierten "high spin"-Zustände (Abbildung 2.5a) als Grundzustand eingenommen, die man nach der ersten Hund'schen Regel gemäß der Besetzung der Niveaus mit gleich gerichtetem Spin eigentlich erwartet, sondern kommt es durch die Dominanz des Kristallfelds zu einer Besetzung des "low spin"-Zustands (Abbildung 2.5b).

¹Die Spin-Bahn-Kopplung beruht auf der magnetischen Wechselwirkung zwischen Bahnmoment und Spin des Elektrons, dessen Orbitalbahn über das elektrische Potenzial an das Kristallgitter gekoppelt ist.

²CF : crystal field

³Aufgrund des gequenchten Bahndrehimpulses kommt es sehr häufig zu einer JJ-Kopplung, die ebenfalls gegenüber Δ_{CF} klein ist.

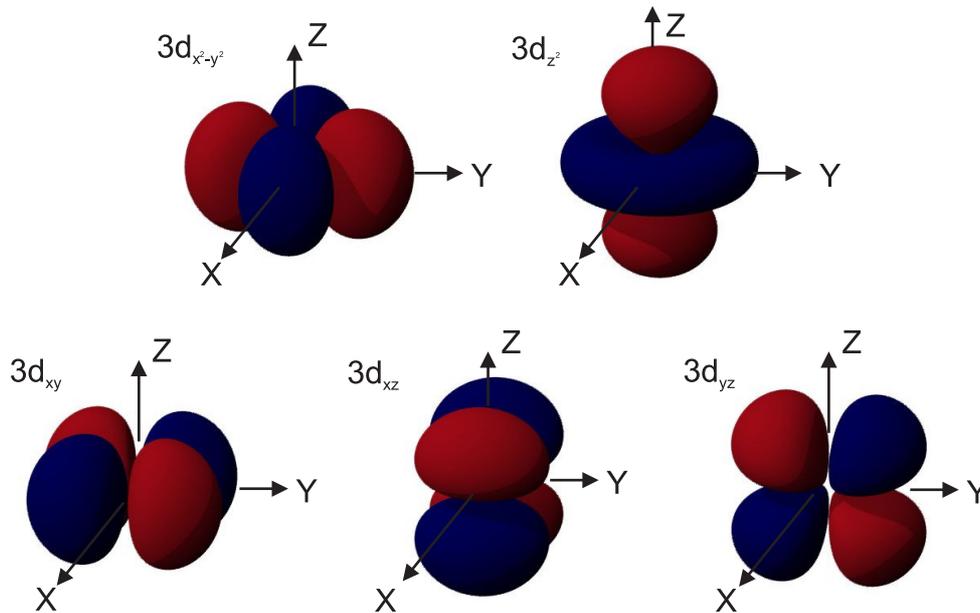


Abbildung 2.3: Atomare 3d-Orbitale (blau: positive Phase und rot: negative Phase)

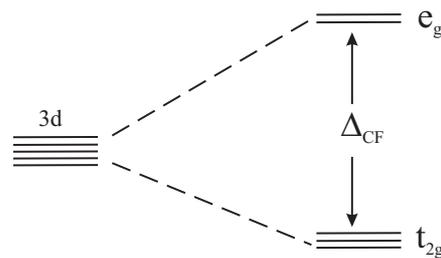


Abbildung 2.4: Kristallfeldaufspaltung der 3d-Schale im oktaedrischen Feld [55]

Bei $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ist die Situation sogar noch komplizierter, indem zusätzlich zu den "high spin"- und "low spin"-Spinzuständen ein dritter Spinzustand, der sogenannte "intermediate spin"-Zustand (IS) auftreten kann, bei dem das obere Kristallfeldniveau lediglich mit einem Elektron besetzt ist ($t_{2g}^5 e_g^1$) (siehe Abbildung 2.5c). Der "intermediate spin" lässt sich bei perfekt oktaedrischem Ligandenfeld nicht als Grundzustand konstruieren und wurde daher in früheren Arbeiten nicht beachtet [3, 56]. Im Rahmen eines optimierten Modells unkorrelierter Einteilchenzustände wurde von Potze und Sawatzki et al. [18] die Möglichkeit der Stabilisierung dieses Zustands durch eine Vielteilchenwechselwirkung mit einem Hybridzustand aus Orbitalen der umgebenden O-Ionen diskutiert. Aufgrund der einfachen Besetzung des e_g -Orbitals ist der IS-Zustand stark Jahn-Teller aktiv. Das Ausmaß der Verzerrung ergibt sich aus dem Wechselspiel zwischen dem in erster Näherung linear mit der Verzerrung anwachsendem Gewinn an Coulombenergie und dem quadratisch anwachsenden Zuwachs an elastischer Energie. Wie das in Abbildung 2.6 gezeigte Beispiel verdeutlicht, gibt es mehrere Möglichkeiten für das Einsetzen einer solchen die Gesamt-

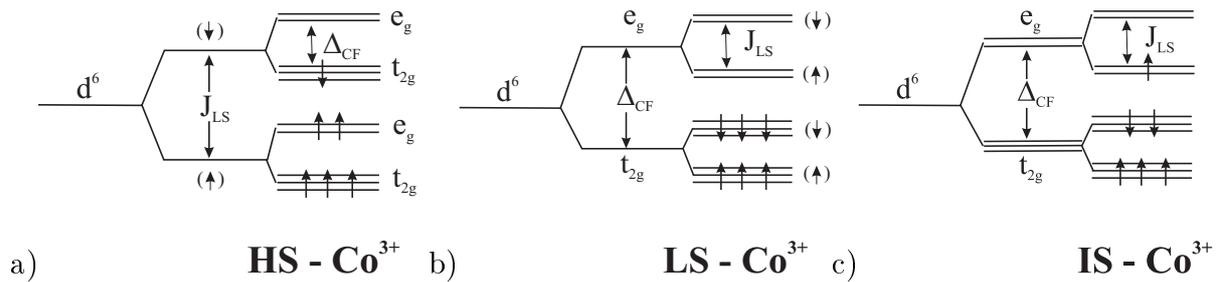


Abbildung 2.5: Besetzung der Elektronenniveaus: a) "high spin"-, b) "low spin"- bzw. c) "intermediate spin"-Zustand bei $3d^6$ -Konfiguration [5].

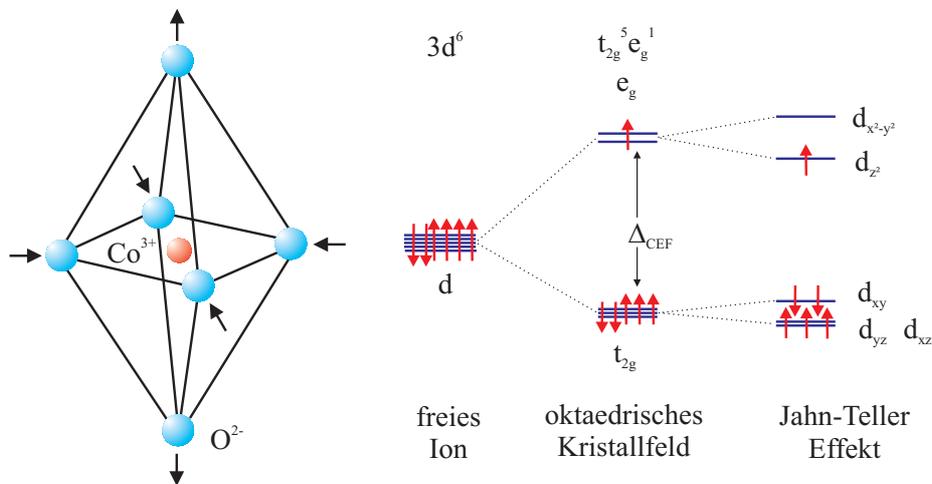


Abbildung 2.6: Beispiel einer Jahn-Teller-Verzerrung eines Sauerstoff-Oktaeders um ein Co -Ion.

energie absenkenden Jahn-Teller-Verzerrung [57–59]. Durch Quantenfluktuationen können die lokalen Energieminima sogar dynamisch durchlaufen werden, sodass die Gittersymmetrie im zeitlichen Mittel erhalten bleibt (dynamischer Jahn-Teller-Effekt), oder aber alle lokalen Verzerrungen verlaufen in der gleichen Orientierung, sodass die globale Symmetrie des Gitters gebrochen wird (kollektiver Jahn-Teller-Effekt [60]). Im Fall von LaCoO_3 beträgt die strukturelle Verzerrung aufgrund des Jahn-Teller-Effekts ca. 6%. Mit zunehmender Dotierung und entsprechender Delokalisierung der e_g -Elektronen nimmt die Stärke der Jahn-Teller-Verzerrung ab.

2.3 Magnetismus in Übergangsmetalloxiden

Zum Verständnis des Magnetismus in isolierenden $3d$ -Übergangsmetalloxiden wie LaCoO_3 zieht man den Superaustausch heran [61–64]. Beim Superaustausch erfolgt die Wechselwirkung zwischen den Gitteratomen mit magnetischen Momenten indirekt über die Orbitale

von dazwischen liegenden diamagnetischen Atomen/Ionen. Ein wichtiges Beispiel dieser indirekten Wechselwirkung ist der Superaustausch über das diamagnetische O^{2-} -Ion, das eine abgeschlossene $2p$ -Schale besitzt. Je nach Vorzeichen der Austauschwechselwirkung bildet sich eine ferromagnetische oder eine antiferromagnetische Struktur aus (Abbildung 2.7).

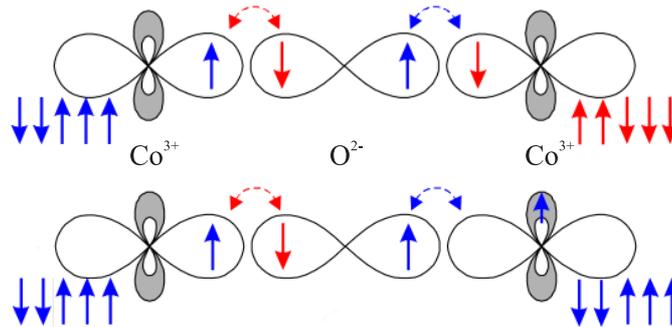


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung des Superaustauschs zwischen benachbarten Co^{3+} - und Co^{3+} -Ionen über das diamagnetische O^{2-} -Ion [65]. Je nach Vorzeichen der Austauschwechselwirkung bildet sich eine antiferromagnetische (oben) oder eine ferromagnetische (unten) Struktur aus. Dargestellt sind nur die e_g -Orbitale (hell: d_{z^2} und dunkel: $d_{x^2-y^2}$)

Zur Beschreibung der magnetischen Wechselwirkung in elektrisch leitenden Ferromagneten wird der sogenannte *Zener-Doppelaustausch* herangezogen [6, 66]. Im Unterschied zu dem zuvor erwähnten Superaustausch, bedingt der Doppelaustausch einen Ladungstransfer. Dies ist in Abbildung 2.8 anhand des Beispiels $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ gezeigt. Die Lochdotierung von $LaCoO_3$ führt zur Bildung von Co^{4+} und somit zu einem möglichen Doppelaustausch. Dabei bedingen eine gute elektrische Leitfähigkeit und ferromagnetische Spinordnung einander.

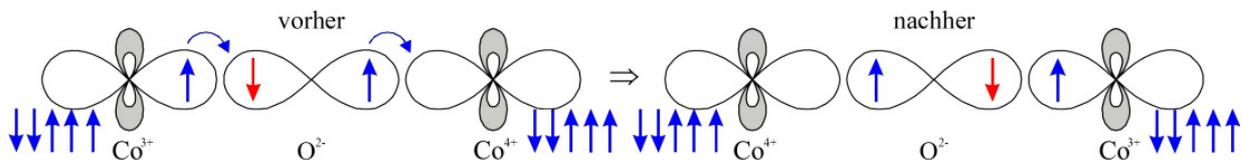


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des Ladungsträgertransfers zwischen benachbarten Co^{3+} - und Co^{4+} -Ionen über das diamagnetische O^{2-} -Ion im Doppelaustauschbild [65]. Die Fünfer-Pfeilgruppe symbolisiert den lokalisierten Rumpfs핀 im t_{2g} -Orbital. Bei paralleler Ausrichtung kann das itinerante e_g -Elektron von Co^{3+} zu Co^{4+} hüpfen, was zu einem elektrischen Stromtransport führt. Dargestellt sind nur die e_g -Orbitale (hell: d_{z^2} und dunkel: $d_{x^2-y^2}$)

Bei paralleler Ausrichtung der Rumpfspins der Kobalt-Ionen kann sich das Elektron von

einem Platz zum Nachbarn bewegen (Abbildung 2.8). Umgekehrt ist bei antiparalleler Stellung der Nachbarspins der Transfer des Elektrons erschwert, da die Hund'schen Regeln verletzt werden würden. Der Ladungstransfer und damit die Leitfähigkeit sind eingeschränkt. Der elektrische Transport hängt also über den Doppelaustausch eng mit der magnetischen Struktur zusammen. Der Doppelaustausch führt daher zu der starken Abnahme des elektrischen Widerstands unterhalb der Curie-Temperatur T_C .

Das magnetische Verhalten bei Dotierungen mit Strontium wurde ausführlich von Itoh et al. [15] und Yamaguchi et al. [67, 68] untersucht. Abbildung 1.1 zeigt das Phasendiagramm von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ zwischen 0% - 70%. Schon für kleine Dotierungskonzentrationen ($x \sim 0.02 - 0.04$) erreicht man einen Übergang in eine Spinglas-Phase. Das Auftreten einer Spinglas-Phase wird durch die Existenz konkurrierender Wechselwirkungen und der daraus resultierenden Spinfrustrationen erklärt [63, 69–72]. Itoh führt die Spinglas-Phase auf eine Frustration der Spinmomente aufgrund der konkurrierenden Wechselwirkung zwischen dem ferromagnetischen Doppelaustausch (zwischen Co^{3+} und Co^{4+} , $\uparrow\uparrow$) und den antiferromagnetischen Superaustausch (zwischen Ionen gleicher Valenz, $\downarrow\uparrow$) zurück. Den dazugehörigen Dotierungsbereich gibt er mit $0 < x \leq 18\%$ an. Für höhere Dotierungen geht das System unterhalb T_C in eine ferromagnetisch-metallische Phase über. Gleichzeitig mit dem Eintritt in diese Phase findet auch der dotierungsabhängige Metall-Isolator-Übergang aufgrund des einsetzenden Doppelaustausches statt [3, 13, 46, 56, 73].

2.4 Anisotropien

Magnetismus in dünnen Schichten wird wesentlich durch Grenzflächen beeinflusst. Die magnetischen Grundgrößen, aus denen viele Eigenschaften gewonnen werden können, sind daher Anisotropie und Magnetisierung. Die spontane Magnetisierung ist der Ordnungsparameter und die Anisotropie legt fest, entlang welcher Achse die Magnetisierung im feldfreien Fall zeigt und wie schwer es ist, sie dort durch ein externes Feld herauszudrehen. In zweidimensionalen Systemen mit kurzreichweitiger Wechselwirkung gibt es sogar überhaupt keine ferromagnetische Ordnung ohne Anisotropie [74]. Kommt es also unterhalb T_C zu einer Ausrichtung der spontanen Magnetisierung entlang einer bevorzugten Richtung ("easy axis"), so ist dies auf eine magnetische Anisotropie zurückzuführen. Die magnetokristalline Anisotropieenergie rührt von relativistischen Korrekturen der Elektronenenergien her, die die Rotationsinvarianz der Magnetisierung im Hinblick auf ihre Quantisierungszustände entlang einer Achse brechen [75]. Allgemein ist für die Anisotropieenergie die Dipol-Dipol-Wechselwirkung und Spin-Bahn-Kopplung zu berücksichtigen [75].

Man kann mehrere Beiträge zur magnetischen Anisotropie nach ihrer Ursache unterscheiden. Im Folgenden sind die wichtigsten in dünnen Schichten dargestellt:

- **Formanisotropie:** Für den Beitrag der Formanisotropie spielt die äußere Form der Probe die entscheidende Rolle. Bei sonst gleichen Bedingungen zweier Proben erhält

man für verschiedene äußere Geometrien unterschiedliche Magnetisierungsverhalten in gleichen Kristallrichtungen. Die Energie des Streufeldes am Rande der Probe wird dadurch minimiert. Bei Bulkmaterialien und dicken Schichten ist die gesamte Anisotropieenergie weitgehend durch den Volumenanteil bestimmt und die Magnetisierung wird vor allem durch die Formanisotropie "in-plane" gehalten. Die Ursache der Formanisotropie liegt in der langreichweitigen Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Diese lässt sich auf die Wechselwirkung der lokalen Magnetisierung (Spins) mit der Magnetisierung der ganzen Probe zurückführen.

- **Oberflächen- und Grenzflächenanisotropie:** Neben dem zuvor behandelten primären Volumen-Effekt muss man vor allem beim Übergang zu niedrigdimensionalen Systemen Grenzflächen-Terme berücksichtigen [76]. Der Anisotropieanteil der Oberflächen bei ultradünnen Schichten kann nicht mehr vernachlässigt werden. Bei Übergang zu dünneren Schichten nimmt der Anteil der Grenzflächen-Anisotropie immer mehr zu, sodass es bei einer kritischen Schichtdicke zu einem Spinreorientierungsübergang kommen kann, bei dem sich die Magnetisierung aus der Schichtebene parallel zur Schichtnormalen dreht. Diese Grenzflächen-Terme sind auf die Spin-Bahn-Kopplung zurückzuführen.
- **Magnetoelastische Anisotropie / Magnetostriktion:** Auch elastische Effekte können Einfluss auf die Anisotropie der Magnetisierung haben. Wird Druck auf den Kristall ausgeübt, so reduziert sich die Symmetrie des Systems. Dieser Effekt lässt sich genau wie die kristalline Anisotropie zum größten Teil auf die Spin-Bahn-Kopplung zurückführen. Besonders beim epitaktischen Aufwachsen dünner Schichten auf ein Substrat mit abweichender Gitterkonstante kann dieser Effekt eine Rolle spielen.
- **Magnetokristalline Anisotropie:** Sie beruht auf der Abhängigkeit zwischen der Magnetisierungsrichtung und den Kristallachsen und lässt sich weitgehend auf die Spin-Bahn-Kopplung zurückführen. Diese beruht auf der magnetischen Wechselwirkung zwischen Bahnmoment und Spin des Elektrons, dessen Orbitalbahn über das elektrische Potenzial an das Kristallgitter gekoppelt ist.

2.5 Kritisches Verhalten

Phasenübergänge beschreiben eine abrupte Veränderung der physikalischen Eigenschaften eines Systems oder Materials bei nur geringen Variationen der Zustandsbedingungen. Man spricht von unterschiedlichen Phasen eines Materials, die am Phasenübergang ineinander übergehen. Die bekanntesten Phasenübergänge treten bei Änderung der Aggregatzustände auf, wie z. B. beim Schmelzen oder Verdampfen von Materialien. Phasenübergänge lassen sich in einem Phasendiagramm darstellen, wie es in Abbildung 2.9 für verschiedene Bedingungen dargestellt ist.

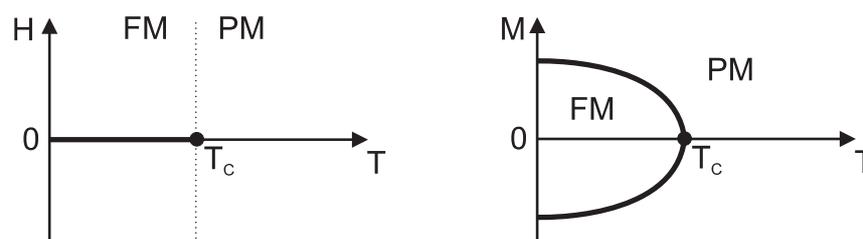


Abbildung 2.9: Phasendiagramme für ein System mit einer ferromagnetischen und paramagnetischen Phase; links ist das Auftreten der Phase bzgl. der Temperatur T und äußerem Magnetfeld H und rechts bzgl. Temperatur und Magnetisierung M dargestellt.

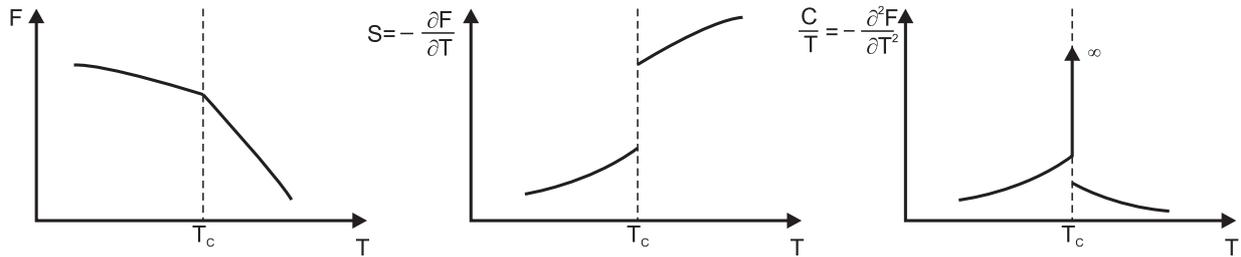
Die unterschiedlichen Phasen sind durch Grenzlinien voneinander getrennt; beim Überschreiten einer solchen Linie findet ein Phasenübergang statt, ein *Phasenübergang erster Ordnung*. An diesen Grenzlinien können zwei Phasen parallel zueinander existieren. Bringt man das System z. B. durch Variation der Temperatur oder des Drucks über eine Grenzlinie, wird ein unstetiger Übergang der Eigenschaften beobachtet. Interessant ist das besondere Merkmal, dass die Grenzlinien an einem Punkt enden, dem “kritischen Punkt”. Hier werden die möglichen Phasen plötzlich ununterscheidbar. Man spricht nun von einem kontinuierlichen Phasenübergang, einem *Phasenübergang zweiter Ordnung*.

Übergänge der ersten Art sind auf einer mikroskopischen Skala schwer zu verstehen, da die physikalischen Eigenschaften der zwei Phasen komplett unterschiedlich sind. Der Entropieunterschied ist in den meisten Fällen ausreichend groß, um statistische Fluktuationen in den einzelnen Phasen ausschließen zu können (siehe Abbildung 2.10). Bei Übergängen zweiter Ordnung findet man immer Regionen mit kurzlebigen Fluktuationen von der einen zur anderen Phase. Je näher man dem kritischen Punkt kommt desto größer werden diese Bereiche. Diese Übergänge sind verantwortlich für das kritische Verhalten.

Die Bezeichnung der Phasenübergänge nach ihrer Ordnung hat ihren historischen Ursprung in der Ehrenfest’schen Klassifikation. Die Bezeichnungsweise rührt daher, dass bei Umwandlungen erster Ordnung die freie Energie zwar stetig verläuft, jedoch am Umwandlungspunkt einen Knick aufweist, sodass die erste Ableitung der freien Energie unstetig ist und einen Sprung aufweist (Abbildung 2.10). Phasenübergänge höherer (n -ter) Ordnung wurden so definiert, dass im Umwandlungspunkt die freie Energie und ihre Ableitungen bis zur $(n - 1)$ -ten Ordnung stetig sind, während die n -te Ableitung unstetig ist. Z. B. würde man bei Phasenübergängen zweiter Ordnung erwarten, dass sich die Entropie stetig verhält, während die spezifische Wärme gegen ∞ divergiert. Des Weiteren hat sich z. B. experimentell herausgestellt, dass bei kontinuierlichen Umwandlungen die spezifische Wärme umso größer wird, je näher man an den kritischen Punkt kommt. Derartige Singularitäten sind charakteristisch für kontinuierliche Umwandlungen.

In dieser Arbeit geht es um magnetische Phasenübergänge, deren Verhalten durch Temperatur und äußere Magnetfelder bestimmt wird. Im ferromagnetischen Fall tritt ein kontinuierlicher Phasenübergang von einem geordneten ferromagnetischen zu einem paramagnetischen Zustand auf. Der kritische Punkt tritt hier bei einem angelegten Feld von $H = 0$

Phasenübergang 1. Ordnung (diskontinuierlich):



Phasenübergang 2. Ordnung (kontinuierlich):

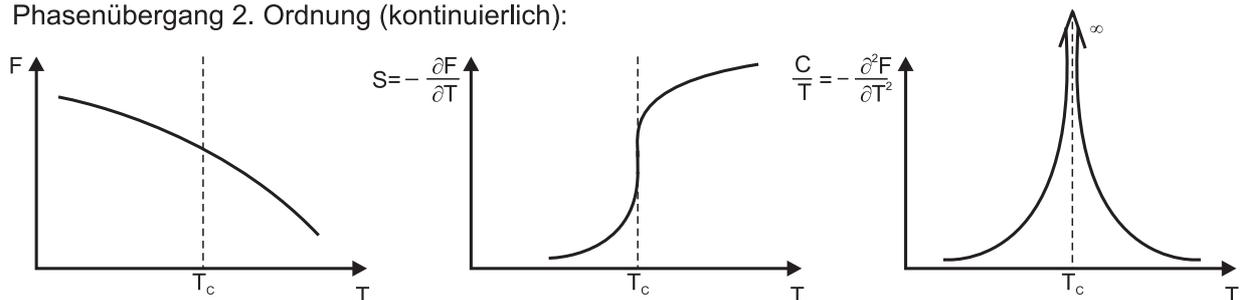


Abbildung 2.10: Phasenübergänge erster und zweiter Ordnung (F : Freie Energie; S : Entropie; C/T : spezifische Wärme) geteilt durch die absolute Temperatur.

und bei der Temperatur, welche als Curie-Temperatur T_C bezeichnet ist, auf. Der ferromagnetische Zustand wird mit der spontanen Magnetisierung M_S charakterisiert, deren Temperaturabhängigkeit in Abbildung 2.11 dargestellt ist. Die durchgängige Linie zeigt die Abhängigkeit der spontanen Magnetisierung M_S von der Temperatur T für $H = 0$. Der Phasenübergang an T_C kann daher als kritischer Phasenübergang beschrieben werden.

Alle kritischen Phasenübergänge haben drei gemeinsame Eigenschaften:

1. Symmetriebruch am kritischen Punkt: Die Symmetrie wird durch einen Ordnungsparameter η repräsentiert, einer kontinuierlichen Funktion der Temperatur. η ist Null für Temperaturen oberhalb von T_C und ungleich Null für Temperaturen unterhalb. Im Fall des Ferromagnetismus übernimmt die Magnetisierung die Funktion des Ordnungsparameters.
2. In der Nähe des kritischen Punktes sind Fluktuationen beider Phasen am kritischen Phasenübergang beteiligt. Die Ausdehnung dieser Regionen (die Korrelationslänge ξ) steigt gegen unendlich bei Annäherung an den kritischen Punkt.
3. Die Lebensdauer τ der Fluktuationen des jeweiligen Systems steigt ebenfalls gegen unendlich, wenn man sich dem kritischen Punkt annähert. Hier spricht man auch vom sogenannten kritischen Abbremsen (engl.: "critical slowing down").

Bei einem aus einer sehr großen Anzahl N von Atomen mit magnetischem Moment μ_a bestehenden Festkörper wird im makroskopischen Experiment die Summe aller atomaren

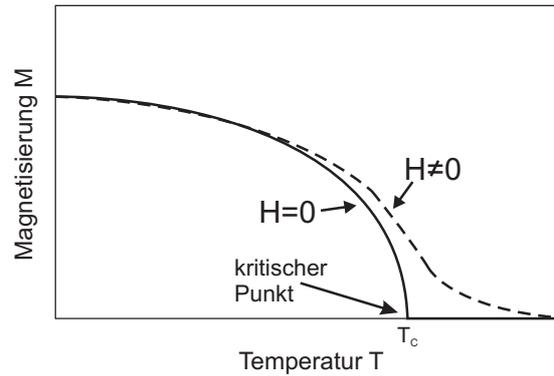


Abbildung 2.11: Der Betrag der spontanen Magnetisierung \vec{M}_S über der Temperatur T für einen typischen Ferromagneten [25]. Im Nullfeld tritt ein kritischer Phasenübergang bei T_C auf. Ein angelegtes äußeres Feld hebt diesen Übergang auf, wodurch ein kritischer Punkt bei $H = 0$ und $T = T_C$ existiert.

magnetischen Momente $m = N \cdot \mu$ bestimmt. Die Magnetisierung $\vec{M}(\vec{r})$ gibt mit ihrem Betrag das magnetische Moment pro Einheitsvolumen und ihre Richtung die lokale Ausrichtung des magnetischen Moments am Ort \vec{r} an.

Magnetische Felder kann man durch die magnetische Induktion bzw. Flussdichte \vec{B} oder durch die magnetische Feldstärke \vec{H} ausdrücken, wobei zwischen diesen Vektorfeldern der Zusammenhang

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}), \quad (2.3)$$

mit $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{VsA}^{-1}\text{m}^{-1}$, besteht.

Die Magnetisierung eines Paramagneten mit N unabhängigen magnetischen Momenten mit dem Gesamtdrehimpuls J pro Volumeneinheit V lässt sich mit Hilfe der statistischen Mechanik und Quantenmechanik berechnen. Legt man an eine paramagnetische Probe ein Magnetfeld $\vec{B} = \{0, 0, B\}$ entlang der z -Achse an, so ist der Betrag der Projektion des gemittelten atomaren Moments $\vec{\mu}_a$ auf die z -Achse, $\mu_a^z = g\mu_B m$, eine observable Größe⁴. Die Projektion μ_a^z ist quantisiert, die magnetische Quantenzahl m kann die Werte $J, J-1, \dots, -(J-1), -J$ annehmen. Die Wechselwirkungsenergie eines atomaren Spins mit dem angelegten Feld ist somit $E = -g\mu_B m B$. Die Magnetisierung entlang der z -Achse

$$M = \frac{N}{V} \langle \mu_a^z \rangle. \quad (2.4)$$

ergibt sich aus dem Erwartungswert von μ_a entlang der z -Achse $\langle \mu_a^z \rangle$ gemäß den Gesetzen

⁴ g : gyromagnetischer Faktor oder Landé'scher g -Faktor, dimensionsloser Proportionalitätsfaktor zwischen Drehimpulsgrößen J und den zugehörigen magnetischen Momenten m ; μ_B : Bohr'sches Magneton

der statistischen Mechanik durch die Boltzmannverteilung als [77]:

$$\begin{aligned}
 M = \frac{N}{V} \langle \mu_a^z \rangle &= Ng\mu_B \frac{\sum_{m=-J}^{+J} m \exp\left(\frac{g\mu_B}{k_B T} Bm\right)}{\sum_{m=-J}^{+J} \exp\left(\frac{g\mu_B}{k_B T} Bm\right)} \\
 &= NgJ\mu_B \underbrace{\left(\frac{2J+1}{2J} \coth \frac{2J+1}{2J} \alpha - \frac{1}{2J} \coth \frac{\alpha}{2J} \right)}_{\text{Brillouinfunktion}}, \quad (2.5)
 \end{aligned}$$

mit $\alpha = \frac{gJ\mu_B B}{k_B T}$. Für $\alpha \ll 1$ lässt sich die *Brillouinfunktion* $B_J(\alpha)$ folgendermaßen entwickeln:

$$B_J(\alpha) = \frac{J+1}{3J} \alpha - \frac{[(J+1)^2 + J^2](J+1)}{90J^3} \alpha^3 + \dots \quad (\alpha \ll 1). \quad (2.6)$$

Die lineare Näherung ergibt das Curie-Gesetz [77]:

$$M = \frac{Ng^2 \mu_B^2 J(J+1)B}{3k_B T}. \quad (2.7)$$

Eine Wechselwirkung zwischen magnetischen Momenten führt zu einer magnetischen Ordnung, z. B. Ferro- oder Antiferromagnetismus.

P. Weiss fand mit seiner 1907 veröffentlichten Molekularfeldtheorie [78] eine erste erfolgreiche phänomenologische Erklärung der spontanen Magnetisierung und ihrer Temperaturabhängigkeit. Er postulierte hierbei die Existenz eines Molekularfeldes, welches auf alle Atome in gleicher Weise als effektives Magnetfeld einwirkt und die Ausrichtung von im Gitter benachbarten magnetischen Momenten bewirkt. Aus der Konsistenzbedingung für dieses globale "mittlere Feld" ergab sich in dieser ersten "Mean-Field"-Theorie unter Annahme eines phänomenologischen Kopplungsfaktors eine korrekte Beschreibung. 1928 konnte Heisenberg dieses Austauschfeld auf der Basis der Quantenmechanik mikroskopisch begründen [79]. Er konnte zeigen, dass sich für die Wechselwirkungsenergie E_{ij} zweier benachbarter Spins (i, j) mit den Spinvektoren \vec{J}_i und \vec{J}_j ein Ausdruck

$$E_{ij} = -A_{ij} \vec{J}_i \cdot \vec{J}_j. \quad (2.8)$$

herleiten lässt, bei dem die Austauschkonstante A_{ij} ausreichend groß ausfällt, dass sich hierdurch das Auftreten von Ferromagnetismus auch bis hin zu den beobachteten hohen Temperaturen erklären lässt. Die relative Spinausrichtung benachbarter Atome steuert nämlich die quantenmechanische Besetzbarkeit von elektronischen Orbitalen und führt über die damit verbundenen hohen Coulombenergien zu einer starken effektiven Wechselwirkung der Spins [77, 80–82]. Ist $A_{ij} > 0$, so wird eine Parallelstellung benachbarter Spins bevorzugt, das System ordnet ferromagnetisch. Bei $A_{ij} < 0$ ist eine antiparallele Stellung energetisch günstiger, das System ordnet antiferromagnetisch.

Für die Energie eines Spinsystems mit N wechselwirkenden Spins in einem äußeren Magnetfeld \vec{B} gilt somit die Gleichung:

$$E = -\sum_{\{i,j\}} A_{ij} \vec{J}_i \cdot \vec{J}_j - \sum_i g\mu_B \vec{J}_i \cdot \vec{B}, \quad (2.9)$$

wobei in der Summation über $\{i, j\}$ nur über alle ungleichen Paare i, j summiert und jedes Paar einmal gezählt wird. Im Normalfall ist die Austauschwechselwirkung recht kurzreichweitig und beschränkt sich auf die direkten nächsten Nachbarn der Spins. Betrachtet man zunächst nur die Wechselwirkungsenergie eines beliebigen Spins i und geht davon aus, dass die Austauschwechselwirkung A zu seinen z nächsten Nachbarn gleich ist (isotrope Wechselwirkung), dann ergibt sich für die Wechselwirkungsenergie:

$$E_i = -2A \sum_j \vec{J}_i \cdot \vec{J}_j - g\mu_B \vec{J}_i \cdot \vec{B}. \quad (2.10)$$

In dieser Darstellung trägt der Faktor 2 der Tatsache Rechnung, dass in Gleichung 2.9 jedes Paar zweimal gezählt wird. In der *Mean-Field*-Näherung ersetzt man die Werte von \vec{J}_j durch ihren Mittelwert $\langle \vec{J}_j \rangle$. Damit erfährt jeder Spin i die gleiche Wechselwirkung seiner nächsten Nachbarn. Dies ist gleichbedeutend mit dem Fall, dass jeder Spin i mit einem effektiven magnetischen Feld wechselwirkt, das man so mit dem Weiss'schen Molekularfeld

$$\vec{B}_M = \frac{2zA}{g\mu_B} \langle \vec{J}_j \rangle = \frac{2zAV}{g^2\mu_B^2 N} \vec{M} \quad (2.11)$$

identifizieren kann. Man erhält somit für die Energie des i -ten Spins:

$$E_i = -g\mu_B \vec{J}_i \cdot \vec{B}_M - g\mu_B \vec{J}_i \cdot \vec{B} = -g\mu_B \vec{J}_i \cdot \vec{B}_{\text{eff}} \quad (2.12)$$

mit $\vec{B}_{\text{eff}} = \vec{B} + \vec{B}_M$.

Dieses effektive Feld wird als Argument in die Brillouinfunktion 2.5 eingesetzt:

$$M = \frac{N}{V} \langle \mu_a \rangle = \underbrace{\frac{N}{V} gJ\mu_B B_J}_{M_0} \left(\underbrace{\frac{gJ\mu_B}{k_B T} \left[B + \frac{2zA}{N_0 g^2 \mu_B^2} M \right]}_{\alpha} \right). \quad (2.13)$$

Die Magnetisierung $M(B, T)$ lässt sich aus Gleichung 2.13 numerisch oder mit graphischen Methoden berechnen [77, 80, 82].

Neben dem Ferromagnetismus lässt sich auch der Antiferromagnetismus bei der Betrachtung zweier Untergitter mit spontaner Magnetisierung durch die Mean-Field-Theorie erklären.

Unter der Voraussetzung, dass in Gleichung 2.13 $\alpha \ll 1$ und die Magnetisierung $M(H, T) \ll M(T = 0)$ sind, findet man durch Entwicklung der Brillouinfunktion 2.6 [81]:

$$\frac{H}{M(H, T)} = a(T - T_C) + bTM^2(H, T). \quad (2.14)$$

a und b sind von H , M und T unabhängige Konstanten ($a < 0$ und $b > 0$). Diese Approximation wurde zuerst von Arrott [32] eingeführt und später zusammen mit Noakes verfeinert zur Arrott-Noakes-Gleichung [83]:

$$\left(\frac{H}{M}\right)^{1/\gamma} = \frac{T - T_C}{T_1} + \left(\frac{M}{M_1}\right)^{1/\beta}. \quad (2.15)$$

Anhand dieser Gleichung und der variablen Parameter γ , β (kritische Exponenten), T_1 und M_1 können unterschiedliche Universalitätsklassen bzw. Skalenverhalten beschrieben werden. Diese Funktion, welche auch unter dem Namen "Arrott-Plot" bekannt ist, wird später zur Auswertung der Daten in dieser Arbeit herangezogen.

Die *Ginzburg-Landau-Theorie* ist eine "Mean-Field"-Behandlung von kontinuierlichen Phasenübergängen. Derartige Theorien beschreiben ein wechselwirkendes Vielteilchensystem durch ein mittleres, effektives Feld, das auf ein beliebig herausgegriffenes Teilchen wirkt und ignorieren lokale Fluktuationen ("Mean-Field-Theory"). "Mean-Field"-Theorien vernachlässigen Fluktuationen und Korrelationen. Bei T_C existieren aber Fluktuationen auf allen Längenskalen. Die Größe, welche die Fluktuationen bestimmt, ist die sogenannte Korrelationslänge ξ . Bei $T \rightarrow T_C$ geht $\xi \rightarrow \infty$.

Um das Verhalten magnetischer Materialien in der Nähe des kritischen Punktes genauer verstehen und das Auftreten von Fluktuationen besser beschreiben zu können, wurden von vielen Experimentatoren Messungen der Suszeptibilität und Magnetisierung durchgeführt. Sie folgen häufig einem einfachen Potenzgesetz in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur $t = (T - T_C)/T_C$. Messungen der Suszeptibilität $\chi = \partial M/\partial H$ können z. B. in kleinen Feldern und bei Temperaturen knapp oberhalb von T_C durch

$$\chi = at^{-\gamma} \quad (t > 0) \quad (2.16)$$

mit den Konstanten a und γ angefitet werden. Die Exponenten der Potenzgesetze, wie z. B. γ , werden als kritische Exponenten bezeichnet. Tabelle 2.1 zeigt eine Auswahl kritischer Exponenten. Die kritischen Exponenten lassen sich durch die Vorhersage der *Skalen-Hypothese* (prediction of the scaling hypothesis) [84] überprüfen:

$$M(H, t) = t^\beta f_\pm [H/t^{(\gamma+\beta)}]. \quad (2.17)$$

Dabei gilt f_+ für $T > T_C$, f_- für $T < T_C$ und $t = |(T - T_C)|/T_C$. Diese Skalierungsgleichung besagt, dass

$$\gamma = \beta(\delta - 1) \quad (\text{Widom-Relation}) \quad (2.18)$$

Eigenschaften	kritischer Exponent	Potenzgesetz	Bedingungen
Suszeptibilität χ	γ	$t^{-\gamma}$	$T > T_C, H = 0$
spontane Magnetisierung M	β	$(-t)^\beta$	$T < T_C, H = 0$
Magnetisierung M	δ	$H^{1/\delta}$	$T = T_C$
spezifische Wärme c_H	α	$t^{-\alpha}$	$T > T_C, H = 0$
Korrelationslänge ξ	ν	$t^{-\nu}$	$T > T_C, H = 0$

Tabelle 2.1: Definitionen einiger kritischer Exponenten [25].

$$\begin{aligned}
 \alpha + 2\beta + \gamma &= 2 \\
 \alpha + \beta(\delta + 1) &= 2 \\
 (2 - \alpha)\xi + 1 &= (1 - \alpha)\delta \\
 \gamma(\delta + 1) &= (1 - \alpha)(\delta - 1) \\
 \gamma &= \beta(\delta - 1) \\
 \delta &= \frac{2 - \alpha + \gamma}{2 - \alpha - \gamma}
 \end{aligned}$$

Tabelle 2.2: Relationen, welche durch die Skalierungs-Hypothese für kritische Exponenten vorhergesagt werden. Diese Relationen sind nicht unabhängig voneinander und die Kenntnis zweier Exponenten reicht aus, um die anderen zu bestimmen.

ist. In Tabelle 2.2 wird eine Auswahl wichtiger Relationen, welche aus der Skalierungshypothese hervorgehen, zusammengefasst dargestellt.

Ein Blick auf die in der Literatur veröffentlichten experimentellen Daten bezüglich der kritischen Exponenten deckt bestimmte systematische Tendenzen auf. In den verhältnismäßig wenigen Fällen, in denen kritische Exponenten mit angemessener Genauigkeit zusätzlich durch theoretische Modelle berechnet werden konnten, zeigten sich Gemeinsamkeiten mit den experimentellen Resultaten. Diese Ergebnisse wurden in der *Hypothese der Universalität* zusammengefasst [85–87]. Diese besagt, dass bei einem kontinuierlichen Phasenübergang die kritischen Exponenten nur von folgenden drei Eigenschaften abhängen:

1. der räumliche Dimensionalität des Systems d^* ,
2. der Symmetrie des Ordnungsparameters (häufig reicht die Dimension D aus) und
3. von der Reichweite der Wechselwirkungen (lang- oder kurzreichweitig).

Die Universalität bietet daher einen Ausblick auf mögliche Vereinfachungen in der Theorie der kontinuierlichen Phasenübergänge und hilft, eine Vereinfachung der theoretischen Modelle für jede einzelne Universalitätsklasse zu finden. Zu den "einfachsten" dieser Modelle gehören die des Magnetismus:

Ising-Modell ($D = 1$)

Das Ising-Modell betrachtet die magnetische Wechselwirkung zwischen den Spins. Es erlaubt allerdings nur Spins \uparrow oder \downarrow in Richtung von z , also $D = 1$. Man betrachtet nur die z -Komponente des Spins und erhält

$$\hat{H}^{Ising} = - \sum_{\langle i, j \rangle} J_{ij} S_i^z S_j^z. \quad (2.19)$$

Dieses Modell betrachtet man für verschiedene Dimensionen d^* . Für $d^* = 1$ existiert kein Phasenübergang im Ising-Modell bei endlicher Temperatur. Für $d^* = 2$ kann man hingegen einen Phasenübergang ausrechnen [88]. Materialien die dem zweidimensionalen Ising-Modell folgen sind z. B. Rb_2CoF_4 [89–91] und K_2CoF_4 [92,93] und für das dreidimensionale Ising-Modell z. B. FeF_2 [94,95] und MnF_2 [96,97].

XY-Modell ($D = 2$)

Das XY-Modell besteht aus N durch Einheitsvektoren dargestellte Spins \vec{s}_i , die auf den Punkten eines Gitters beliebiger Dimension angeordnet sind, aber nur innerhalb einer Ebene ausgerichtet sein können. Der Hamiltonian für das XY-Modell ist gegeben durch

$$\hat{H} = -J \sum_{\langle ij \rangle} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j - H \sum_{i=1}^N \vec{s}_i, \quad (2.20)$$

wobei über die nächsten Nachbarspins summiert wird und „ \cdot “ das Standard-Skalarprodukt für den zweidimensionalen euklidischen Raum und H ein externes Magnetfeld ist. Ein Phasenübergang kann für zwei- und höherdimensionale Gitter auftreten. In zwei Dimensionen ($d^* = 2$) ist dies kein normaler kontinuierlicher Phasenübergang oder Phasenübergang erster Ordnung, sondern ein durch einen nicht lokalen Ordnungsparameter beschreibbarer Berezinkii-Kosterlitz-Thouless-Übergang⁵.

Das XY-Modell ist der Spezialfall $n = 2$ des allgemeineren n -Vektor-Modells und kann für „easy-plane“ Magnete⁶, die Superfluidität in flüssigem ^4He und z. B. für K_2CuF_4 [98–100] angewandt werden.

Heisenberg-Modell ($D = 3$)

Im Heisenberg-Modell zeigen die Spins in beliebige Richtungen im dreidimensionalen Raum. Das Modell kann für ein, zwei oder drei Dimensionen betrachtet werden. Man muss insbesondere zwischen der Dimensionalität d^* des Gitters und der Dimensionalität D der spontanen Magnetisierung (Ordnungsparameter) unterscheiden. Hier haben wir jetzt $D = 3$,

⁵Der Berezinkii-Kosterlitz-Thouless-Übergang ist ein Phasenübergang. Dabei geht das System von einer Phase mit elastischer Steifigkeit (Spin-Steifigkeit) und Korrelationen in Form von Potenzgesetzen über in eine Phase ohne Steifigkeit und mit exponentiellen Korrelationen.

⁶Magnete mit einer reinen zweidimensionalen magnetischen Ordnung.

da die Spins in alle Richtungen des Raums zeigen dürfen. Für $d^* = 1$ lassen sich viele exakte Resultate erzielen. Dies ist für die höheren Dimensionen nicht mehr der Fall. Der Hamiltonian für das Heisenberg-Modell lautet

$$\hat{H}^{\text{Heisenberg}} = - \sum_{\langle i, j \rangle} J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j \quad (2.21)$$

mit konstantem Austauschintegral J und Wechselwirkungen zwischen nächsten Nachbarn (gekennzeichnet durch spitze Klammern).

Anwendung findet das Heisenberg-Modell z. B. bei isotropen magnetischen Materialien und z. B. auch bei EuO, EuS [101] und RbMnF₃ [102].

Sphärisches Modell ($D = \infty$)

Das sphärische Modell entspricht dem Fall der unendlichen Dimensionalität des Spins. Es scheint bisher so, dass es keinem aktuellen System entsprechen würde, aber es hat den Anreiz, dass es exakt lösbar ist [103, 104]. Viele Beispiele hierzu gibt es z. B. von Fisher et al. [105] und Barber et al. [106].

Es soll hinzugefügt werden, dass die hier aufgeführten Standard-Modelle auf keinen Fall alle gefundenen Universalitätsklassen abdecken, da mittlerweile auch magnetische Systeme mit $D = 4, 6, 8$ und 12 [107, 108] und symmetrische Rotationsgruppen gefunden wurden [109].

Beispiele für kritische Exponenten der vorgestellten Standard-Modelle können der Tabelle 2.3 entnommen werden.

Modell	Ginzburg-Landau	Ising	Ising	XY	XY	Heisenberg	Sphärisch
D	beliebig	1	1	2	2	3	∞
d^*	beliebig	2	3	2	3	3	3
γ	1	1.75	1.2378	—	1.316	1.388	1
ν	0.5	1	0.6312	—	0.669	0.707	1
α	—	0	0.106	—	-0.01	-0.121	-1
β	0.5	0.125	0.326	—	0.345	0.367	0.5
δ	3	15	4.78	15	4.81	4.78	5

Tabelle 2.3: Zahlenwerte kritischer Exponenten für verschiedene Modelle [25].

2.6 Effekt der endlichen Probendicke

Bei dünnen Schichten wird ein Einfluss der Schichtdicke auf die Magnetisierung beobachtet. Eine grundlegende theoretische Pionierarbeit zur Erklärung dieses Phänomens wurde von

Fisher et al. geleistet [21,110]. Er sagt vorher, dass sich die kritische Temperatur T_C zu niedrigeren Temperaturen verschiebt, sobald die Schichtdicke die Spin-Spin-Korrelationslänge ξ unterschreitet, und dass sich der Phasenübergang mit abnehmender Schichtdicke verbreitert. Seine Theorie des kritischen Verhaltens verdeutlicht, dass die endliche Filmdicke die Divergenz der Spin-Spin-Korrelationslänge ξ bei T_C beschränkt. Mit der Skalierungsbeziehung $\xi \approx t^{-\nu}$ kann eine Verschiebung von T_C hergeleitet werden [22]:

$$1 - T_C/T_\infty = (N_0/N)^\lambda \propto d^{-\lambda} \text{ für } d \rightarrow \infty \quad (2.22)$$

mit T_∞ : T_C für unendlich dicke Schichten (Bulkwert), N_0 : Reichweite der Spin-Spin-Wechselwirkung in Anzahl der Atomlagen, N : Schichtdicke in Anzahl der Atomlagen, λ : inverser kritischer Exponent der Korrelationslänge ν ($\lambda = 1/\nu$) [23] und d : der Schichtdicke. Um die Verbreiterung definieren zu können, betrachtet man eine Eigenschaft $Y_\infty(T) = At^{-\psi}$ für $T > T_C$ ($\psi = \alpha$ oder γ), wie z. B. die spezifische Wärme $Y = C$ oder die reduzierte Suszeptibilität $Y = \bar{\chi} = k_B T_\chi$, die im Bulksystem eine Divergenz am kritischen Punkt aufweist. Dabei kann die Verbreiterung durch

$$\delta(d) = \Delta T^*(d)/T_\infty \approx d^{-\Theta} \text{ für } d \rightarrow \infty \quad (2.23)$$

definiert werden, wobei $T^*(d) = T_C(d) + \Delta T^*(d)$ die Temperatur ist, bei der $Y(d, T)$ erste signifikante Abweichungen vom Bulkwert zeigt. Zu bemerken ist, dass Fisher et al. diese Verbreiterung relativ zur verschobenen kritischen Temperatur bestimmt hat und die Region des Übergangs vom Bulk- zum Filmverhalten misst.

Es ist bekannt, dass die T_C -Abnahme von dünnen Schichten und Multilagern mit Reduktion der Schichtdicke von einem dreidimensionalen zu einem zweidimensionalen Verhalten wechselt [26,111]. Der Skalierungsexponent der Verbreiterung Θ entspricht laut Fisher et al. ungefähr λ ($\Theta \approx \lambda$). Je nach Randbedingung kann dieser aber darunter oder darüber liegen.

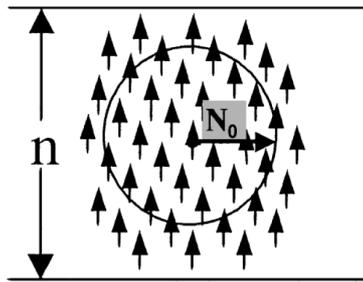


Abbildung 2.12: Ein einfaches Mean-Field-Modell von Zhang et al., welches die Ausdehnung der Spin-Spin-Wechselwirkung N_0 relativ zur Schichtdicke zeigt [31].

Ein Modell von Zhang et al. [31], das ebenfalls auf einer Mean-Field-Näherung basiert, geht davon aus, dass die Spins auf Gitterplätzen miteinander zu einem Cluster von Spins gekoppelt sind, die innerhalb eines bestimmten Wechselwirkungsradiuses von N_0 Monolagen

liegen (Abbildung 2.12). Mit dieser Annahme erhält man:

$$k_B T_C = N \times E_0 \quad (2.24)$$

mit k_B : Boltzmann-Konstante, T_C : kritische Temperatur, N : Anzahl der paarweisen Wechselwirkungen und E_0 : Kopplungsenergie. Gleichung 2.24 zeigt, dass die Curie-Temperatur T_C proportional zur Anzahl paarweiser wechselwirkender Spins in einem Cluster ist.

Im Film haben die Spins an der Oberfläche wesentlich weniger Partner, mit denen sie wechselwirken können, als die innerhalb. Diese Erniedrigung der Anzahl der wechselwirkenden Spins führt zu einer Reduzierung von T_C aufgrund des "Oberflächen-zu-Volumen"-Verhältnisses.

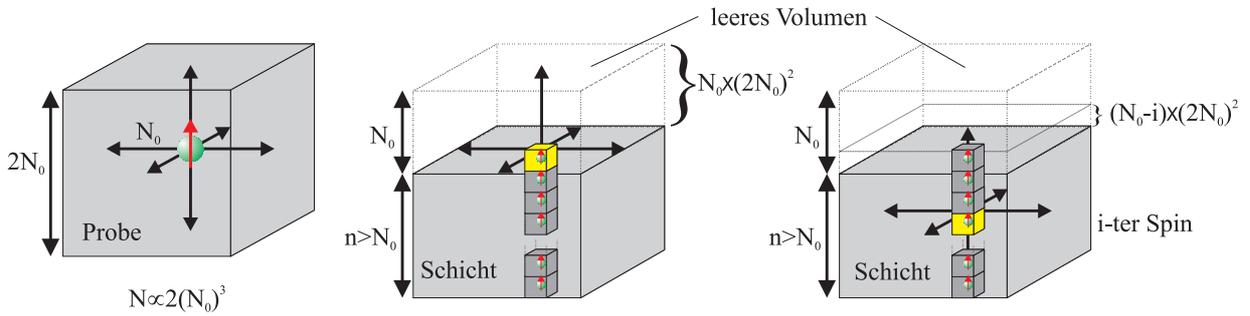


Abbildung 2.13: Links: Würfel der Seitenlänge $2N_0$ (N_0 : Reichweite der Spin-Spin-Wechselwirkungen), dessen Anzahl an Spins, die mit anderen Spins wechselwirken können, proportional zum Volumen des Würfels $N \propto (2N_0)^3$ für $N \gg 1$ ist. Mitte: Betrachtet man eine Säule innerhalb eines Films der Dicke $n > N_0$, so reduzieren sich die Wechselwirkungen des Spins an der Oberfläche um $N_0 \times (2N_0)^2$. Rechts: Für den i -ten Spin reduzieren sich die paarweisen Wechselwirkungen entsprechend um $(N_0 - i) \times (2N_0)^2$.

Beschränkt man sich auf ein einfaches kubisches Gitter mit einer Clustergröße entsprechend einem Würfel der Seitenlänge $2N_0$, dann ist die Anzahl Spins N , die mit anderen Spins wechselwirken können, proportional zum Volumen des Würfels, $N \propto (2N_0)^3$, für $N \gg 1$ (Abbildung 2.13 links). Innerhalb einer Spalte einer Bulkprobe, einer einzelnen Kette von Spins senkrecht zur Oberfläche mit n Spins für eine Schichtdicke n , wären dies $n \times (2N_0)^3$ paarweise Wechselwirkungen. Betrachtet man eine Säule innerhalb eines Films (Abbildung 2.13 Mitte und rechts) der Dicke $n > N_0$, so reduzieren sich die Wechselwirkungen des Spins an der Oberfläche um $N_0 \times (2N_0)^2$ (Abbildung 2.13 Mitte). Für den nächsten innenliegenden Spin ($n - 1$) entsprechend um $(N_0 - 1) \times (2N_0)^2$, usw. bis zum entsprechenden Spin in der Entfernung $(N_0 - 1)$ von der Oberfläche auf $(2N_0)^2$. Damit reduziert sich die Gesamtzahl der paarweisen Wechselwirkungen im Vergleich zur zuvor erwähnten Spalte innerhalb einer Bulkprobe zu $n \times (2N_0)^3 - N_0 \times (N_0 + 1) \times (2N_0)^2$. In Anlehnung an Gleichung 2.24 kann somit das Verhältnis $T_C(n)/T_C(\infty)$ als

$$\begin{aligned} T_C(n)/T_C(\infty) &= [n \times (2N_0)^3 - N_0 \times (N_0 + 1) \times (2N_0)^2] / [n \times (2N_0)^3] \\ &= 1 - (N_0 + 1)/2n \end{aligned} \quad (2.25)$$

für den Mean-Field-Fall ($\lambda = 1$) angegeben werden. Durch dieses Verhältnis und unter Berücksichtigung der "Finite-Size"-Skalierungstheorie [21,22,72] ergibt sich für dünne Filme eine allgemeine Formel der reduzierten Temperatur:

$$t(n) = 1 - T_C(n)/T_C(\infty) = [(N_0 + 1)/2n]^\lambda \propto n^{-\lambda} \quad (n > N_0, \text{ dünne Filme}). \quad (2.26)$$

Kapitel 3

Experimentelles

3.1 Probenpräparation

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Proben handelt es sich um $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (LSCO)-Volumen- und Schichtproben unterschiedlicher Kristallinität. Nur der untersuchte LSCO-Einkristall (LSCO25) wich mit einer 25%igen Sr-Dotierung ab, der von Lorenz et al. von der Universität zu Köln zur Verfügung gestellt wurde¹. Eine Dotierung mit $x = 0.25$ weist laut Phasendiagramm (Abbildung 1.1) eine um 8 K reduzierte Curie-Temperatur gegenüber 30%igen Proben auf.

Grundlegend für die Herstellung der Proben war die Präparation des polykristallinen Ausgangsmaterials. Dafür wurde das konventionelle Festkörper-Standard-Sinterverfahren der keramischen Methode angewandt [112], eine einfache Synthesereaktion kristalliner Phasen. Dabei werden die Komponenten (La_2O_3 , CoO und SrCO_3) bei Temperaturen knapp unter dem Schmelzpunkt der Endverbindung $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ zur Reaktion gebracht. In Vorbereitung der Synthese kann es notwendig sein, die Ausgangssubstanzen auszuglühen, da die meisten verwendeten Oxide hygroskopisch sind (z. B. La_2O_3). Die zusätzliche Masse des eingelagerten Wassers würde die stöchiometrische Einwaage beeinträchtigen. Da die Diffusionsgeschwindigkeiten in Festkörpern klein sind, muss die Distanz zwischen den beteiligten Reagenzien minimiert und ihre Kontaktfläche maximiert werden. Die Ausgangssubstanzen werden daher durch Mörsern von Hand oder in Kugelmøhlen homogenisiert und zerkleinert. Mit dem sogenannten Kalzinieren ($\text{SrCO}_3(\text{f}) \rightarrow \text{SrO}(\text{f}) + \text{CO}_2(\text{g})$)² findet der erste Reaktionsprozess statt. Während der Reaktion bildet sich dann an den Phasengrenzen das gewünschte Produkt ($\frac{1}{2}(1-x)\text{La}_2\text{O}_3 + \text{CoO} + x\text{SrO} \rightarrow \text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3 + \frac{1}{4}\text{O}_2(\text{g})$). Allerdings behindert es dort das Fortschreiten der chemischen Reaktion des verbleibenden Ausgangsmaterials, da die Diffusionslängen immer mehr zunehmen. Aus diesem Grund ist es wichtig, das entstandene Gemisch zwischen den Reaktionszyklen erneut zu mörsern und zu homogenisieren.

¹Ein LSCO-Einkristall mit $x = 0.3$ stand nicht zur Verfügung.

²f: fest; g: gasförmig

Im Fall von polykristallinen Proben wird vor der abschließenden Hauptreaktion die Substanz in Form einer Tablette³ gepresst. Dies ist notwendig, um als Endprodukt einen massiven Festkörper und kein Pulver zu erhalten. Wird das gepresste Material zur Reaktion gebracht, spricht man vom Reaktionsintern⁴.

Ein Bruchstück einer fertigen polykristallinen Tablette wird als erste Probe der Charakterisierungsreihe, LSCO-Bulkprobe (LSCO30) genannt, verwendet. Die restlichen Tabletten werden nach Bedarf auf passende Träger für den Einbau in die Depositionskammer zur Laserablation geklebt (Abbildung 3.1).

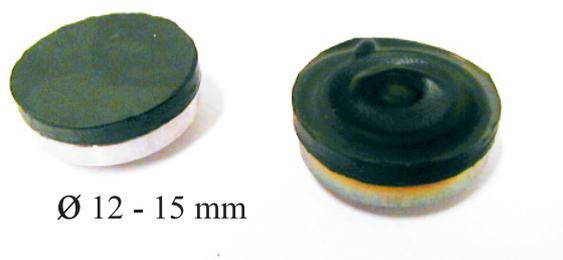


Abbildung 3.1: Auf Träger aufgeklebte Ausgangsmaterialien, sogenannte Pellets, vor (links) und nach (rechts) einer Laserablation mit deutlich erkennbaren Erosionsspuren.

Die in dieser Arbeit untersuchten Schichten wurden mittels der gepulsten Laserablation⁵ hergestellt. Als Trägersubstrate standen $(5 \times 5 \times 1)$ mm³ große SrTiO₃-, LaAlO₃- und $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.7}$ -Substrate zur Verfügung. Die hergestellten Schichten unterscheiden sich lediglich in Schichtdicke und struktureller Beschaffenheit (polykristallin (DFL525) und epitaktisch (TS114, TS143 und TS144)). Die polykristalline Probe entstand bei ca. 200 °C, wohingegen die epitaktischen Filme bei einer Substrattemperatur von 650 °C hergestellt wurden. Für die Herstellung von oxidischen Dünnschichten ist die gepulste Laserdeposition eine weit verbreitete Methode. Sie eignet sich hervorragend für die Präparation komplexer Oxide. Die Verwendung von Multitargetsystemen ermöglicht die Herstellung von Heterostrukturen und Multilagenaufbauten auf einfache Weise. Die Prozessparameter wie Sauerstoffpartialdruck ($P(\text{O}_2)$), Substrattemperatur (T_S), Laserenergiedichte (E_t) und Target-Substrat-Abstand (d_{t-s}) sind unabhängig voneinander variierbar.

Bei der Laserablation wird die Energie der Photonen auf die Elektronen des Festkörpers übertragen. Da es sich bei dem verwendeten Laserlicht in der Regel um UV-Licht handelt, kommen für die Laserablation nur Materialien in Frage, die auch ein entsprechend ausreichendes Absorptionsvermögen im UV-Bereich besitzen. Bei Laserpulsen im Nanosekundenbereich führt die Energie des Lasers zu einer Überhitzung der Oberfläche im Sinne

³auch: Pellet

⁴Einfaches Sintern beruht nur auf dem Energiegewinn durch Minimierung der Oberfläche. Hierbei findet keine chemische Reaktion statt.

⁵engl. pulsed laser deposition, PLD

von thermischer Bewegung der Atome während des Laserpulses. Da die Wärmeleitung aber nur einen langsamen Energietransport ins Volumen ermöglicht, wird die eingestrahlte Energie auf eine sehr dünne Schicht konzentriert (ca. $3 \mu\text{m}$ bei 30 ns Pulslänge), wodurch die Oberfläche sehr hohe Temperaturen erreicht. Dies führt zu einem schlagartigen Verdampfen des Materials und führt häufig zu einer Eruption mikroskopisch kleiner Partikel von der Target-Oberfläche. Diese Teilchen werden als Droplets bezeichnet und haben einen eher negativen Einfluss auf die Schichtqualität, insbesondere auf die Oberflächenrauigkeit der Schicht. Durch Ionisation entsteht bei hoher Leistungsdichte des Lasers eine sogenannte Plasma-”Plume”⁶ aus Elektronen und Ionen des abgetragenen Materials. Die Plasma-Plume besteht aus einem vorwärts gerichteten Kern mit einer annähernd stöchiometrischen Zusammensetzung bezüglich des Targets und einer weniger orientierten, meist unstöchiometrischen Hülle.

Als nachteilig kann, wie schon oben erwähnt, die Bildung von Droplets angesehen werden. Aufgrund der sehr hohen kinetischen Energie der ablatierten Ionen, die im Bereich mehrerer keV liegen kann, kommt es häufig aufgrund dieses Ionenbombardement zu einer Art Durchmischung der obersten Atomlagen in der Schicht, das zu einer merklichen Unordnung in der Kristallstruktur führen kann. Man kann versuchen, diese Unordnung über Temperverfahren auszuheilen. Ein weiterer Nachteil ist, dass ein zu hoher Arbeitsdruck zu einer starken räumlichen Bewegung der Plume führt.

Ein wesentlicher Vorteil gegenüber anderen Verfahren stellt wohl der große Druckbereich dar, innerhalb dessen die Ablation erfolgen kann. Im Gegensatz zu MBE-⁷ und Sputterverfahren, die nur in einem sehr engen Druckbereich von ca. 10^{-6} mbar bzw. 10^{-2} mbar möglich sind, ist die gepulste Laserablation bis hin in den mbar-Bereich einsetzbar. Eine weitere positive Eigenschaft ist die nahezu stöchiometrische Abtragung bezüglich des Kationen-Verhältnisses.

Für die Laserablation wurden sowohl das abzuscheidende Material (das Target) als auch das Trägersubstrat, auf dem die Schicht abgeschieden werden soll, in einem Vakuumbehälter, der Depositions- oder Präparationskammer, platziert (siehe auch Abbildung 3.2).

Ein COMPex 301 Kr/F-Excimer-Laser der Firma Lambda-Physik diente zur Herstellung der Schichten. Er liefert 30 ns Pulse (max. 10 Hz Repetitionsrate) der Wellenlänge $\lambda = 248 \text{ nm}$ bei einer Pulsenergie von bis zu 1000 mJ/Puls. Die Dünnschichten wurden bei einem Sauerstoffpartialdruck von $P(\text{O}_2) = 0.6 \text{ mbar}$, einer Substrattemperatur $T_S = 650 \text{ }^\circ\text{C}$, einer Depositionspulsfrequenz $f = 5 \text{ Hz}$, einem Substrat-Target-Abstand $d_{t-s} = 4 \text{ cm}$ und einer Laserenergie von $E_t = 350 \text{ mJ}$ auf einer Fläche von $(1 \times 2) \text{ mm}^2$ hergestellt. Bei diesen Grundeinstellungen ergeben sich, je nach Oberflächenbeschaffenheit und lokaler Dichte des Targets, Depositionsraten im Bereich von $0.3 - 0.9 \text{ \AA}/\text{Schuss}$.

Ein sehr wichtiger Parameter während der Schichtdeposition ist der Sauerstoffpartialdruck.

⁶engl. ”plume” : (Rauch-)Fahne

⁷Molekularstrahlepitaxie (Molecular Beam Epitaxy, MBE) ist eine Methode zum Aufwachsen von kristallinen Schichten, die aus gerichteten Molekularstrahlen im Ultrahochvakuum (UHV) abgeschieden werden.

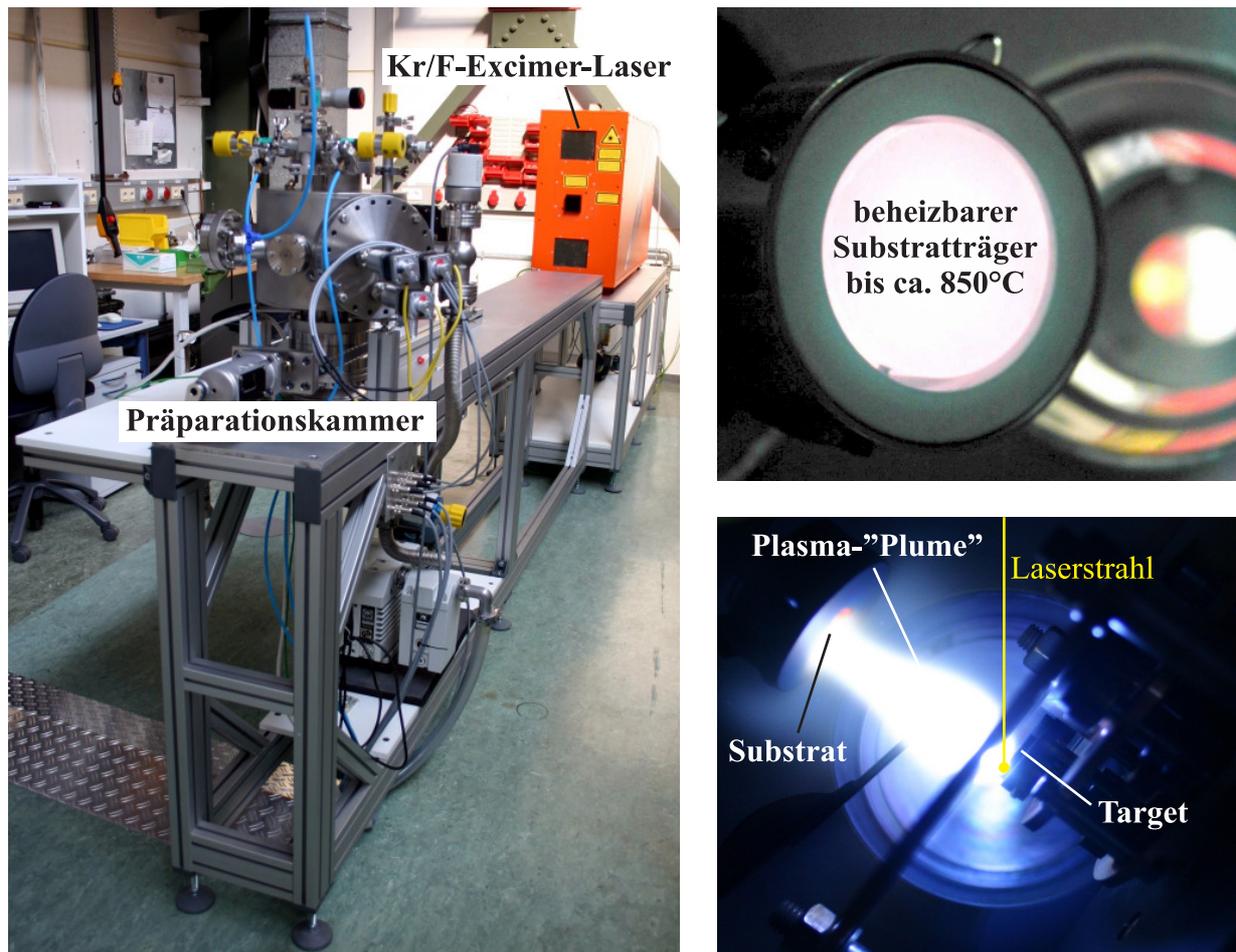


Abbildung 3.2: PLD-Aufbau: links: PLD-System mit einem Kr/F-Excimer-Laser und einer Präparationskammer; rechts oben: Heizplatte zur Aufnahme der Substrate mit einer maximalen Temperatur von ca. 850 °C unter Sauerstoffatmosphäre; rechts unten: Depositionsvorgang

Er ist nicht nur für die Einstellung des Sauerstoffgehalts innerhalb der Oxidschicht wichtig, sondern hat auch unmittelbaren Einfluss auf die Plasma-Plume. Dies ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Die Bilder zeigen die Ausdehnung der Plume bei einem Sauerstoffdruck von $P(O_2) = 0.2$ mbar und 1.2 mbar. Die "Einschnürung" des Plasmas mit zunehmendem Druck ist deutlich sichtbar. Dementsprechend ist auch mit zunehmendem Druck eine Abnahme der ablatierten Materialmenge und somit der Depositionsrate verbunden.

Da die Depositionsrate ein wichtiger Parameter der Schichtherstellung ist, wurde sie für verschiedene Sauerstoffpartialdrücke und Target-Substrat-Abstände als Funktion des radialen Abstands zur Plume-Achse auf der Substratoberfläche genauer untersucht. Abbildung 3.4 zeigt das Ergebnis dieser Untersuchung am Beispiel der Ablation von $SrTiO_3$. Neben der merklichen Abnahme der Rate mit zunehmendem Druck und Abstand stellt man fest, dass das Sr/Ti-Kationenverhältnis des ablatierten Materials innerhalb 1.00 ± 0.05 weitge-

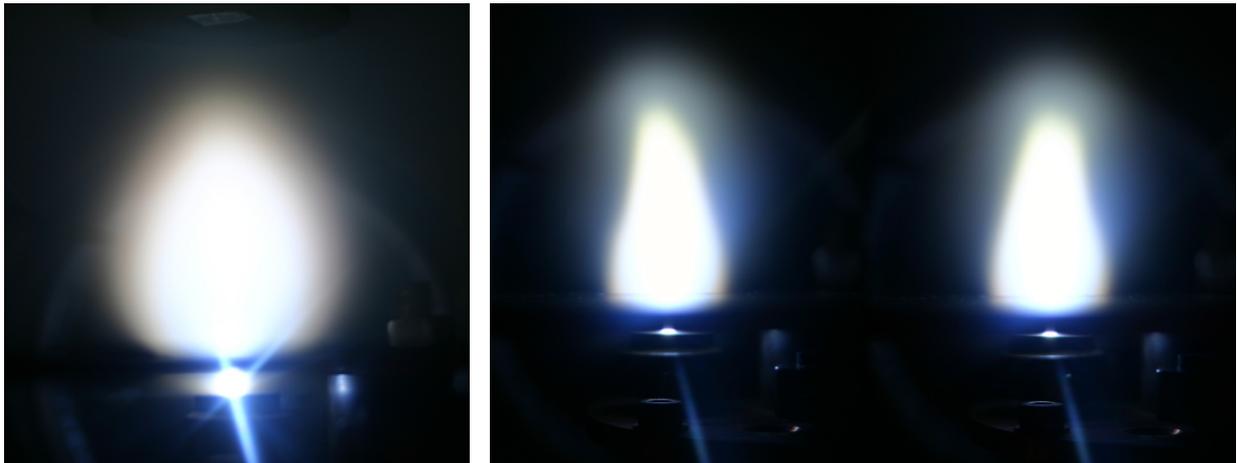


Abbildung 3.3: Plasma-Plume bei 0.2 mbar (links) und 1.2 mbar (rechts, zwei Aufnahmen kurz hintereinander) zur Verdeutlichung der Veränderung der Ausdehnung des Plasmas.

hend konstant bleibt und relativ schwach von den Parametern $P(\text{O}_2)$ und d_{t-s} abhängt. Der gelbe Streifen hebt den bezüglich der Ablationsrate und des Sr/Ti-Verhältnis homogenen Bereich mit einer Ausdehnung von ± 5 mm um die Achse der Plasma-Plume hervor. Die im Rahmen dieser Arbeit verwandten Trägersubstrate konnten hiermit auf ihrer Oberfläche von (5×5) mm² gleichmäßig beschichtet werden.

3.2 Charakterisierungsmethoden

Die vorhandenen Proben wurden hinsichtlich ihrer strukturellen und magnetischen Eigenschaften charakterisiert. Zur Bestimmung der Wachstumsrichtung, Wachstumsgüte und des Fremdphasenanteils stand ein Röntgendiffraktometer zur Verfügung. Des Weiteren wurden ausgewählte Proben der Rutherford-Rückstreuanalyse (RBS) und der energiedispersiven Röntgenanalytik (EDX) unterzogen, um Zusammensetzung und Depositionsrate zu bestimmen. Anhand der Elektronenmikroskopie konnten die Proben hinsichtlich ihrer mikrostrukturellen Eigenschaften untersucht werden. Die Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften wurde an einem SQUID-Magnetometer durchgeführt und durch Neutronenreflektionsmessungen mit spinpolarisierten Neutronen ergänzt.

Die Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung und der Phasenreinheit wurde durch Rutherford-Rückstreuanalyse und energiedispersiver Röntgenanalytik (EDX) durchgeführt.

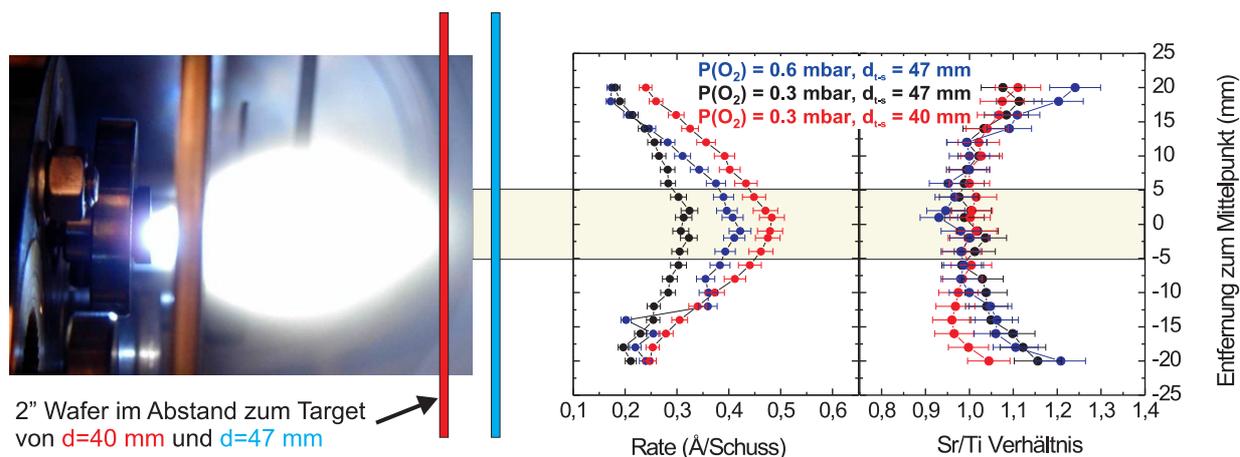


Abbildung 3.4: Ablationsrate und Sr/Ti-Verhältnis auf der Substratoberfläche in Abhängigkeit von der Entfernung zur Plume-Achse am Beispiel von SrTiO_3 (Lasereinstellungen: $E = 350 \text{ mJ}$ und $f = 5 \text{ Hz}$) für verschiedene Sauerstoffpartialdrücke ($P(\text{O}_2) = 0.3 \text{ mbar}$ und 0.6 mbar) und Abstände zwischen Substrat und Target ($d_{t-s} = 40 \text{ mm}$ und 47 mm). Der gelbe Streifen hebt den bezüglich Ablationsrate und Sr/Ti-Verhältnis homogenen Bereich mit einer Ausdehnung von $\pm 5 \text{ mm}$ um die Achse der Plasma-Plume hervor.

3.2.1 Strukturelle Untersuchungen

Die Kristallinität der LSCO-Schichten wurde mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie analysiert. Zur Bestimmung der Wachstumsrichtungen und -güten der Dünnschichten gibt es Messmethoden, welche sich in der Winkelbewegung unterscheiden. Der schematische Aufbau des verwendeten Zweikreisdiffraktometers ist in Abbildung 3.5 dargestellt. 2Θ ist der Winkel zwischen einfallendem Strahl und Detektor, wobei Θ den Braggwinkel darstellt. Der Winkel ω liegt zwischen Probenoberfläche und einfallendem Strahl.

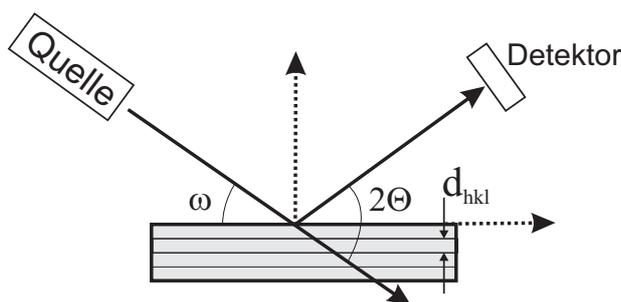


Abbildung 3.5: Bezeichnungen bei der Röntgendiffraktometrie

Bei den Untersuchungen wurden Θ - 2Θ -Scans in der Bragg-Brentano-Geometrie aufgenommen, wobei üblicherweise ein Winkelbereich von 6 - 115° untersucht wurde (Abbildung 3.6a). Auf diese Weise erhält man Aussagen über die Epitaxie und den Abstand der Netzebenen

d_{hkl} , die parallel zum Substrat verlaufen. Darüber hinaus lässt sich aus den Beugungsspektren erkennen, ob neben der gewünschten c -Achsen-Orientierung auch andere Orientierungen vorliegen oder Fremdphasen (falls epitaktisch) eingebaut sind. Bei einem Θ - 2Θ -Scan wird der Detektor mit der doppelten Schrittweite wie die Probe bewegt. Im Diffraktogramm werden daher nur Netzebenen detektiert, die parallel zur Substratoberfläche verlaufen. Für orthorhombische, tetragonale und kubische Elementarzellen mit Gitterparametern a , b und c lässt sich der Netzebenenabstand d_{hkl} mit folgender Gleichung bestimmen [113]:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}}. \quad (3.1)$$

In unserem Fall wird d_{hkl} (Bragg'sche Gleichung) gemessen. Im Spezialfall $(00l)$ mit $h = k = 0$ ist

$$d_{hkl} = \frac{c}{l}$$

und somit kann der c -Achsen-Gitterparameter zu $c = l \cdot d_{hkl}$ bestimmt werden.

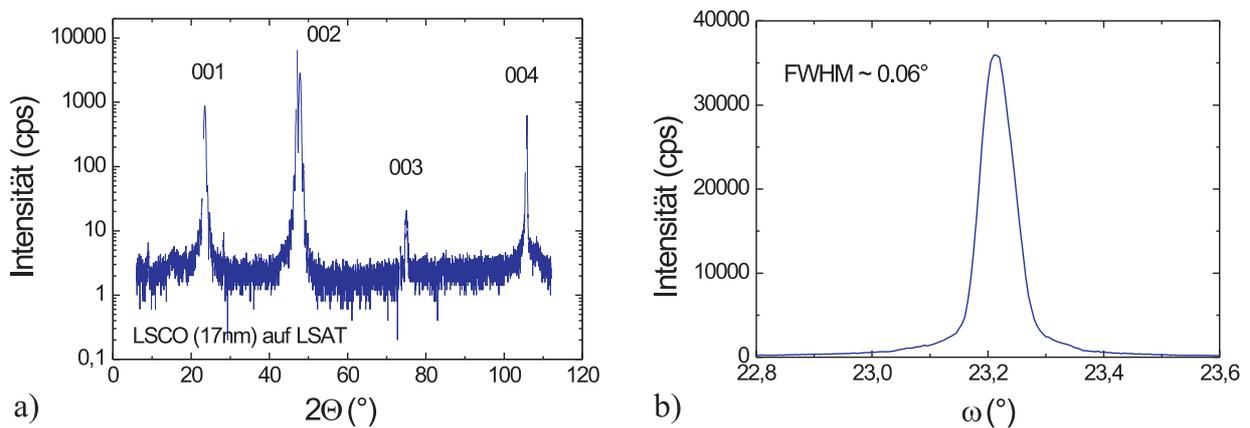


Abbildung 3.6: a) $\Theta - 2\Theta$ -Scan einer 17 nm dünnen epitaktischen Schicht und b) ω -Scan (Rockingkurve) am 002-Reflex mit einer FWHM von ca. 0.06°

Der ω -Scan liefert Informationen über die Verkippung der Netzebenen bezüglich der Normalen der Substratoberfläche. Der Detektor wird auf einem festen Beugungswinkel 2Θ gehalten und der Einfallswinkel ω zwischen Strahl und Probenoberfläche variiert. Die Halbwertsbreite (FWHM - Full Width at Half Maximum) der sogenannten Rockingkurve kann als Maß für die Güte des orientierten Schichtwachstums herangezogen werden (Abbildung 3.6b). Sehr gute Filme erreichen Werte von bis zu 0.04° , was der apparativen Auflösung entspricht.

Die strukturellen Untersuchungen zeigten für die epitaktischen Schichten eine reine (001)-Orientierung. In Tabelle 3.1 ist eine Übersicht über die Winkellagen 2Θ der (001)-Reflexe, der Gitterparameter c , der Halbwertsbreiten der Rockingkurven und der Schichtdicken d für die epitaktisch gewachsenen Schichten dargestellt.

Probe	001	002	003	004	c	FWHM	d
TS114	23.288°	47.664°	74.713°	108.038°	3.81(6) Å	0.15°	400 nm
TS143	23.300°	47.630°	74.623°	107.758°	3.81(3) Å	0.06°	200 nm
TS144	23.269°	47.597°	74.588°	107.718°	3.81(0) Å	0.07°	70 nm

Tabelle 3.1: Übersicht über die strukturellen Eigenschaften, der c -Gitterkonstanten, berechnet aus den $00l$ -Reflexen, und der Halbwertsbreite der Rockingkurve (FWHM), der epitaktischen LSCO-Dünnschichten für verschiedene Schichtdicken d .

Bei homogener Schichtdicke können auch Laue-Oszillationen beobachtet werden. Dabei treten neben dem Hauptreflex Nebenreflexe aufgrund von Interferenzen von an den Probenoberflächen reflektierten Strahlen auf, anhand derer die Schichtdicke d nach

$$d = \frac{\lambda}{2(\sin \Theta_i - \sin \Theta_{i-1})} \quad (3.2)$$

berechnet werden kann (siehe auch Abbildung 3.7). Nebenreflexe entstehen aufgrund einer endlichen Netzebenenanzahl und sind bei dünnen Schichten mit geringer Netzebenenanzahl auflösbar.

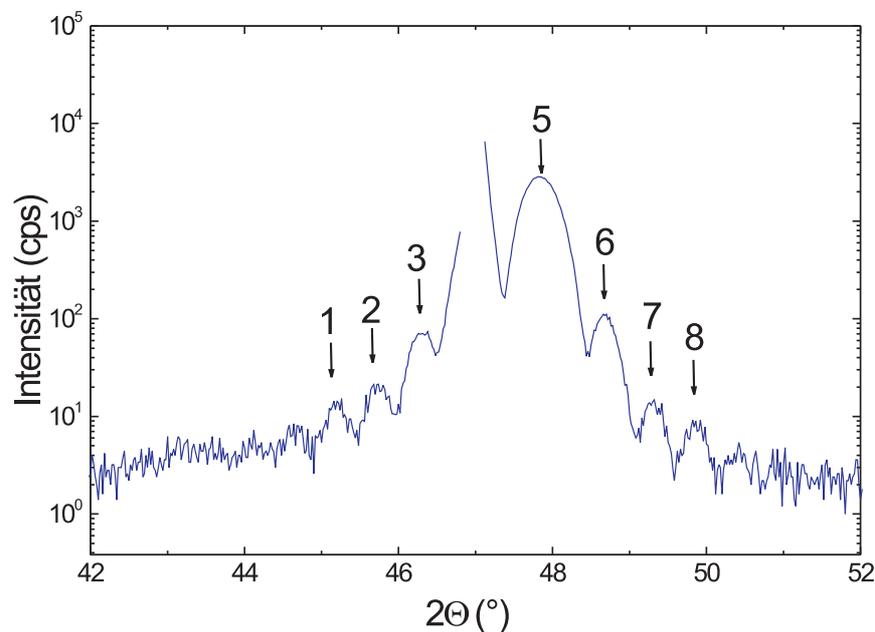


Abbildung 3.7: Schichtdickenbestimmung anhand von Laue-Oszillationen

3.2.2 Methoden zur Bestimmung der Schichtdicke, Zusammensetzung und Mikrostruktur

Zur mechanischen Bestimmung der Schichtdicken steht ein Profilometer Modell Dektak³ der Firma Veeco zur Verfügung. An durch Ätzen hergestellten scharfen Stufen in der Schicht lässt sich die Dicke bis zu einer Auflösung von ca. 10 nm bestimmen. Hierfür wird mit einer Nadel über die Stufen gefahren, wobei die Auslenkung der Nadel elektronisch verarbeitet und als Oberflächenprofil ausgegeben wird (Abbildung 3.8). Des Weiteren kann man mit dieser Methode auch eine Aussage über die Rauigkeit der Probe treffen.

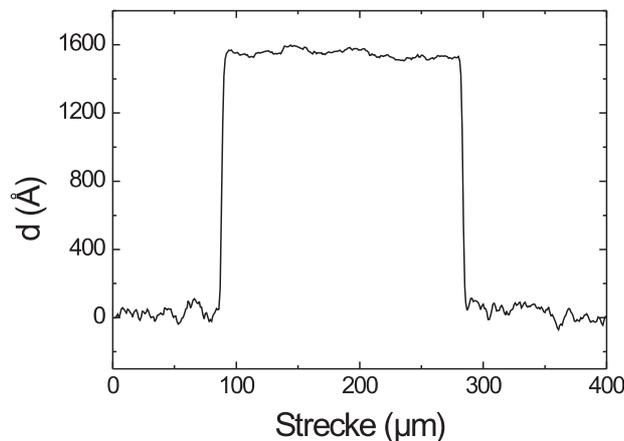


Abbildung 3.8: Schichtdickenmessung mit einem Veeco Dektak³-Profilometer

Die Zusammensetzung der Schichten lässt sich mittels der Rutherford-Rückstreuanalyse ermitteln, indem die Schichten mit He⁺-Ionen einer festen Energie beschossen und der Anteil der an den Atomrümpfen der Schicht und des Substrats zurückgestreuten Ionen in einem Detektor energieaufgelöst gemessen wird. Die Energie der rückgestreuten Ionen hängt von der Masse des Target-Atoms, an dem sie gestreut werden, und der Tiefe des streuenden Atoms in der Probe ab; deshalb enthält das RBS-Spektrum Informationen über die Zusammensetzung der Probe mit Tiefenauflösung.

Zur Bestimmung der Schichtzusammensetzung ist es hilfreich, wenn die Massen der Atome so verschieden und die Schichten so dünn sind, dass eine Trennung der Rückstreusignale möglich ist. Daher sollte ein Substratmaterial verwendet werden, das eine deutliche Trennung zwischen Substrat- und Schichtpeaks ermöglicht, d. h. die Atommassen der Substratelemente sollten kleiner sein als die der Schicht. Infolgedessen werden in der Regel MgO-Substrate zum Auftragen der durch RBS-Spektroskopie zu untersuchenden Proben eingesetzt (für weitere Details siehe [114]).

Eine andere Möglichkeit zur Bestimmung der Schichtzusammensetzung ist die energiedispersive Röntgenanalyse (EDX). Dabei wird die Zusammensetzung der Probe bestimmt, indem sie mit hochenergetischen Elektronen bestrahlt wird. Durch inelastische Stöße mit

Hüllen-Elektronen in den niedrigsten Schalen (z. B. K-Schale) der vorhandenen Elemente, die dadurch ionisiert werden, werden die Elektronen im Volumen abgebremst. Ein Elektron, das nun von einer äußeren Schale (L-Schale) auf die freie, energetisch günstigere Position wechselt, sendet eine für jedes Element charakteristische Röntgenstrahlung aus (z. B. $\gamma = K\alpha_1$). Aus den Intensitäten der einzelnen Emissionslinien kann daher auf die Elementzusammensetzung geschlossen werden.

EDX ist eine weit verbreitete Analysemethode, die häufig zusammen mit Elektronen-Mikroskopen verwendet wird, da für beide Verfahren eine Elektronenkanone benötigt wird. So konnte auch auf Untersuchungen mittels Transmissionselektronenmikroskopie zurückgegriffen und die Mikrostruktur sowohl im Querschnitt (a - c -Ebene) als auch in der Fläche (a - b -Ebene) betrachtet werden. Abbildung 3.9 zeigt die Bildung von Flächendefekten senk-

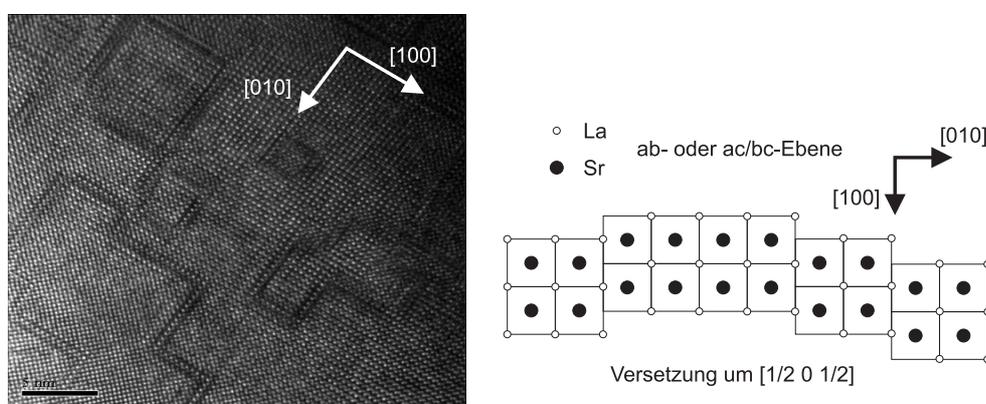


Abbildung 3.9: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme einer 200 nm dicken $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ -Schicht. Die Defektlinien sind deutlich zu erkennen. Die rechte Seite zeigt eine Darstellung der Versetzungslinien am Beispiel von LaCoO_3 .

recht zur a - b -Ebene, die zur Ausbildung charakteristischer Defektlinien entlang der (010)- und (100)-Richtung führen. Diese Versetzungsdefekte werden sehr häufig bei Schichtendicken $d > 200$ nm beobachtet, für welche die strukturellen Verspannungen weitgehend relaxiert sind und dadurch zu Defekten innerhalb der Schichten führen.

3.2.3 Magnetisierungsmessungen

Die Magnetisierungsuntersuchungen wurden an einem MPMS-SQUID⁸ Magnetometer der Firma Quantum Design durchgeführt.

Wenn im Folgenden nicht anders genannt, ist das magnetische Feld parallel zur Probenoberfläche orientiert, wodurch der Entmagnetisierungsfaktor nahezu Null wird und somit für die untersuchten Dünnschichten vernachlässigt werden kann.

Zwei Typen von Messungen werden mit dem SQUID durchgeführt:

⁸Magnetic Properties Measurement System - Superconducting QUantum Interference Device

1. $M(H)$ - Magnetisierung als Funktion des angelegten Feldes bei fester Temperatur (für Beispiele siehe Abbildung 3.10a und Abbildung 3.11) und
2. $M(T)$ - Magnetisierung in Abhängigkeit von der Temperatur bei festem Feld (Abbildung 3.10b).

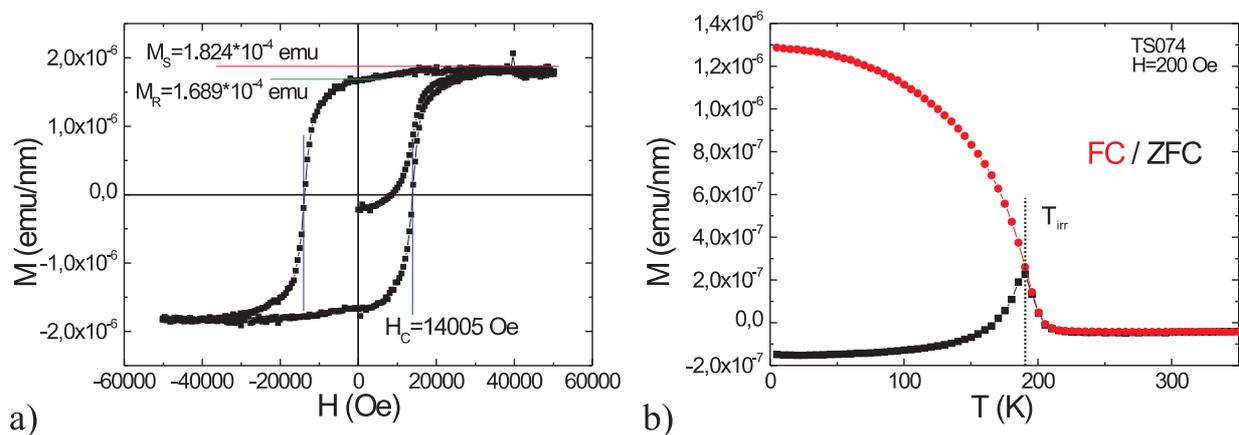


Abbildung 3.10: Magnetisierungsmessungen der epitaktischen Schicht TS074 ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ mit $d = 400$ nm): a) $M(H)$ Hysteresekurve bei $T = 10$ K und b) Field-Cooled (FC) bzw. Zero-Field-Cooled (ZFC) Messung. T_{irr} , die irreversible Temperatur, markiert die Aufspaltung der FC- und ZFC-Messungen (siehe auch Abbildung 1.1).

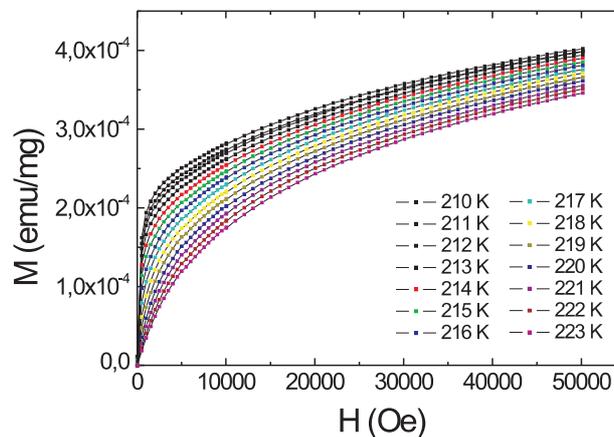


Abbildung 3.11: Isothermen, sogenannte $M(H)$ -Neukurven, einer $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ -Bulkprobe (LSCO30).

Die $M(H)$ -Messungen liefern für diese Arbeit zwei wichtige Arten von Kurven: Auf der einen Seite Hysteresekurven (siehe auch Abbildung 3.10a), bei denen das besondere Augenmerk der Sättigungsmagnetisierung M_{sat} , der Remanenz M_R und dem Koerzitivfeld H_C

gilt, und auf der anderen Seite Isothermen (Abbildung 3.11), die Neukurven der feldabhängigen Messungen, welche zur Bestimmung der kritischen Exponenten und der Curie-Temperatur T_C herangezogen werden. Bei isothermen Messungen wird die Probe für jede einzelne feldabhängige Messkurve zum paramagnetischen Zustand oberhalb von T_C aufgewärmt und erneut zur Messtemperatur abgekühlt, um eine "Vorbehandlung" der Probe ausschließen zu können.

Die $M(T)$ -Messungen zeigen, ob die Magnetisierung bezüglich der Temperatur umkehrbar ist oder nicht. Dabei helfen zum einen "Zero-Field-Cooled"-Kurven (ZFC), also Kurven, für die die Probe im Nullfeld abgekühlt wird und dann bei stabil angelegtem Feld die Magnetisierung bis zur gewünschten Endtemperatur gemessen wird, und zum anderen "Field-Cooled"-Kurven (FC), bei denen die Magnetisierung der Probe bei gleichem Feld temperaturabhängig zurück zur niedrigsten Temperatur gemessen wird. Ein Beispiel hierfür zeigt Abbildung 3.10b).

Für die Magnetisierungsmessungen wurden die Proben in einem "unmagnetischen", (relativ zur untersuchenden Probe) durchsichtigen Strohhalm platziert und am Ende eines Kohlefaserstabes angebracht. Die magnetischen Messungen in Abhängigkeit von der Temperatur wurden bei einem angelegten Feld von $H = 200$ Oe und Messungen bezüglich des angelegten Feldes zwischen $H = \pm 50$ kOe bei Temperaturen von 10 K durchgeführt.

Das Anlegen externer Magnetfelder führt zu einer Verbreiterung des Übergangs, damit zu einem Phasenübergang zweiter Ordnung, und im Extremfall zu einer drastischen Verschiebung der Übergangstemperatur. Dies ist in Abbildung 3.12 zu sehen (vergl. auch Abbildung 2.11). Für Felder $H \geq 1000$ Oe zeigt sich eine deutliche Verbreiterung des Übergangs und eine Verschiebung der Curie-Temperatur zu merklich höheren Temperaturen. Wie zu erkennen ist, führen Magnetfelder $H \leq 200$ Oe zu keiner merklichen "Erhöhung" von T_C . Somit hat das Anlegen kleiner Felder, das zu einer Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses gegenüber Nullfeldmessungen führt, keinen merklichen Einfluss auf T_C .

Des Weiteren war das Vorhandensein von Anisotropie-Effekten von Interesse. So sollte die Frage geklärt werden, ob sich die Vorzugsrichtung der Magnetisierung ("easy axis") innerhalb der Schichtebene befindet oder nicht. Dafür wurde eine epitaktische Schicht jeweils entlang der drei Gitterachsen und mit der c -Achse um 45° zum Feld gekippt gemessen⁹. Abbildung 3.13 zeigt $M(H)$ -Hysterese-Messungen an einer 400 nm dicken epitaktischen LSCO-Schicht (TS099) parallel (a - und b -achsenorientiert), senkrecht ($c \parallel H$) und um 45° zum externen Feld gekippt.

Die Messungen in a - und b -Richtung ergaben keinen Unterschied. In c -Richtung konnte hingegen eine Änderung des Neigungswinkels der Hysteresekurve beobachtet werden. Diese Änderung des Neigungswinkels kennzeichnet einen höheren Entmagnetisierungsfaktor, der darauf hindeutet, dass es sich bei der c -Achsen-Richtung nicht um die "easy axis" handelt. Zur Ergänzung wurde die Probe auch um 45° zur c -Achse verkippt gemessen, um ausschließen zu können, dass die "easy axis" zwischen den zuvor betrachteten Orientierungen, z. B. entlang 101 oder 010, liegt. In Abbildung 3.13 sind die Neigungswinkel φ , die

⁹Die benutzten LSAT-Substrate waren "kantenorientiert".

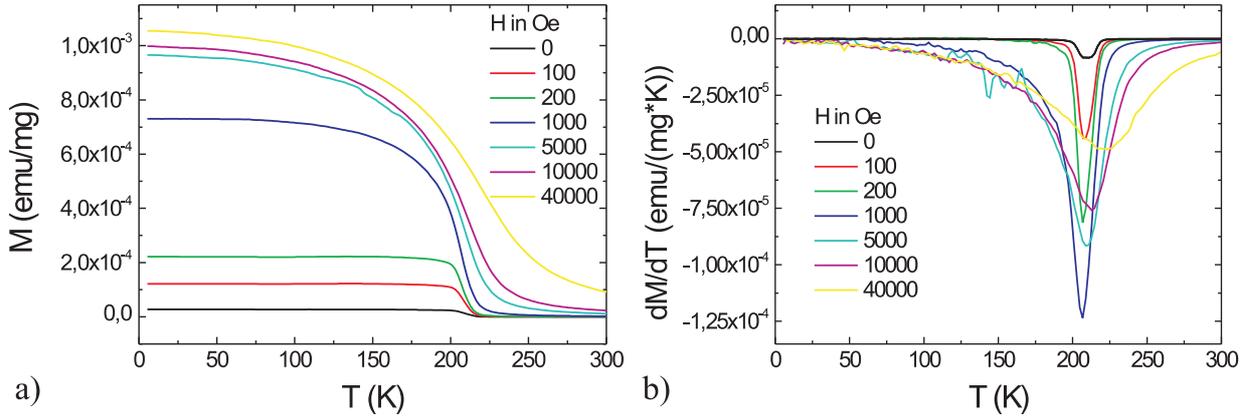


Abbildung 3.12: FC-Magnetisierungskurven in Abhängigkeit eines externen Magnetfeldes ($H = 0$ Oe bis 40000 Oe). Für $H \geq 1000$ Oe entwickelt sich eine deutliche Änderung bezüglich der Übergangsbreite und der Curie-Temperatur, gezeigt am Beispiel eines $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ -Einkristalls ($x=0.25$). a) M über T und b) T_C über dem angelegten Feld H . Der Einschub in b) zeigt dM/dT über T . Diese Darstellung wurde zur Bestimmung von T_C (weitere Details hierzu in Kapitel 3.4) und der Übergangsbreite (FWHM bei T_C) herangezogen.

den Entmagnetisierungsfaktor beschreiben, für die Messungen $a \parallel H$ ($b \parallel H$) und $c \perp H = 45^\circ$ (φ_1) bzw. $c \parallel H$ (φ_2) eingezeichnet. Eine Ursache für das niedrigere Koerzitivfeld für den Fall $c \parallel H$ ist der Entmagnetisierungsfaktor. Alle nachfolgenden Messungen wurden in-plane in "easy axis"-Geometrie, also parallel zur a - bzw. b -Achse, durchgeführt.

Trägt man die gemessenen Sättigungsmomente μ über der Schichtdicke auf (Abbildung 3.14), dann zeigt sich, dass sich die Sättigungsmagnetisierung $\mu/\text{Co-Atom}$ nicht nennbar mit der Schichtdicke ändert. Dies deutet auf eine homogene Filmmagnetisierung hin. Im vorliegenden Fall wurden zur Bestimmung der Sättigungsmagnetisierung M_S $M(H)$ -Messungen bei $T = 5$ K im Feldbereich von $H = \pm 50$ kOe durchgeführt.

Die Sättigungsmagnetisierung $\mu/\text{Co-Atom}$ beträgt für die untersuchten Proben $\mu/\text{Co-Atom} = (0.98 \pm 0.10) \mu_B/\text{Co-Atom}$ (μ_B : Bohr'sches Magneton). Diese Magnetisierung entspricht den bisher publizierten Werten von $\mu/\text{Co-Atom} \sim 1.2 \mu_B/\text{Co-Atom}$ [3, 14, 16, 46, 115]. Den erwarteten Wert für die Sättigungsmagnetisierung $\mu/\text{Co-Atom}$ kann man innerhalb eines einfachen ionischen Bildes bestimmen. Für LSCO mit $x = 0.30$ gilt z. B.:

$$70\% \text{ Co}^{3+}\text{-Atome} + 30\% \text{ Co}^{4+}\text{-Atome} = 0.7 \times 3d^6 + 0.3 \times 3d^5. \quad (3.3)$$

Im sogenannten "intermediate spin"-Zustand (IS) ist:

$$S = 3/2 \quad \text{für} \quad 3d^5, \quad (3.4)$$

$$S = 1 \quad \text{für} \quad 3d^6, \quad (3.5)$$

daraus folgt für die mittlere Spinquantenzahl:

$$\bar{S} = 0.7 \cdot 1 + 0.3 \cdot \frac{3}{2} = 1.15 \quad (3.6)$$

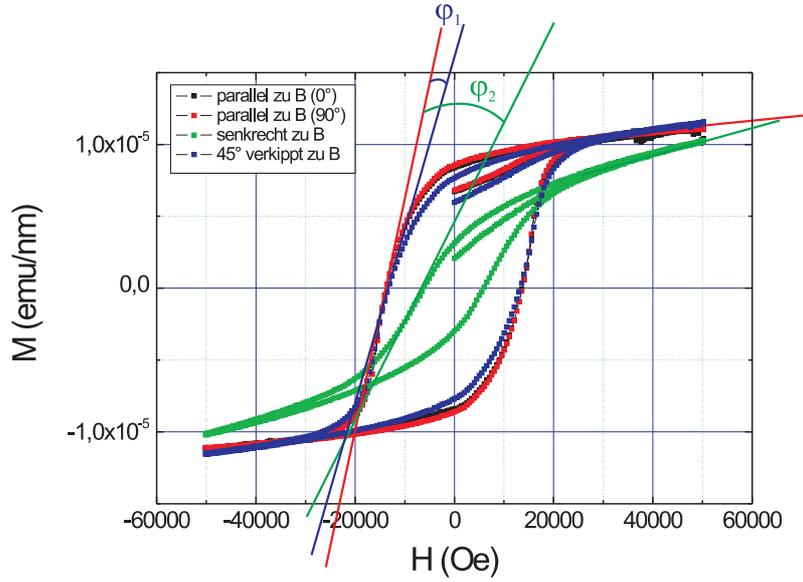


Abbildung 3.13: $M(H)$ -Hysteresis-Messungen an einer 400 nm dicken epitaktischen LSCO-Schicht (TS099) parallel (a bzw. $b \parallel H$), senkrecht ($c \parallel H$) und $c \angle H = 45^\circ$ zum externen Feld. Des Weiteren sind die Neigungswinkel der Hysteresen der um 45° -gekippten φ_1 und der senkrecht orientierten Probe φ_2 bezüglich der parallel orientierten Probe eingezeichnet.

und damit ein effektives paramagnetisches Moment μ_{eff} pro Co-Atom von:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{eff}}/\text{Co-Atom} &= 0.7 \cdot 2\sqrt{1(1+1)}\mu_B/\text{Co-Atom} + 0.3 \cdot 2\sqrt{\frac{3}{2}\left(\frac{3}{2}+1\right)}\mu_B/\text{Co-Atom} \\ &\approx 3.14 \mu_B/\text{Co-Atom} . \end{aligned} \quad (3.7)$$

Aufgrund des itineranten Charakters lochdotierter Kobaltate kommt es zu einer merklichen Reduktion des ferromagnetischen Sättigungsmoments. Außerdem führt die nicht vollständige Sättigung von M bei $H = 50$ kOe ebenfalls zu einer weiteren Reduktion von $\mu_{\text{eff}}(FM)$ im Vergleich zu $\mu_{\text{eff}}(PM)$.

3.2.4 Neutronen-Reflexionsmessungen

Um mögliche Inhomogenitäten in der magnetischen Phase genauer untersuchen zu können, wurde eine Methode hinzugezogen, die den Nachweis magnetischer Cluster ermöglicht. Das Reflektometer HADAS¹⁰ für Neutronen-Reflexionsmessungen mit spinpolarisierten Neutronen am Forschungsreaktor FRJ-2 in Jülich ermöglicht diese Charakterisierung. Das Reflektometer mit optionaler Polarisationsanalyse ist zur Untersuchung von Oberflächen und Schichten konzipiert. Abbildung 3.15 zeigt eine Skizze des Instrumentaufbaus.

¹⁰HADAS: **H**och**A**uflösendes **D**rei**A**chsen**S**pektrometer (ursprünglicher Aufbau) - http://www.fz-juelich.de/iff/wns_hadas

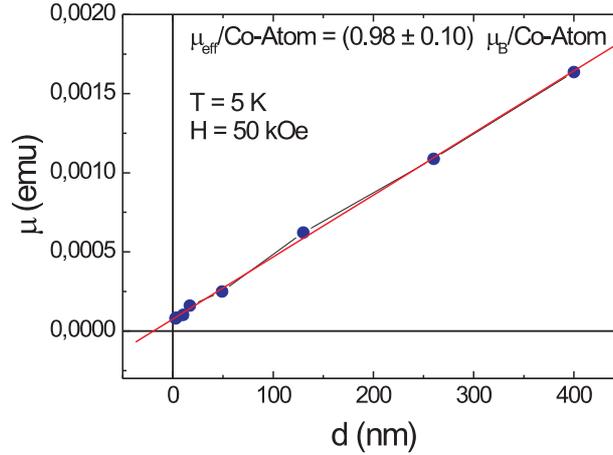


Abbildung 3.14: Sättigungsmoment μ über der Schichtdicke d ; aus der Steigung ergibt sich die Sättigungsmagnetisierung zu $\mu_{\text{eff}}/\text{Co-Atom} = (0.98 \pm 0.10) \mu_B/\text{Co-Atom}$.

Die Proben werden auf magnetische Cluster anhand polarisierter Neutronen sowohl in Reflexion als auch in diffuser Streuung untersucht. Ein Neutronenstrahl (1 mrad Divergenz) fällt unter einem zur Probenoberfläche flachen Winkel α_i ein. Die elastisch gestreuten ($\alpha_f = \alpha_i$, α_f : Ausfallswinkel) und die diffus gestreuten Neutronen ($\alpha_f \neq \alpha_i$) werden über einen Winkelbereich von α_f ($\sim 3^\circ$) bezüglich der Probenoberfläche durch einen zweidimensionalen positionsempfindlichen Detektor detektiert. Eine Besonderheit des Systems ist der Polarisationsanalysator, der eine simultane Spinanalyse aller auftreffenden Neutronen ermöglicht.

Da es sich bei der Magnetisierung um eine Vektorgröße handelt, nutzt man die zusätzliche Information, die in der Neutronenspinrichtung steckt. Abbildung 3.16 zeigt das Messprinzip. Der einfallende Neutronenstrahl ist nahezu vollständig polarisiert, d. h. die magnetischen Momente der Neutronen sind bezüglich einer durch ein externes Magnetfeld \vec{H} vorgegebenen Achse ausgerichtet. Beim Streuprozess können zwei Fälle eintreten: Entweder bleibt die Spinrichtung relativ zu \vec{H} gleich oder die Spinrichtung dreht sich um ("Non-Spin-Flip" (NSF)- oder "Spin-Flip" (SF)-Prozesse). Insgesamt können daher vier verschiedene Streuquerschnitte gemessen werden, nämlich $(\frac{d\sigma}{d\Omega})_{++}$, $(\frac{d\sigma}{d\Omega})_{+-}$, $(\frac{d\sigma}{d\Omega})_{-+}$, $(\frac{d\sigma}{d\Omega})_{--}$, wobei + und – jeweils die Spinrichtung relativ zum Führungsfeld \vec{H} vor und nach dem Streuprozess angeben.

Neutronen besitzen ein magnetisches Dipolmoment $\vec{\mu}_n$, durch das sie mit einer Induktion \vec{B} wechselwirken können, welches von den magnetischen Momenten im Festkörper erzeugt wird (\vec{r} : Ortsvektor). Damit ergibt sich für das magnetische Wechselwirkungspotenzial:

$$V_M(\vec{r}) = -\vec{\mu}_n \cdot \vec{B}(\vec{r}) . \quad (3.8)$$

Bei der Beschreibung der polarisierten Neutronenreflektometrie geht man von der eindi-

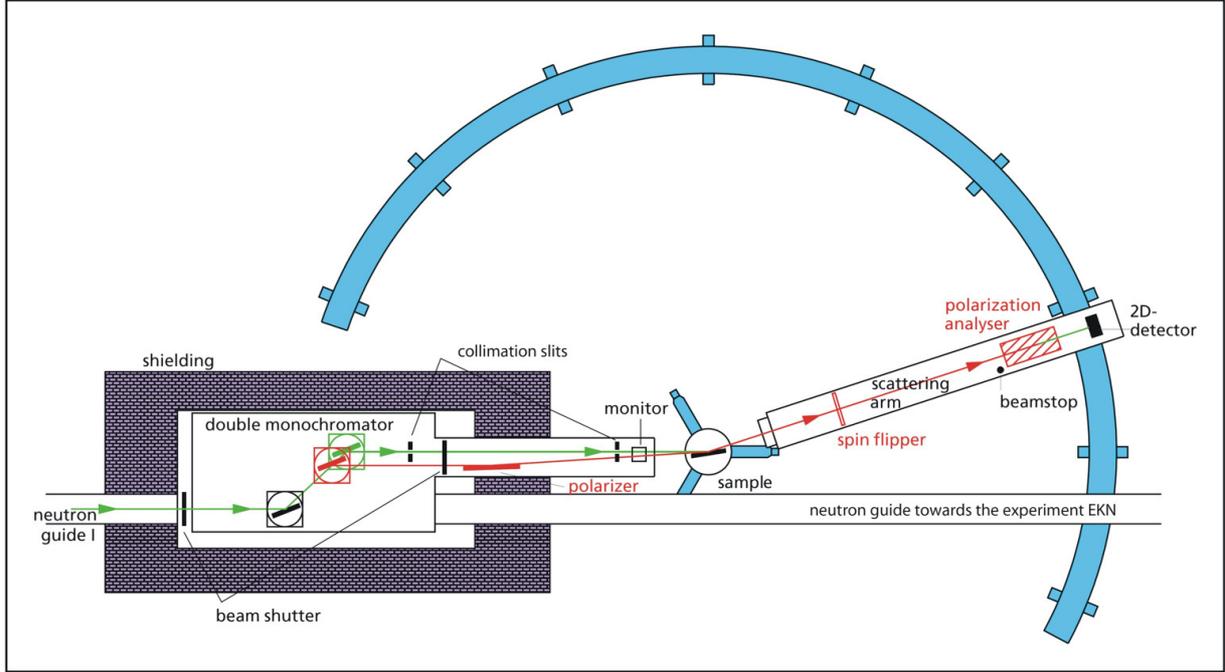


Abbildung 3.15: Schematische Aufsicht auf das HADAS Reflektometer [116]

mensionalen, zeitunabhängigen, stationären Schrödingergleichung aus:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_n} \Delta + \left(V - \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m_n} \right) \right] \Psi = 0, \quad (3.9)$$

mit m_n : Neutronenmasse und k_0 : Wellenvektor im Vakuum, wobei dem zusätzlichen Spinfreiheitsgrad Rechnung getragen wird, indem die Wellenfunktion die Form eines Spinors annimmt:

$$\Psi \rightarrow \begin{pmatrix} \Psi_+(\vec{r}) \\ \Psi_-(\vec{r}) \end{pmatrix} \begin{matrix} \vec{s}_n \uparrow \uparrow \vec{H} \\ \vec{s}_n \uparrow \downarrow \vec{H} \end{matrix}. \quad (3.10)$$

Das Wechselwirkungspotenzial ergibt sich aus einer Kombination von Kern- und magnetischer Streuung:

$$V = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} b\rho - \gamma\mu_N \vec{\sigma} \cdot \vec{B}, \quad (3.11)$$

mit b : Streulänge, ρ : Streukraftdichte und γ : gyromagnetischem Verhältnis, wobei die magnetische Induktion \vec{B} in Materie durch die Summe aus externem Magnetfeld \vec{H} und Probenmagnetisierung \vec{M} gegeben ist: $\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M}$. Das Symbol $\vec{\sigma}$ in Gleichung 3.11 steht für die Pauli-Spin-Matrizen:

$$\sigma_{\perp} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \sigma_z = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}; \sigma_{\parallel} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (3.12)$$

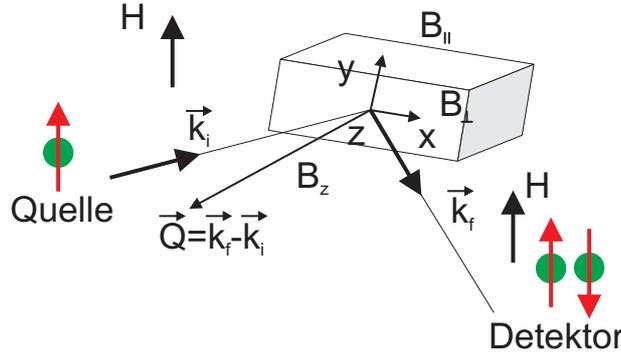


Abbildung 3.16: Geometrie bei der Reflektometrie polarisierter Neutronen [117]

wobei \perp : die Komponente senkrecht, \parallel : die parallel zur Quantisierungsachse und z : die Komponente senkrecht zur Schicht beschreibt.

Durch Einsetzen der Ausdrücke 3.10 bis 3.12 in die eindimensionale Schrödingergleichung 3.9 erhält man schließlich ein System von gekoppelten linearen Differentialgleichungen der folgenden Form:

$$\begin{aligned} \Psi_+''(z) + \left[k_{oz}^2 - 4\pi b\rho + \frac{2m\gamma\mu_N}{\hbar^2} B_{\parallel} \right] \Psi_+(z) + \frac{2m\gamma\mu_N}{\hbar^2} B_{\perp} \Psi_-(z) &= 0 \\ \Psi_-''(z) + \left[k_{oz}^2 - 4\pi b\rho + \frac{2m\gamma\mu_N}{\hbar^2} B_{\parallel} \right] \Psi_-(z) + \frac{2m\gamma\mu_N}{\hbar^2} B_{\perp} \Psi_+(z) &= 0. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Die Lösung der Differentialgleichung erfolgt mit dem Lösungsansatz $\Psi_{\pm}(z) = A_{\pm} \cdot e^{-k_z z}$. Die Amplituden A_{\pm} kann man aus den Nullstellen der Determinante bestimmen. Die Randbedingungen an den Grenzflächen führen zu einem System von Matrixgleichungen. Eine ausführliche Lösung kann in [118] nachgeschlagen werden. Aus Gleichung 3.13 lassen sich Regeln für folgende Fälle ableiten [117]:

1. Die magnetische Induktion steht senkrecht zur Schichtebene, d. h. $B_z = B$, $B_{\perp} = B_{\parallel} = 0$. In diesem Fall verschwinden sämtliche magnetischen Terme in Gleichung 3.13, d. h. man kann keinen magnetischen Beitrag zur Reflektivität erwarten. Der Grund hierfür ist, dass sich die Komponente B_z aufgrund $\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0$ an der Oberfläche nicht ändern kann und daher kein Sprung in der magnetischen Induktion auftritt, der zu einer magnetischen Reflexion der Neutronen führen könnte.
2. Die magnetische Induktion steht parallel zu Feldachse \vec{H} , d. h. $B_{\parallel} = B$, $B_z = B_{\perp} = 0$. In diesem Fall verschwinden in Gleichung 3.13 die Terme, die für die Mischung der beiden Komponenten des Spinors verantwortlich sind. Es tritt daher nur "Non-Spin-Flip"-Streuung auf.
3. Die magnetische Induktion steht senkrecht zur Quantisierungsachse \vec{H} , d. h. $B_{\perp} = B$, $B_{\parallel} = B_z = 0$. In diesem Fall verbleiben in Gleichung 3.13 die Kreuzterme, welche

die Komponenten des Spinors mischen: es tritt "Spin-Flip"-Streuung auf. Diese "Spin-Flip"-Streuung gibt einen Hinweis darauf, dass die Magnetisierung der Schicht dem äußeren Feld nicht vollständig folgt.

Während aus den "Non-Spin-Flip"-Kanälen (NSF) Informationen über die longitudinalen Spinkorrelationen extrahiert werden können, sind es in den "Spin-Flip"-Kanälen (SF) die Informationen bezüglich der transversalen. Longitudinale bzw. transversale Spinkorrelationen sind Wechselbeziehungen der Spinkomponenten parallel bzw. senkrecht zum angelegten Magnetfeld. Über die Simulation der gewonnenen Reflexionen $R++$, $R--$, $R+-$ und $R-+$ ist die Bestimmung der Größe und Orientierung der tiefenabhängigen Probenmagnetisierung möglich. Man spricht deshalb auch von Vektormagnetometrie.

In der Reflexionsgeometrie besitzt der Streuvektor eine nicht verschwindende Komponente Q senkrecht zur Oberfläche (siehe Abbildung 3.16). In diesem Fall werden magnetische Korrelationen senkrecht zur Probenoberfläche in einer Tiefe von 1 nm bis 100 nm geprüft und über alle lateralen Koordinaten (x, y) gemittelt. In der diffusen Streuung verschwindet die x -Komponente des Streuwellenvektors Q_x nicht und die lateralen magnetischen Korrelationen (longitudinal und transversal) können auf einer Längenskala von 0.2 bis 50 μm überprüft werden [119].

3.3 Optimierung der Dünnschicht-Herstellung

Ein wichtiger Punkt der Arbeit war, die Schichten in ihren Eigenschaften, wie z. B. der Curie-Temperatur oder ihrer Kristallinität und strukturellen Homogenität, zu optimieren, sodass sie möglichst gut mit den Eigenschaften des Bulkmaterials, $T_C = 215$ K und einer rhomboedrischen Struktur, übereinstimmen. Hierzu musste ein geeignetes Substratmaterial und passende Werte sowohl für den Sauerstoffpartialdruck $P(\text{O}_2)$ als auch die Substrattemperatur T_S gefunden werden. Natürlich können auch Laserenergie, Pulsfrequenz und Substrat-Target-Abstand variiert werden, im Rahmen dieser Arbeit wurde aber auf bekannte Ergebnisse und Erfahrungen in Hinblick auf die Herstellung oxidischer Perowskitschichten zurückgegriffen.

Damit die Epitaxie der Probe gewährleistet werden kann, muss ein geeignetes Substrat gefunden werden, welches Kriterien wie Gitteranpassung (Gitterparameter des Substrats möglichst nahe an dem der Schicht, $a \approx 3.85$ Å), chemische Verträglichkeit (keine chemische Reaktion mit dem Substrat) und thermische Ausdehnung (diese sollte mit der der Schicht zusammenpassen, da ansonsten während des Abkühlprozesses Risse entstehen) erfüllt. Zur Auswahl standen u.a. SrTiO_3 ($c = 3.90$ Å), LaAlO_3 ($c = 3.78$ Å) und $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.7}$ (LSAT mit $c = 3.87$ Å). Die Wahl eines geeigneten Substrats konnte in Voruntersuchungen geklärt werden [120]. Dort wurde der Effekt der epitaktischen Verspannung und ihr Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften, insbesondere auf T_C , untersucht. Durch diese vorangehenden Untersuchungen fiel die Wahl des Substrates

auf $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.7}$ (LSAT). Die benutzten Substrate sind (001) orientiert und haben eine Größe von $(5 \times 5 \times 1) \text{ mm}^3$.

Eine Anpassung der Substrattemperatur T_S ist notwendig, um die Diffusionsprozesse auf der Substratoberfläche und innerhalb der Schicht zu optimieren. Hierfür wurden mehrere Schichten gleicher Dicke ($d = 100 \text{ nm}$) bei gleichem Sauerstoffpartialdruck ($P(\text{O}_2) = 0.3 \text{ mbar}$) hergestellt. Die eingestellten Substrattemperaturen befanden sich innerhalb eines Bereiches von $500^\circ\text{C} \leq T_S \leq 900^\circ\text{C}$. Grund für diese Bereichsbegrenzung war zum einen das fehlende epitaktische Wachstum von Oxiden bei Temperaturen unterhalb dieses Bereiches und zum anderen, dass höhere Temperaturen aufgrund technischer Gegebenheiten nicht erreicht werden können.

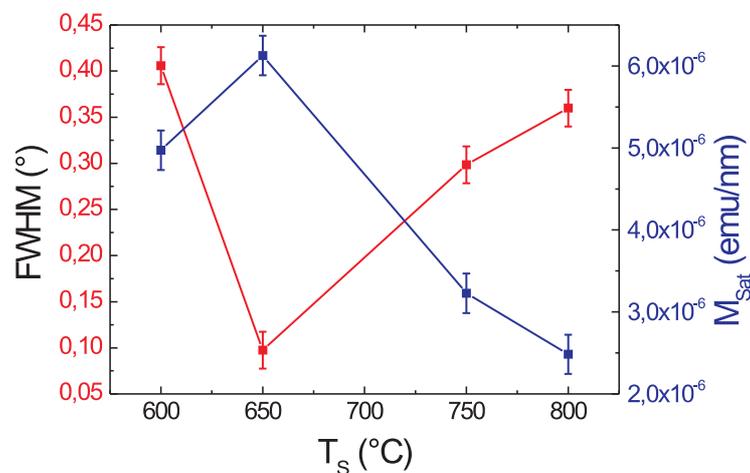


Abbildung 3.17: Halbwertsbreite der Rockingkurve (linke Skala) und Sättigungsmagnetisierung in Abhängigkeit von der Substrattemperatur für LSCO-Schichten gleicher Grundfläche (25 mm^2).

Zur Ermittlung des optimalen T_S wurden die Proben hinsichtlich ihrer strukturellen und magnetischen Eigenschaften charakterisiert. Abbildung 3.17 zeigt zum einen die Halbwertsbreiten der Rockingkurven und zum anderen die Sättigungsmagnetisierung, welche durch temperaturabhängige Magnetisierungsmessungen ermittelt wurde. Die geringste Halbwertsbreite und somit die höchste epitaktische Güte wird bei $T_S = 650^\circ\text{C}$ erreicht. Die maximale Magnetisierung tritt ebenfalls bei $T_S = 650^\circ\text{C}$ auf. Diese Temperatur wurde daher als Depositionstemperatur gewählt.

Der Sauerstoffpartialdruck $P(\text{O}_2)$ während eines Depositionsvorganges spielt ebenfalls eine wichtige Rolle. Wie wichtig der Sauerstoffpartialdruck in der Probenkammer während der Ablation ist, soll das folgende Experiment zeigen. Dafür wurden Schichten gleicher Dicke ($d = 100 \text{ nm}$) bei $T_S = 650^\circ\text{C}$ und unterschiedlichem $P(\text{O}_2)$ hergestellt und anschließend unter Zugabe von 1000 mbar Sauerstoffdruck abgekühlt. Nachträgliche Temperprozesse in O_2 -Atmosphäre ergaben keine nennenswerten Änderungen hinsichtlich der Magnetisierung.

Die Auswertung der Daten zeigte eine deutliche Abhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung und der Curie-Temperatur vom Sauerstoffpartialdruck. Wie die Abbildungen 3.18 und 3.19 zeigen, führt ein Druck $P(O_2) > 1$ mbar zum höchsten T_C und zur größten Magnetisierung. Bei zu hohem $P(O_2)$ leidet jedoch die Reproduzierbarkeit der Schichtherstellung.

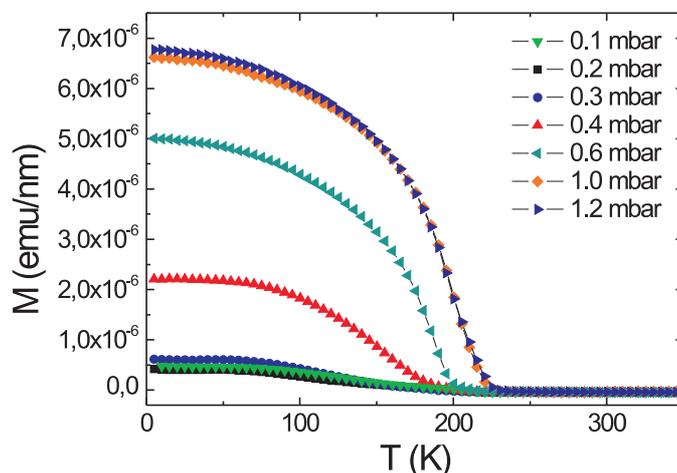


Abbildung 3.18: Die Messungen der Magnetisierung über der Temperatur wurden an epitaktischen Schichten durchgeführt, die unter verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken $P(O_2)$ hergestellt wurden.

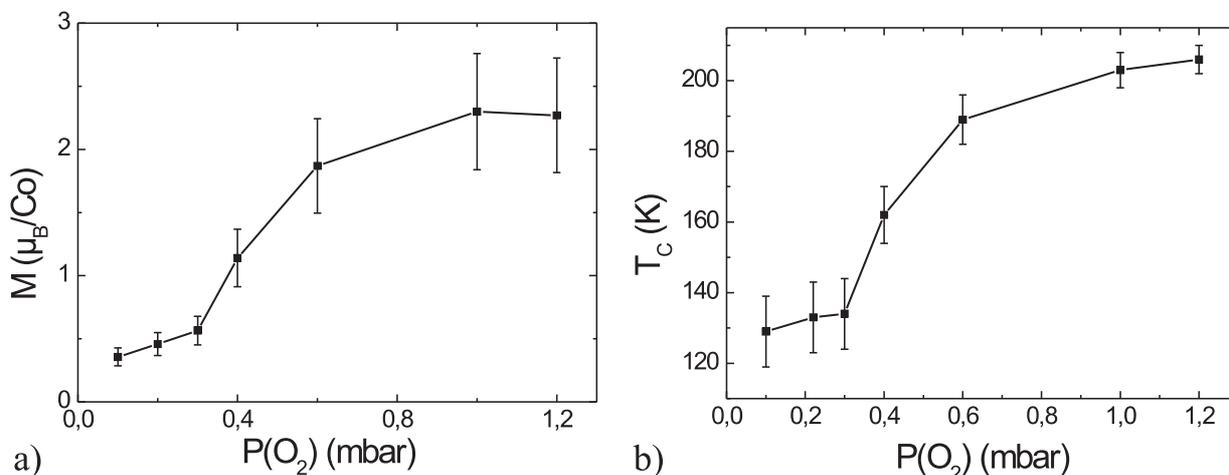


Abbildung 3.19: a) Magnetisierung und b) Curie-Temperatur T_C als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks.

Grund dafür ist die Ausdehnung der Plasma-Plume, die, wie schon zuvor angesprochen, mit zunehmendem Druck in ihrer Ausdehnung eingeschränkt wird, wodurch Schwankungen in der Orientierung der Plasma-Plume stärker zum Tragen kommen. Dies führt oftmals zu einer inhomogenen Materialverteilung auf dem Substrat, weshalb ein Kompromiss zwischen

Magnetisierung und Reproduzierbarkeit gewählt wurde. Alle weiteren Schichten entstanden bei einem Druck von 0.6 mbar.

3.4 Verfahren zur Bestimmung der kritischen Exponenten

Zur Bestimmung der kritischen Exponenten ist zunächst eine möglichst genaue Ermittlung von T_C notwendig. Im Folgenden sind Methoden zur Bestimmung der Curie-Temperatur zusammengestellt, die in dieser Arbeit verwendet wurden. Die verschiedenen Verfahren führen alle zu ähnlichen Ergebnissen, wenn die zu untersuchende Probe ein ausreichend starkes Signal liefert. Auch bei kleinen Signal-Rausch-Verhältnissen liefert Methode 1. und 4. immer noch brauchbare Ergebnisse, wobei das Arrott-Plot-Verfahren die exaktere Methode ist.

Die vier Methoden im Überblick:

1. dM/dT : Trägt man die Ableitung der Magnetisierung nach der Temperatur auf, so liefert das Minimum der Ableitung der Magnetisierung nach der Temperatur eine Angabe für T_C (Abbildung 3.20a).
2. Suszeptibilität χ : Man betrachtet dazu das Inverse der Suszeptibilität, also $\chi^{-1} = \frac{H}{M}$, und legt einen linearen Fit durch die Messpunkte oberhalb der Curie-Temperatur. Der Schnittpunkt mit der T -Achse ergibt eine Näherung für T_C (Abbildung 3.20b).
3. Kouvel-Fisher-Methode: Bei dieser Methode wird zur Bestimmung kritischer Exponenten $M_S \cdot (dM_S/dT)^{-1}$ über T betrachtet. Auch hier erhält man $T = T_C$ für $M_S = 0$ (Abbildung 3.20c).
4. Arrott-Plot-Verfahren: Für Materialien, welche dem Mean-Field-Verhalten folgen, liefert die Auftragung M^2 über H/M für hohe Magnetfelder für eine Gerade, die kritische Isotherme, die durch den Ursprung des Koordinatensystems verläuft. Der dazu gehörige Parameter ist die Temperatur T_C . Für andere Modelle erweitert man das Verfahren zum sogenannten Modified-Arrott-Plot-Verfahren, bei welchem die kritischen Exponenten β und γ mit einer Auftragung der Daten mit $M^{1/\beta}$ über $(H/M)^{1/\gamma}$ ermittelt werden. Legt man in dieser Darstellung lineare Fits durch die Isothermendaten für hohe Magnetfelder, so ergeben sich zwischen den Geraden und den Koordinatenachsen Schnittpunkte. Stellt man die Schnittpunkte mit der $M^{1/\beta}$ -Achse bzw. der $(H/M)^{1/\gamma}$ -Achse über der Temperatur dar, so erhält man aus dem jeweiligen Schnittpunkt mit der Temperaturachse die Curie-Temperatur T_C (Abbildung 3.20d).

Den ersten drei Verfahren liegen temperaturabhängige Messungen, also $M(T)$ mit $300 \text{ K} \geq T \geq 5 \text{ K}$ bei $H = 200 \text{ Oe}$, zugrunde. Die letzte Methode hingegen beruht auf Isothermen,

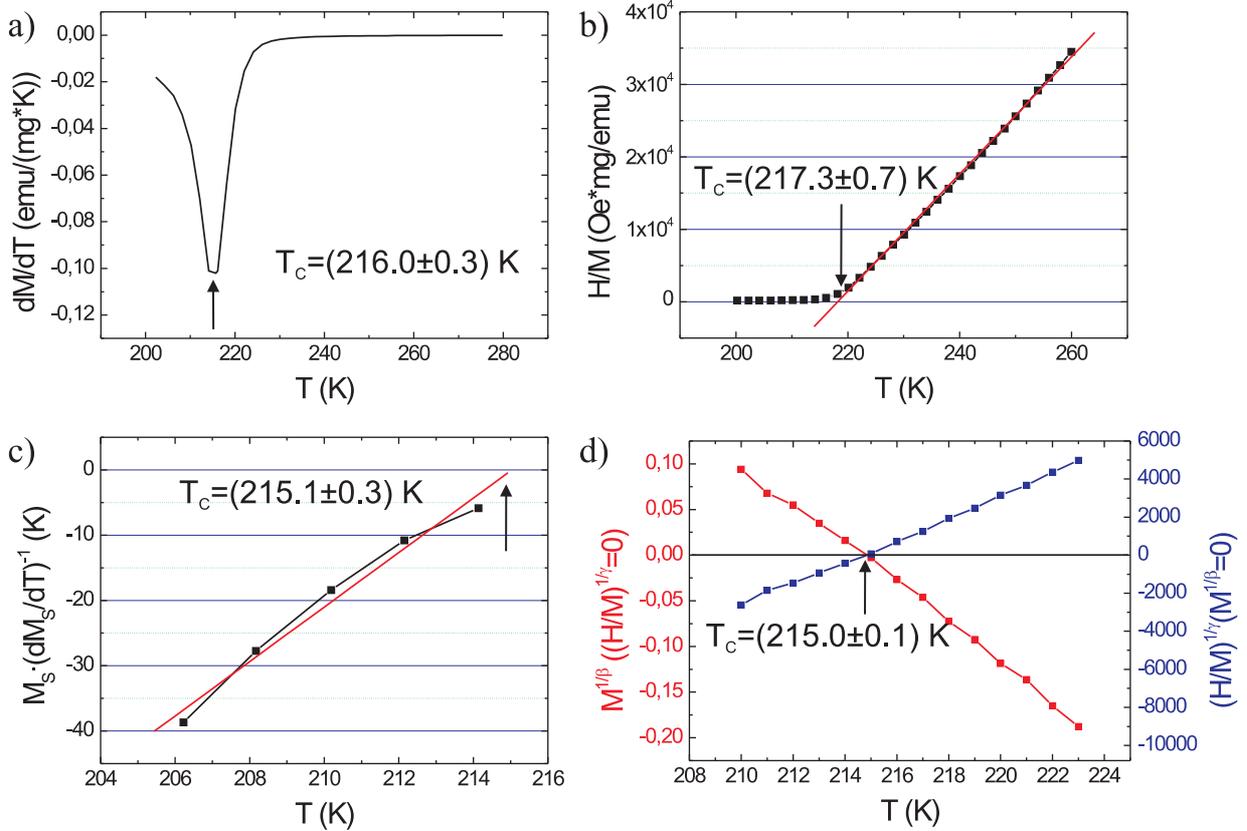


Abbildung 3.20: Vier Methoden zur Bestimmung der Curie-Temperatur T_C hier an $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ -Bulk-Material: a) dM/dT -Methode ergibt $T_C = 216$ K; b) Suszeptibilitäts-Methode ergibt $T_C = 217.3$ K; c) Kouvel-Fisher-Methode ergibt $T_C = 215$ K; d) Arrott-Plot-Verfahren ergibt $T_C = 215$ K mit $\beta = 0.43$ und $\gamma = 1.15$.

$M(H)$ -Neukurven, für verschiedene Temperaturen um T_C . Jeder Isothermen-Messung geht eine FC-Messung voraus, da diese wesentlich schneller durchzuführen ist und damit der Temperaturbereich für die $M(H)$ -Kurvenschar eingegrenzt werden kann.

Im Folgenden werden verschiedene Methoden vorgestellt, die zur Bestimmung der kritischen Exponenten β , γ und δ aus experimentellen Daten in der kritischen Region um T_C herangezogen wurden. Die thermodynamischen Größen, χ und M , können nahe T_C durch die folgenden funktionellen Abhängigkeiten beschrieben werden:

$$\chi(T) \sim (T - T_C)^{-\gamma} \quad (T > T_C) \quad (3.14)$$

$$M_S(T) = M(T, H = 0) \sim (T_C - T)^\beta \quad (T < T_C) \quad (3.15)$$

$$M(T = T_C, H) \sim H^{1/\delta} \quad (T = T_C) \quad (3.16)$$

Im ersten Schritt werden die gemessenen $M(T)$ -Daten anhand der zuvor erwähnten Gleichungen durch Anpassen der jeweiligen kritischen Exponenten angefitzt, für Temperaturen $T > T_C$ durch Gleichung 3.14 und für $T < T_C$ durch Gleichung 3.15. Abbildung

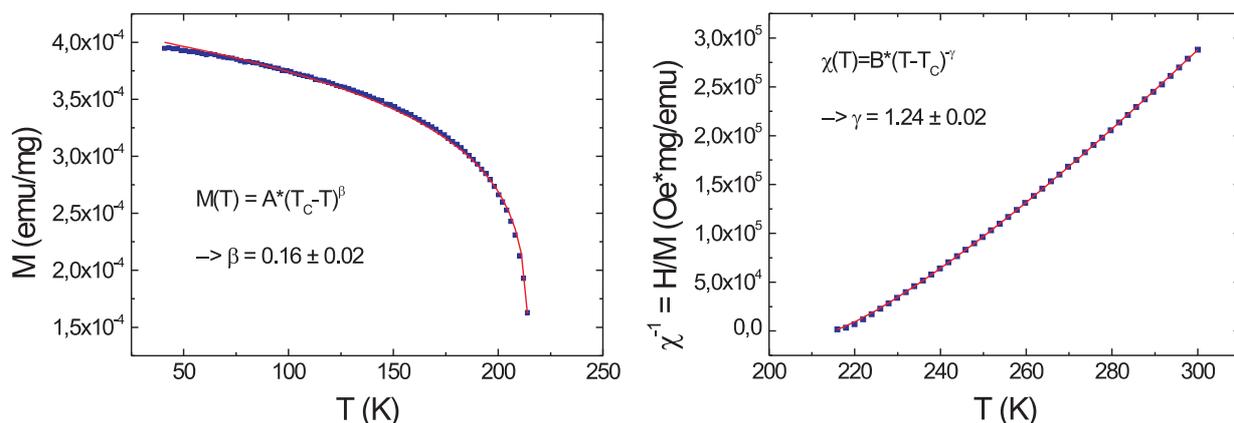


Abbildung 3.21: Direktes Fitten der $M(T)$ -Messdaten durch Gleichung 3.14 und 3.15. Links: Fit der M über T -Daten. Rechts: Fit von χ^{-1} über T .

3.21 zeigt diese Anpassung. Während man den kritischen Exponenten der Suszeptibilität $\gamma = 1.24 \pm 0.02$ in Tabelle 2.3 einer Universalitätsklasse, z. B. 3D-Ising, zuordnen kann, findet sich für den kritischen Exponenten der Magnetisierung $\beta = 0.16 \pm 0.02$ eine Zuordnung zu 2D-Ising. Eine solche Diskrepanz der Parameter ist ein häufig auftretendes Problem bei Magnetisierungskurven, die bei kleinen Magnetfeldern gemessen werden. Dieser Punkt wird im folgenden Abschnitt über Arrott-Plots nochmals ausführlich diskutiert.

Neben dem direkten Anpassen der Gleichungen 3.14 und 3.15 an die Suszeptibilitäts- bzw. Magnetisierungsdaten werden im Folgenden drei verschiedene Methoden (modified Arrott-Plot, Kouvel-Fisher, Scaling-Plot) zur Bestimmung von β und γ angewandt und auf Konsistenz überprüft. Der Exponent δ wird durch die Auftragung von $\ln M(T = T_c, H)$ vs. $\ln H$ bestimmt. Die Grundlagen für die Anwendung dieser Methoden sind ausführlich in [121] diskutiert. Die Methoden der Arrott- und Kouvel-Fisher-Darstellung werden häufig iterativ zur Bestimmung der kritischen Exponenten benutzt.

3.4.1 Arrott-Plots

Für das Arrott-Plot-Verfahren werden die Daten in der Form $M^{1/\beta}$ über $(H/M)^{1/\gamma}$ (siehe Gleichung 2.15) dargestellt. Die kritischen Exponenten β und γ werden so gewählt, dass die Isothermen nahe der kritischen Isotherme möglichst parallele Geraden zu hohen Feldern hin ergeben. Als kritische Isotherme wird diejenige Gerade bezeichnet, die durch den Ursprung des Koordinatensystems verläuft.

In Abbildung 3.22 trifft dies z. B. am besten für die Exponenten $\beta = 0.43(7)$ und $\gamma = 1.15(3)$ zu. Der kritischen Isotherme entspricht am ehesten die Neukurve für $T = 215 \text{ K}$. Für alle anderen Isothermen in dieser Abbildung treten Abweichungen von der Linearität bei kleinen Feldern bis zu den höchsten betrachteten Temperaturen auf. Diese Abweichungen dürften der Grund für den großen Unterschied der kritischen Exponenten zu den

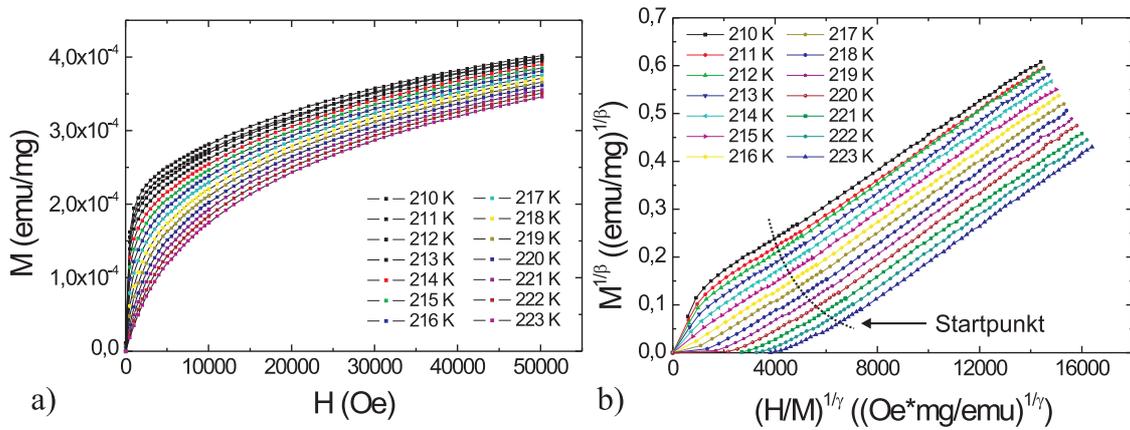


Abbildung 3.22: Arrott-Plots für eine polykristalline $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ -Bulk-Probe: a) isotherme Magnetisierung M über H und b) Modified-Arrott-Plot $M^{1/\beta}$ über $(H/M)^{1/\gamma}$ für die gezeigten Isothermen mit den Werten $\beta = 0.43(7)$ und $\gamma = 1.15(3)$. Die gepunktete Kurve markiert den Punkt, ab dem eine Parallelität aller Magnetisierungsmessungen gewährleistet ist.

aus Abbildung 3.21 bestimmten Werten sein. Diese Abweichungen bei niedrigen Feldern werden auch bei amorphen Ferromagneten [121–124], ungeordneten kristallinen Ferromagneten [125] und Ferrimagneten [126], aber auch ebenso bei hochreinen Manganat- [126] und Ni-Einkristallen [122] beobachtet. Die Ursache für dieses Verhalten bei kleinen Feldern ist bis jetzt ungeklärt.

Mögliche Gründe, die diskutiert werden, sind:

1. "Systematische Fehler in den Niederfeld-Daten könnten für das Zusammenlaufen im Ursprung verantwortlich sein." [127].
Diese Abweichungen werden bei ganz verschiedenen Messtechniken beobachtet, z. B. bei Vibrations-Magnetometern [122], bei Untersuchungen anhand der Faraday-Waagen-Technik [124], AC-Suszeptibilitäts-Messungen [123] und SQUID-Magnetometer-Untersuchungen [127], wodurch systematische Fehler wohl ausgeschlossen werden können.
2. "Inhomogenitäten in den Proben, wie z. B. ferromagnetische Einschlüsse in einer paramagnetischen Matrix, könnten diese Eigenheiten hervorrufen" [127].
Dem widerspricht jedoch, dass solche Abweichungen auch in hochreinen Einkristallen beobachtet wurden [122, 126].
3. die Arrott-Noakes-Zustandsgleichung (siehe Gleichung 2.15), welche den "Modified-Arrott-Plots" zugrunde liegt [121], ist nicht die korrekte Zustandsgleichung. Dagegen spricht folgendes:

- (a) die Abweichungen treten auch für hohe Temperaturen auf. Dort sollten die "Modified-Arrott-Plots" aber Geraden parallel zur $M^{1/\beta}$ -Achse bilden, denn die Zustandsgleichung ist dort durch $M = \chi(T)H$ ohne merkliche Korrektur gegeben.
- (b) Nimmt man die Bereiche bei niedrigen Magnetfeldern hinzu, bei denen Abweichungen auftreten, dann verschlechtern sich auch die "Scaling-Plots" (Abschnitt 3.4.3). Offensichtlich gehorchen die $M(T, H)$ -Daten im niedrigen Magnetfeldbereich nicht den Skalierungsvorhersagen.

Der Ursprung der Abweichungen im Niederfeldbereich ist immer noch offen, aber sie scheinen keinen Einfluss auf die Bestimmung der Exponenten β und γ zu haben. Für die Datenanalyse werden daher die Messpunkte bei kleinen Feldstärken ($H < (6 - 7)$ kOe) im Allgemeinen nicht berücksichtigt [128].

Zur Bestimmung der kritischen Parameter β und γ anhand des modifizierten Arrott-Plot-Verfahrens wurde eine in Matlab geschriebene Auswerterroutine geschrieben, die es erlaubt, durch das Einlesen der SQUID-Daten und weiterer Parameter die kritischen Exponenten genau und schnell zu bestimmen. Nach Übergabe der Magnetisierungsdaten an das Programm werden Temperaturbereich, Bestimmungsbereich für β und γ und die jeweilige Schrittweite festgelegt. Des Weiteren kann T_C zur Festlegung des kritischen Bereiches und der Punkt, ab dem eine Parallelität aller Magnetisierungsmessungen gewährleistet ist (siehe gepunktete Kurve in Abbildung 3.22), vorgegeben werden. Außerdem besteht die Möglichkeit zur Glättung der Kurven und die Festlegung der zur Glättung herangezogenen Anzahl an Datenpunkten.

Um zu zeigen, wie wichtig die Bestimmung des Startpunktes der Fitgeraden ist, wurden die kritischen Exponenten der magnetischen Isothermen-Untersuchungen einer polykristallinen $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ -Bulkprobe für verschiedene Startpunkte durch die oben angegebene Routine bestimmt. Abbildung 3.23 zeigt, wie sich die Abweichungen vom linearen Verlauf im Niederfeldbereich auf die Bestimmung von β und γ auswirken. Für beide Exponenten ergibt sich eine Stabilisierung der Werte ab dem 15. Messpunkt, der Magnetfeldern zwischen 6 kOe und 7 kOe entspricht. Dieser Startwert hat sich bei den Untersuchungen an den anderen Proben ebenfalls als passend herausgestellt¹¹. Das entwickelte Verfahren führt für jede einzelne Isotherme eine lineare Anpassung für jedes Wertepaar β und γ durch. Als Kriterium für die Genauigkeit der Fits und ihrer Parameter wird die Güte aller Fits (R -Square¹²) summiert. Das Paar mit der besten Güte wird schließlich

¹¹Die Magnetisierungsdaten, die für die Routine benutzt wurden (wie auch alle weiteren in dieser Arbeit), wurden zuvor hinsichtlich des diamagnetischen Substratbeitrages korrigiert.

¹² R -Square bzw. R^2 : Dieses sogenannte Bestimmtheitsmaß mißt den Anteil der Gesamtstreuung der abhängigen Messpunkte. R^2 entspricht dem Quadrat aus multiplen Korrelationskoeffizienten und wird wie folgt berechnet: $R^2 = 1 - SS_{Res}/SS_{Total}$; $SS_{Res} = \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2$ ist die Summe der quadrierten Residuen und $SS_{Total} = \sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2$ mit $\bar{Y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Y_i$ stellt die Summe der quadrierten Abweichungen dar.

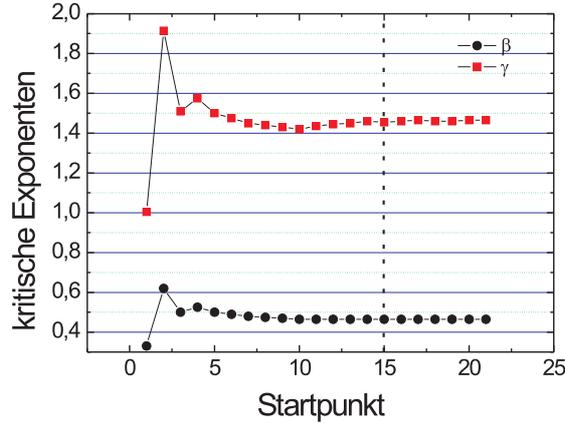


Abbildung 3.23: Startpunkt-Bestimmung am Beispiel einer $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ -Bulkprobe ($x=0.30$). Dargestellt sind die kritischen Exponenten β und γ für verschiedene Startwerte.

ausgewählt und beschreibt die kritischen Exponenten β und γ . Des Weiteren erhält man als Ausgabeparameter die Schnittpunkte der ermittelten Fitgeraden mit der X- bzw. Y-Achse in der $M^{1/\beta}$ über $(H/M)^{1/\gamma}$ -Darstellung, sowie die Steigungen der linearen Fits. Potenziert man diese Daten mit dem jeweiligen kritischen Exponenten, erhält man die spontane Magnetisierung $\left(M^{1/\beta} \left((H/M)^{1/\gamma} = 0\right)\right)^\beta = M_S$ bzw. die inverse Suszeptibilität $\left((H/M)^{1/\gamma} (M^{1/\beta} = 0)\right)^\gamma = \chi^{-1}$. Diese Daten liefern wiederum die niederfeldkorrigierte Grundlage für die Kouvel-Fisher-Methode und zum Fitten der Suszeptibilitäts- und Magnetisierungs-Daten anhand der Potenzgesetze 3.14 bzw. 3.15.

3.4.2 Kouvel-Fisher-Methode

Die Kouvel-Fisher-Methode basiert auf der im letzten Absatz erwähnten Methode, die die Daten für die Nullfeld-Suszeptibilität χ für $T > T_C$ und die Daten der spontanen Magnetisierung $M_S(T)$ für $T < T_C$ anhand der Schnittpunkte der Fitgeraden mit der Abszisse ($(H/M)^{1/\gamma}$ -Achse) bzw. mit der Ordinate ($M^{1/\beta}$ -Achse) bestimmt. Für Temperaturen nahe T_C kann man die jeweiligen Daten durch einen kontinuierlichen, differenzierbaren Spline darstellen (ein Polynom dritten Grades). Der effektive Exponent γ berechnet sich wie folgt aus Gleichung 3.14:

$$\begin{aligned} \chi &= (T - T_C)^{-\gamma} \\ \chi^{-1} &= (T - T_C)^\gamma \\ \frac{d\chi^{-1}}{dT} &= \gamma(T - T_C)^{\gamma-1} \\ (T - T_C)\chi \frac{d\chi^{-1}}{dT} &= \gamma \end{aligned}$$

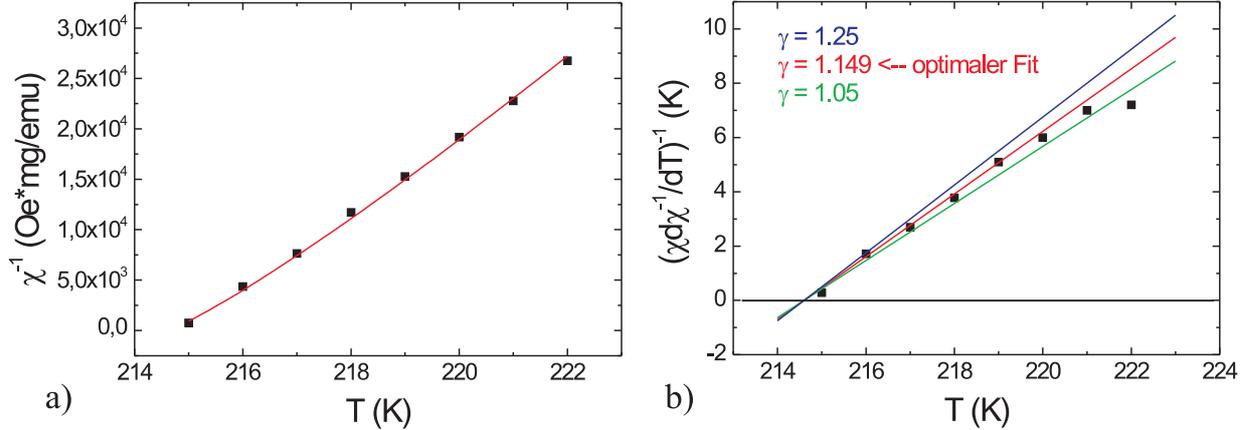


Abbildung 3.24: Kouvel-Fisher-Methode am Beispiel einer polykristallinen LSCO-Bulk-Probe: a) χ^{-1} über T und b) zugehöriger Kouvel-Fisher-Plot für $\gamma: X(T)$ über T . In der Kouvel-Fisher-Darstellung ist der rote Fit, der mit der besten Güte. Der blaue und grüne Fit sind eingezeichnet, um darauf hinzuweisen, inwieweit sich Änderungen des kritischen Exponenten auf die Steigung auswirken.

$$\Rightarrow \gamma(T) = (T - T_C) \chi \frac{d\chi^{-1}}{dT} . \quad (3.17)$$

β (Herleitung analog zu γ) berechnet sich zu

$$\beta(T) = (T_C - T) M_S \frac{dM_S^{-1}}{dT} = -(T_C - T) M_S^{-1} \frac{dM_S}{dT} . \quad (3.18)$$

Diese effektiven Exponenten nähern sich für $T \rightarrow T_C$ asymptotisch den kritischen Exponenten γ und β . Stellt man die Daten nach der Kouvel-Fisher-Methode [33] in der Form

$$\begin{aligned} Y(T) &= (M_S^{-1} dM_S/dT)^{-1} = (T - T_C)/\beta \\ X(T) &= (\chi d\chi^{-1}/dT)^{-1} = (T - T_C)/\gamma \end{aligned} \quad (3.19)$$

dar, so erhält man im kritischen Bereich für $T \rightarrow T_c$ Geraden (Abbildung 3.24b).

Anhand des Schnittpunktes der jeweiligen Kurve mit der T -Achse bei $\chi^{-1} \left(\frac{d\chi^{-1}}{dT} \right)^{-1} = 0$ lässt sich die kritische Temperatur T_C bestimmen. Des Weiteren bekommt man aus der inversen Steigung den kritischen Exponenten für $T \rightarrow T_c$. Sobald Abweichungen von der Geraden auftreten, verlässt man den kritischen Bereich. So lässt sich die kritische Region bestimmen und zur verbesserten Bestimmung der kritischen Exponenten im Arrott-Verfahren und der korrekten Bereichswahl der folgenden Skalierungsauftragung nutzen.

Die Kouvel-Fisher-Methode hat einige nützliche Eigenschaften: Zum einen ist T_C ein Fitparameter und muss nicht als zusätzlicher Parameter angegeben werden und zum anderen bietet sie eine konsequente Bedingung für T_C , da sowohl $Y(T)$ als auch $X(T)$ den gleichen Wert für T_C ergeben (z. B. $T_C^- = T_C^+$). Dies kann dazu genutzt werden, T_C exakt zu bestimmen und damit eine genauere Bestimmung der kritischen Exponenten durchzuführen.

Die Kouvel-Fisher-Methode wird zur Festigung der Werte aus der Arrott-Plot-Methode verwendet. Dafür werden die aus den Arrott-Plots gewonnenen $M_S(T)$ und $\chi^{-1}(T)$ Werte der Kouvel-Fisher-Methode zur Bestimmung von β , γ und T_C übergeben und die damit bestimmten Exponenten zur erneuten Darstellung der modifizierten Arrott-Plots benutzt, welche wiederum Werte für $M_S(T)$ und $\chi^{-1}(T)$ liefern. Diese Schritte werden so lange iterativ durchgeführt, bis sich β , γ und T_C nicht mehr ändern. Dieser Prozess führt zu verlässlichen Werten. Abbildung 3.25 zeigt abschließend eine schematische Darstellung der Vorgehensweise.

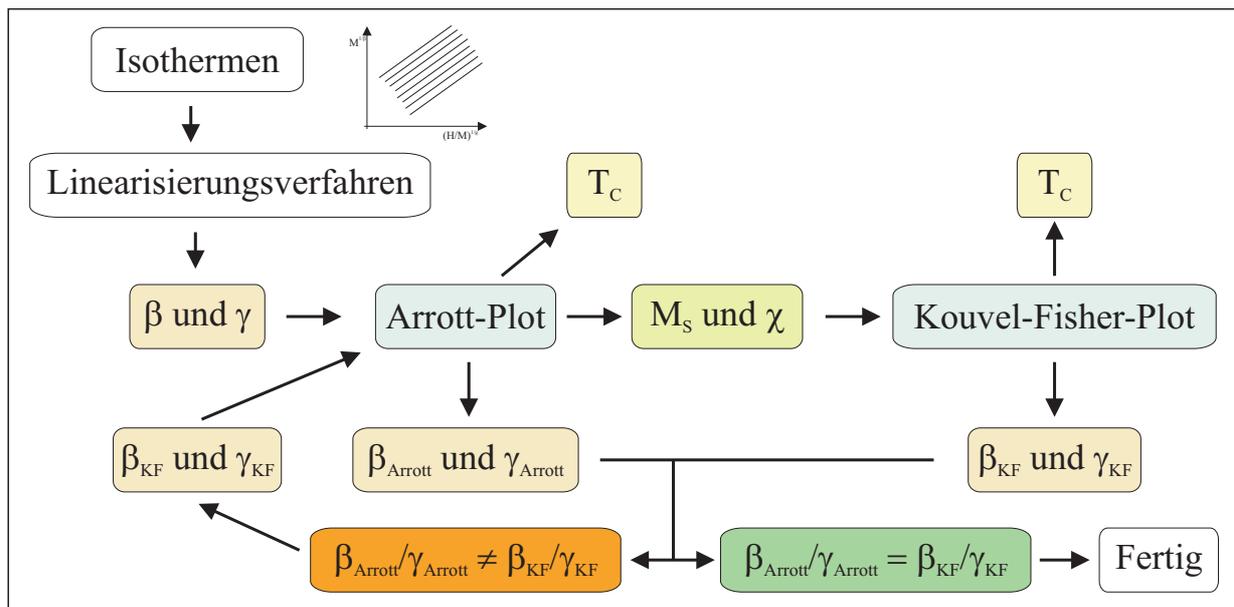


Abbildung 3.25: Schematische Darstellung der Vorgehensweise bei der Bestimmung der kritischen Exponenten β und γ . Ausgehend von Isothermen liefert das Linearisierungsverfahren eine erstes Wertepaar β und γ . In der Arrott-Darstellung erhält man dafür zusätzlich M_S und χ sowie T_C . Die ermittelten Datensätze für die spontane Magnetisierung bzw. Suszeptibilität werden an die Kouvel-Fisher-Methode übergeben, welche daraus ebenfalls Werte für β_{KF} , γ_{KF} und T_C ermittelt. Sind diese kritischen Exponenten konsistent mit den zuvor ermittelten der Arrott-Plots, dann endet die Routine, ansonsten werden die Kouvel-Fisher-Exponenten nochmals dem Arrott-Verfahren übergeben, um neue Ausgangswerte zu ermitteln. Die Iteration wird so lange wiederholt, bis die kritischen Exponenten konvergieren.

3.4.3 Skalierungsauftragung

Die dritte Methode zur Bestimmung der kritischen Exponenten ist die Skalierungsauftragung bzw. der sogenannte "Scaling-Plot". In dieser Methode wird das kritische Verhalten nahe dem ferromagnetisch-paramagnetischen Übergang überprüft, indem man implizit

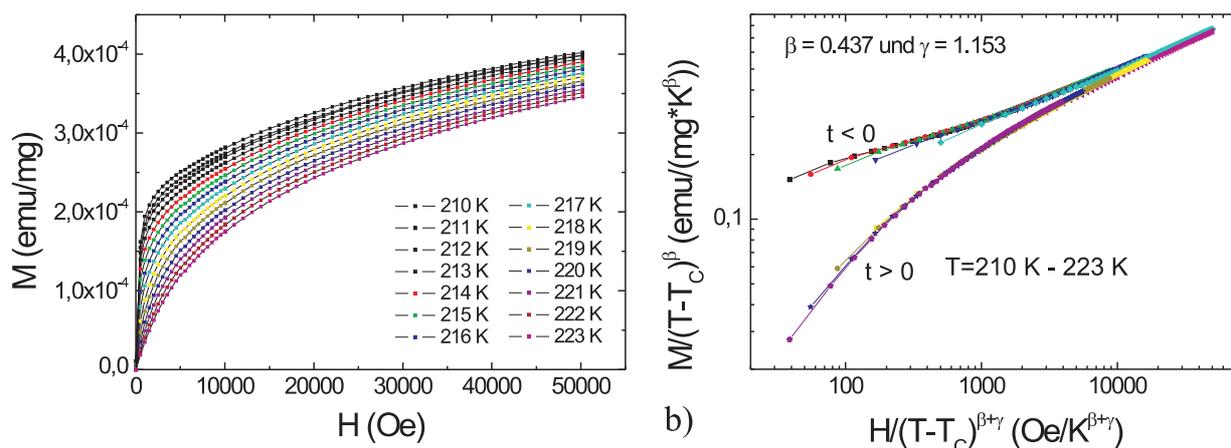


Abbildung 3.26: Beispiel für "Scaling-Plots" a) isotherme Magnetisierung und b) die zugehörigen "Scaling-Plots"

die Gültigkeit der Skalierung annimmt und die Skalierung der Zustandsgleichung verwendet [84]. Hierbei ist die Magnetisierung M ein allgemeines Funktional von H/t :

$$M(H, t) = t^\beta f_\pm [H/t^{(\gamma+\beta)}] \quad (3.20)$$

mit f_+ für $T > T_C$, f_- für $T < T_C$ und $t = |T - T_C|/T_C$. Aufgrund der Divergenz von $1/t$ in der Nähe von T_C wird oftmals eine doppellogarithmische Darstellung, $\ln(M/|t|^\beta)$ über $\ln(H/|t|^{\beta+\gamma})$, bevorzugt. Wenn Gleichung 3.20 gültig ist, sollten die Daten auf je einen Ast zusammenfallen. Da die Skalierungshypothese nur für $T \approx T_C$ gültig ist, sollten die Daten auf den kritischen Temperaturbereich beschränkt werden (Abbildung 3.26):

$$\ln \left(\frac{M}{|t|^\beta} \right) = \ln \left(\frac{H}{|t|^{\beta+\gamma}} \right) \quad \text{für } T = T_C. \quad (3.21)$$

β und γ lassen sich in der Skalierungsauftragung dadurch bestimmen, indem man für die Exponenten ein Wertepaar findet, das die jeweiligen Daten zu hohen Feldern unterhalb bzw. oberhalb T_C optimal zusammenfallen lässt.

In einer doppellogarithmische Auftragung kann auch für einen Temperaturbereich, der wesentlich größer ist als der des kritischen Bereiches, ein guter Überlapp der einzelnen Isothermen sowohl für f_- als auch für f_+ gefunden werden. Die dabei ermittelten Exponenten können von denen aus den vorangegangenen Verfahren ermittelten asymptotischen kritischen Exponenten abweichen [129]. Ausschließlich dieses Verfahren einzusetzen wäre also nicht ausreichend. Daher ist es notwendig, bei einer Skalierungsanalyse den Temperaturbereich Schritt für Schritt einzuengen. Der kritische Bereich ist erreicht, sobald sich die Exponenten nicht mehr weiter ändern.

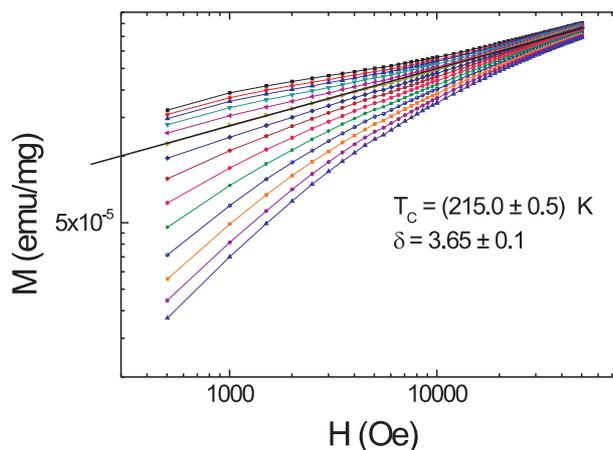


Abbildung 3.27: Beispiel zur Bestimmung des kritischen Exponenten δ an LSCO-Bulkmaterial [127]: $\ln M$ über $\ln H$

3.4.4 Verfahren zur Bestimmung des kritischen Exponenten δ

Der Vollständigkeit halber soll abschließend auf die Bestimmung des kritischen Exponenten δ eingegangen werden. Resultierend aus Gleichungen 3.16:

$$M \sim H^{1/\delta} \quad (T = T_C), \quad (3.22)$$

kann δ bestimmt werden, indem man die magnetischen Isothermen nahe T_C in der Form $\ln M$ über $\ln H$ darstellt (Abbildung 3.27). Die kritische Isotherme entspricht einer Geraden. Für $T = T_C$ ergibt sich mit Gleichung 3.22:

$$\ln M = \frac{1}{\delta} \ln H + \text{const.} \quad \text{für } t = 0. \quad (3.23)$$

Die Werte, die hier für δ ermittelt werden können, sind konsistent mit denen, die aus der Widom-Relation 2.18 resultieren.

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

4.1 Einfluss der Schichtdicke auf den magnetischen Phasenübergang

Dünne Schichten können im Vergleich zu Bulk-Proben (Volumenproben) meist als quasi "zweidimensionale" Struktur angesehen werden. Aufgrund der geringen Schichtdicke von $d \approx 0.1 \mu\text{m}$ kann es bei Phasenübergängen zu einer Beeinträchtigung der Divergenz des Ordnungsparameters kommen. Dies führt oftmals zu einer starken Verbreiterung und Verschiebung der Ordnungstemperatur (siehe Kapitel 2.6). Diese sogenannten "Size-Effekte" werden sehr häufig bei magnetischen Dünnschichten am magnetischen Phasenübergang beobachtet.

Um den Einfluss der Schichtdicke und damit möglicher Size-Effekte auf den ferromagnetischen Phasenübergang von LSCO-Filmen eingehender zu untersuchen, wurden epitaktische Schichten verschiedener Schichtdicke im Bereich zwischen $2.6 \text{ nm} \leq d \leq 400 \text{ nm}$ hergestellt.

Abbildung 4.1 zeigt die Curie-Temperatur T_C und die Übergangsbreite ΔT_C verschiedener LSCO-Schichten auf LSAT als Funktion der Schichtdicke. Die T_C -Werte und ihre Übergangsbreite wurden anhand von FC-Messungen der Magnetisierung M als Funktion der Temperatur T bei 200 Oe bestimmt. Hierzu wurden die Ableitungen dM/dT gebildet und T_C durch die Position des Minimums und ΔT_C durch die Halbwertsbreite des Ableitungspeaks festgelegt (siehe auch Kapitel 3.4). ΔT_C ist der Temperaturbereich, innerhalb dessen T_C nicht genau definierbar ist.

Für Schichtdicken unterhalb von 50 nm erkennt man eine sehr deutliche Abnahme von T_C auf ca. 155 K bei $d = 2.6 \text{ nm}$. Oberhalb 200 nm treten keine starken Änderungen von T_C als Funktion der Schichtdicke d auf und die Werte konvergieren gegen einen Endwert. Das Bild zeigt ebenfalls den T_C -Wert einer polykristallinen Volumenprobe ($T_C = 215 \text{ K}$). Die dickste untersuchte Schicht ($d = 400 \text{ nm}$) zeigt ein um ca. 14 K niedrigeres T_C von 201 K. Für dickere Schichtdicken $d > 400 \text{ nm}$ setzt Rissbildung aufgrund der innerhalb der Schichten auftretenden strukturellen Relaxationsprozesse ein, wodurch keine qualitativ

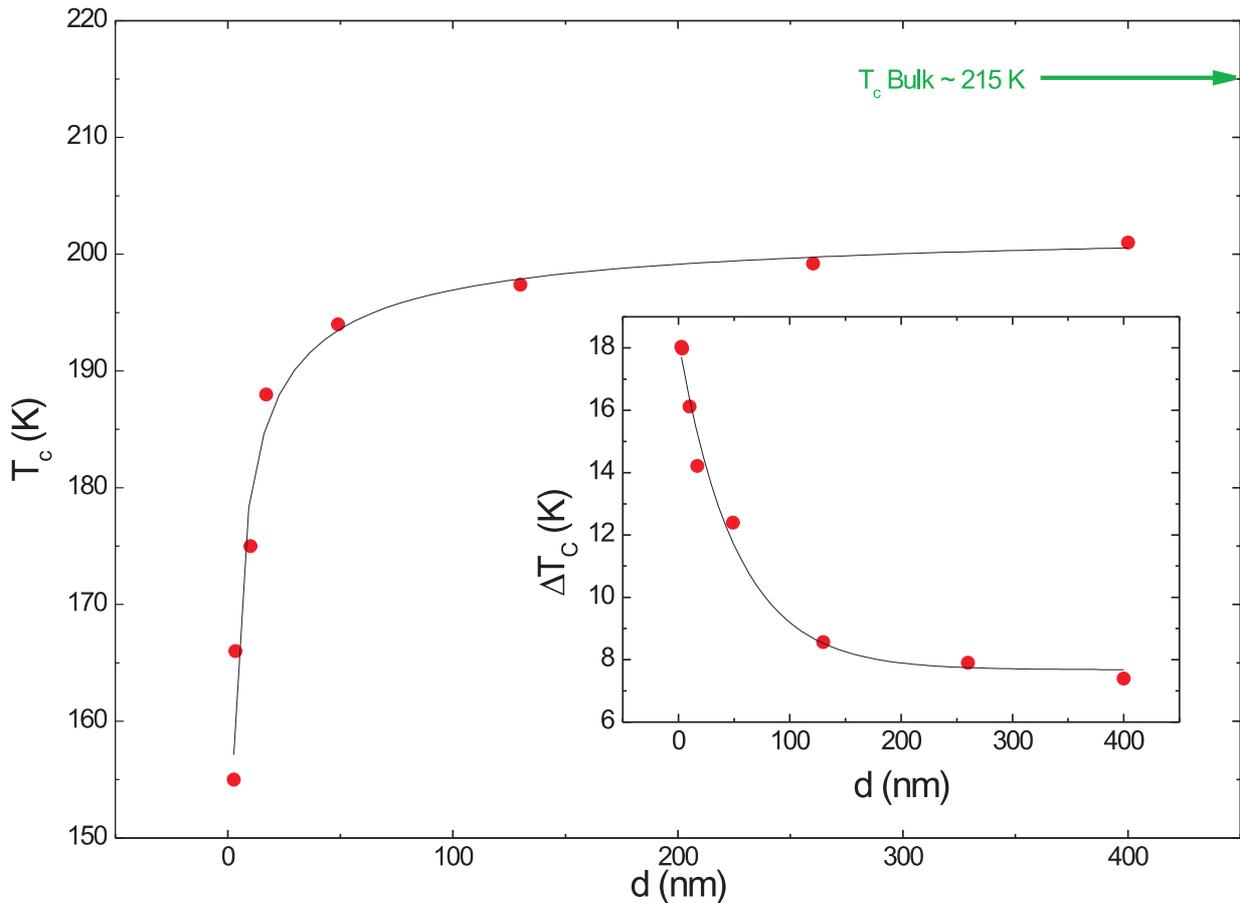


Abbildung 4.1: Curie-Temperatur T_C von epitaktischen $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ -Schichten als Funktion der Schichtdicke d . Der grüne Pfeil markiert den T_C -Wert einer polykristallinen Volumenprobe ($T_C = 215$ K). Das Inset zeigt die Abhängigkeit der Übergangsbreite ΔT_C von der Schichtdicke.

hochwertigen dicken Schichten hergestellt und somit keine vergleichbaren Untersuchungen durchgeführt werden können.

Eine mögliche Ursache für die beobachtete T_C -Erniedrigung um 14 K der epitaktischen Schicht im Vergleich zur polykristallinen Bulk-Probe könnte ein Restsauerstoffdefizit in den Schichten sein. Aufgrund der verschiedenen möglichen Valenzzustände des Co (Co^{2+} / Co^{3+} / Co^{4+}), kann die Bildung von Sauerstofffehlstellen durch eine Änderung des Valenzzustandes von $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ bzw. $\text{Co}^{4+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ kompensiert werden. Die vorliegende Erniedrigung um ca. 14 K würde laut Phasendiagramm (Abbildung 1.1) einer Reduktion der Co^{4+} -Ionen von 30% auf 27% um 0.03 Elektronen entsprechen, dies käme einem Sauerstoffverlust von 0.015 gleich ($\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_{2.985}$). Eine solch geringe Abweichung von der Stöchiometrie kann jedoch aufgrund der zu geringen Messgenauigkeit der benutzten Charakterisierungsverfahren (RBS, EDX; siehe Kapitel 3) experimentell nicht verifiziert werden. Eine weitere Ursache für die T_C -Erniedrigung könnten epitaktische Verspannungen

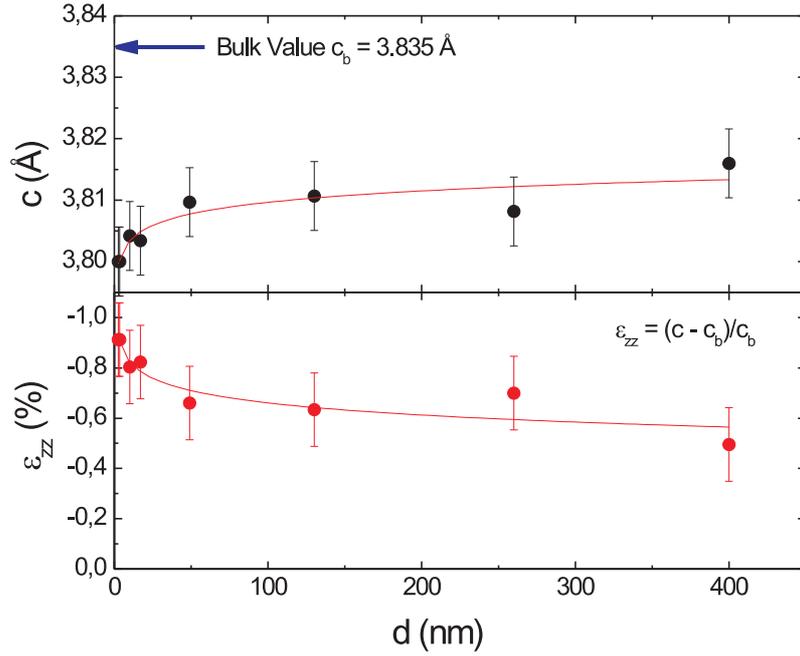


Abbildung 4.2: "Out-of-plane"-Gitterparameter c (oben) und epitaktische relative Verspannung ε_{zz} (unten) in Abhängigkeit von der Schichtdicke d .

innerhalb der Schicht sein, daher sollen im folgenden die strukturellen Eigenschaften der Schichten betrachtet werden.

Zur Charakterisierung der strukturellen Eigenschaften zeigt Abbildung 4.2 die ("out-of-plane") Gitterkonstante c sowie die daraus resultierende relative Verspannung $\varepsilon_{zz} = (c_{str} - c_b)/c_b$ der LSCO-Schichten als Funktion der Schichtdicke [29]. Aufgrund des epitaktischen Wachstums und der höheren in-plane-Gitterkonstante des Substrats (3,87 Å) erfährt der Film eine Dehnung innerhalb der a - b -Ebene, wodurch sich der c -Achsen-Gitterparameter im Vergleich zum Bulkwert des pseudokubischen Gitterparameters erniedrigt. Eine merkliche Relaxation der Verspannung ε_{zz} zeigt sich im Bereich $2,6 \text{ nm} \leq d \leq 50 \text{ nm}$, innerhalb dessen sich ε_{zz} von -1% auf $-0,6\%$ ändert. Oberhalb einer Schichtdicke von $d = 50 \text{ nm}$ beträgt die verbleibende Verspannung ε_{zz} weiterhin ca. $-0,6\%$ über den gesamten Schichtdickenbereich. In früheren Untersuchungen wurden in-plane-Verspannungen von $\Delta\varepsilon_{xx} = +1\%$ beobachtet [130], die zu einer Erniedrigung von T_C um ca. 10% führten. Als Grund für die schichtdickenabhängige Abnahme der Curie-Temperatur lässt sich daher ein mit der Schichtdicke zunehmender Relaxationsprozess der Gitterkonstanten vermuten. Da LSCO-Dünnschichten auf LSAT-Substraten einer "in-plane"-Dehnungsspannung unterliegen ($a_S > a_b$) kann dies zu einer Dehnung der Co-O-Bindungslänge führen.

Für das im Rahmen dieser Messungen untersuchte Wachstum in (001)-Richtung ergibt sich eine Deformation parallel zu den Schichtebenen von:

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = \frac{a_S - a}{a}. \quad (4.1)$$

Bei pseudomorphem Wachstum entspricht $a_S = a_{LSAT}$. Aufgrund der Volumenerhaltung der Einheitszelle erfolgt in linearer Näherung (Hook'sches Gesetz) eine Verzerrung senkrecht zur Schichtebene von:

$$\varepsilon_{zz} = \varepsilon_{33} = \frac{c_S - c_b}{c_b} = -2 \frac{C_{12}}{C_{11}} \varepsilon_{xx}. \quad (4.2)$$

a und c_b bezeichnen die Gitterkonstanten des entspannten Kristallsystems, a_S und c_S die verspannten Gitterkonstanten der epitaktischen Schicht und C_{11} und C_{12} sind die elastischen Konstanten. Für kubische Kristallsysteme kann die Poissonzahl wie folgt angegeben werden [131]:

$$\nu = \frac{C_{12}}{C_{12} + C_{11}} = \frac{1}{1 - 2 \frac{\varepsilon_{xx}}{\varepsilon_{zz}}}. \quad (4.3)$$

Anhand dieser Gleichung kann eine Relation zwischen ε_{xx} und ε_{zz} aufgestellt werden:

$$\varepsilon_{xx} = \frac{1}{2} \varepsilon_{zz} \frac{(\nu - 1)}{\nu}. \quad (4.4)$$

In den Untersuchungen der Gitterverspannung [29] wurde ein Poisson-Verhältnis für Kobaltate von $\nu = 0.335$ beobachtet, welches typisch für ionische Festkörper ist. Damit ergibt sich im vorliegenden Fall $\varepsilon_{xx} \approx -\varepsilon_{zz}$. Die vorhandene Restverspannung der Schichten von $\varepsilon_{zz} \approx -0.6\%$ führt zu einer Änderung von T_C um ca. 6% bzw. um ca. 13 K, wodurch die vorliegende T_C -Erniedrigung für dicke Schichten im Vergleich zur polykristallinen Bulk-Probe von 14 K erklärt werden kann.

Da Sauerstoffdefizit und epitaktische Verspannung weitgehend als Ursache für die Reduktion von T_C bezüglich der Schichtdicke im untersuchten Schichtdickenbereich ausgeschlossen werden können, lässt sich schlussfolgern, dass die Veränderung von T_C für dünne Schichten primär von einem Schichtdickeneffekt, dem sogenannten "Finite-Size"-Effekt, hervorgerufen wird.

Abbildung 4.3 zeigt die reduzierte Curie-Temperatur $t_C(d) = [1 - T_C(d)/T_C(\infty)]$ von epitaktischen $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ -Schichten als Funktion der Schichtdicke d [120]. Die relative Genauigkeit der reduzierten Curie-Temperatur hängt sowohl von der Exaktheit von $T_C(d)$ als auch von $T_C(\infty) = T_C(\text{Bulk})$ ab und beträgt $\Delta t_C/t_C \approx \pm(4 - 5)\%$. Trotz der geringen Anzahl an Datenpunkten kann die "Finite-Size"-Skalierung $t_C \propto d^{-\lambda}$ über den gesamten Schichtdickenbereich beobachtet werden. Zum Vergleich sind ebenfalls Daten für epitaktische $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CoO}_3$ - und $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{CoO}_3$ -Schichten dargestellt, um auf das ähnliche Skalierungsverhalten hinzuweisen. Die Geraden in Abbildung 4.3 ergeben die Skalierungsexponenten $\lambda = 1.08 \pm 0.12$, 0.92 ± 0.07 und 0.87 ± 0.12 für Ca, Ba und Sr. Ein Übergang vom zweidimensionalen zum dreidimensionalen Heisenberg-Verhalten (oder auch "Mean-Field"-Verhalten), also ein Wechsel von $\lambda = 1$ zu $\lambda \approx 1.4$ (oder 2), konnte nicht beobachtet werden. Die rechte Seite von Abbildung 4.3 zeigt die reduzierte Übergangsbreite $\delta = \Delta T_C/T_C(\infty)$ als Funktion der Schichtdicke in Monolagen. Hierbei ist ΔT_C die Übergangsbreite bestimmt aus der Halbwertsbreite (FWHM) von dM/dT . Ursache für die

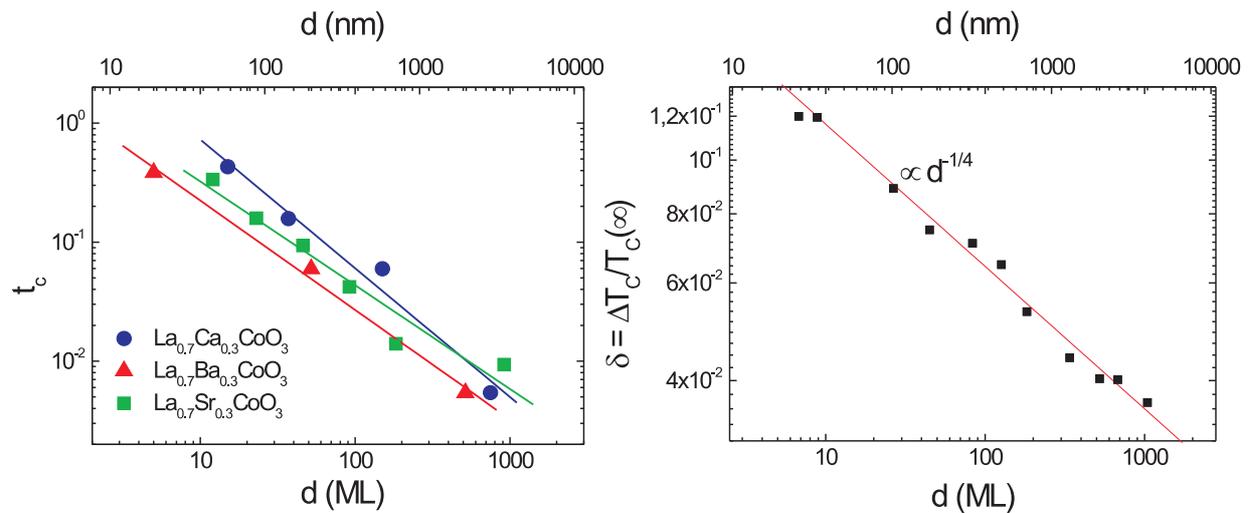


Abbildung 4.3: Links: Reduzierte Curie-Temperatur $t_C(d)$ von epitaktischen $\text{La}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{CoO}_3$ -Schichten ($A = \text{Ca}, \text{Ba}$ oder Sr) als Funktion der Filmdicke d in Monolagen ($1 \text{ ML} = 3.83 \text{ \AA}$) [120]. Die Geraden sind Fits an die jeweiligen Daten, durch welche der Skalierungsexponent λ und der zugehörige mittlere Fehler bestimmt wurden ($\lambda = 1.08 \pm 0.12$, 0.92 ± 0.07 und 0.87 ± 0.12 für $A = \text{Ca}, \text{Ba}$ und Sr). Rechts ist das Skalengesetz der reduzierten Übergangsbreite von epitaktischen $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ -Schichten als Funktion der Schichtdicke in Monolagen dargestellt. Die Übergangsbreite ΔT_C wurde durch die Halbwertsbreite des Ableitungspeaks festgelegt.

ansteigende Verbreiterung mit abnehmender Schichtdicke könnten Inhomogenitäten sein. Dies kann jedoch weitgehend ausgeschlossen werden, da die untersuchten Schichten alle unter den gleichen Bedingungen hergestellt wurden, wodurch chemische Inhomogenitäten nicht zu erwarten sind. Eine weitere Möglichkeit, die zu einer Verbreiterung von T_C von $\Delta T_C \approx 10 \text{ K} - 20 \text{ K}$ bzw. $5\% - 10\%$ führen könnte, wären Verspannungen. Diese Verspannungen müssten hierfür $\Delta \varepsilon_{xx} \approx 0.5\% - 1\%$ betragen. Im vorliegenden Fall belaufen sich diese jedoch auf lediglich $\Delta \varepsilon_{xx} = 0.2\%$ und können somit als Ursache ausgeschlossen werden. Das in Abbildung 4.3 dargestellte Verhalten skaliert mit der Schichtdicke $\delta(d) \propto d^{-\Theta}$, wie es von Fisher et al. [21] prognostiziert wurde (siehe auch Kapitel 2.6), mit $\Theta = 1/4$. Diese Skalierung deutet stark darauf hin, dass "Finite-Size"-Effekte für die beobachtete Verbreiterung verantwortlich sind¹.

Die Exponenten λ sind im untersuchten Schichtdickenbereich vergleichbar mit denen des zweidimensionalen Ising-Modells, $\lambda = 1$, oder denen des dreidimensionalen Ising-Spingsglas-Modells², bei dem ein Exponent $\lambda \approx 0.8$ beobachtet wird [132–134]. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit liefert die "Finite-Size"-Skalierungstheorie [21, 22, 30]. Sie sagt für das Mean-Field-Verhalten ebenfalls einen Wert $\lambda = 1$ vorher [21, 31] (siehe auch Kapitel 2.6).

¹Das im Vergleich zu $\lambda = 1$ kleinere Θ ($1/4$) ist auf eine unterschiedliche Bestimmung von ΔT_C zurückzuführen. Hier wurde ΔT_C aus der Halbwertsbreite von dM/dT bestimmt.

²Abbildung 1.1 zeigt, dass für Dotierungen $x < 0.18$ ein Spinglas-Verhalten beobachtet wird, daher wurde diese Möglichkeit in Betracht gezogen.

Ein zweidimensionales Verhalten wird normalerweise nur für ultradünne Filme mit Schichtdicken $d \leq 10$ ML erwartet [135–137]. Darüber hinaus konnte ein großes magnetisches Moment von $\mu \approx 1\mu_B/Co$, eine rechteckförmige Hysteresekurve (siehe Abbildung 3.10) sowie ein relativ scharfer Phasenübergang an T_C für alle untersuchten Filme festgestellt werden. All diese Beobachtungen sind klare Indizien für ferromagnetische Ordnung und nicht für ein Spinglas-Verhalten. Neutronendiffraktionsexperimente von Caciuffo et al. [14] haben gezeigt, dass für Strontiumdotierungen von $x = 0.1$ bis $x = 0.5$ langreichweitiger Ferromagnetismus existiert. Es gibt auch experimentelle Ergebnisse, die ein inhomogenes magnetisches Verhalten von LSCO zeigen [138]: Ferromagnetismus, Spinglas-ähnliches-Verhalten und "low spin"-Zustände können sowohl auf der isolierenden als auch auf der metallischen Seite des Metall-Isolator-Übergangs existieren. Die Frage wird immer noch diskutiert, ob diese Bereiche oder Cluster von Inhomogenitäten in der Zusammensetzung oder durch intrinsische elektrische Phasen-Separationen hervorgerufen werden.

Zur Erklärung der beobachteten Werte von λ wurden die Transporteigenschaften der LSCO-Schichten bezüglich Temperatur, Schichtdicke und Magnetfeld an einem Quantum Design PPMS³ Messsystem genauer untersucht. Abbildung 4.4 zeigt die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes für epitaktische $La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_3$ -Schichten mit $d = 2.6$ nm und $d = 10$ nm für verschiedene während des Abkühlens angelegte Magnetfelder $H = 0, 40, 80$ und 140 kOe. Da halbleitende oder isolierende Oxide oftmals eine defektinduzierte Hopping-Leitfähigkeit besitzen [139], ist der spezifische Widerstand ρ logarithmisch als Funktion von $T^{-1/4}$ aufgetragen. Für den Film mit $d = 2.6$ nm ist der logarithmische Widerstand $\log \rho$ unterhalb $T = 100$ K für $H = 0$ proportional zu $T^{-1/4}$. Dieses Verhalten zeigt "variable-range hopping"-Leitfähigkeit und damit Lokalisierungseffekte innerhalb der elektronischen Phase an.

Die Magnetfeldabhängigkeit des Widerstandes kann durch ein spinabhängiges "Hopping-Modell" von Wagner et al. beschrieben werden [140]. In diesem Modell hängen die Hüpfprozesse von der Orientierung der Spinzustände der Elektronen im Anfangs- und Endzustand ab. Dieses Verhalten führt zu einem stark ausgeprägten negativen Magnetwiderstand $MR = -[\rho(B) - \rho(B = 0)]/\rho(B = 0)$ bei tiefen Temperaturen⁴. Im spinabhängigen "Hopping-Modell" ist der Magnetwiderstand MR proportional zur Brillouinfunktion B_J (2.6) im ferromagnetischen und proportional zu B_J^2 im paramagnetischen Zustand. Dies wird in Abbildung 4.5 deutlich, in der MR als Funktion des Magnetfeldes B oberhalb (a) und unterhalb (b) der Curie-Temperatur dargestellt ist. Aufgrund der Perkolation des Stroms, d. h. hochresistive Strompfade innerhalb der Probe, bei denen eine starke Spinstreuung den Ladungsträgertransfer behindert, werden durch gutleitende, metallische Pfade kurzgeschlossen, welche aufgrund paralleler Spinstellung einen guten Ladungsträgertransfer ermöglichen, ist die Magnetfeldabhängigkeit des Widerstandes für dicke Proben ($d \geq 10$ nm) nur sehr schwach und in Abbildung 4.4 kaum sichtbar.

Die Messungen des Magnetwiderstands führen zur Schlussfolgerung, dass Ladungsträger-

³Physical Properties Measurement System

⁴Für $d = 2.6$ nm konnte z. B. ein Magnetwiderstand von $MR \approx 80\%$ bei $T = 5$ K beobachtet werden.

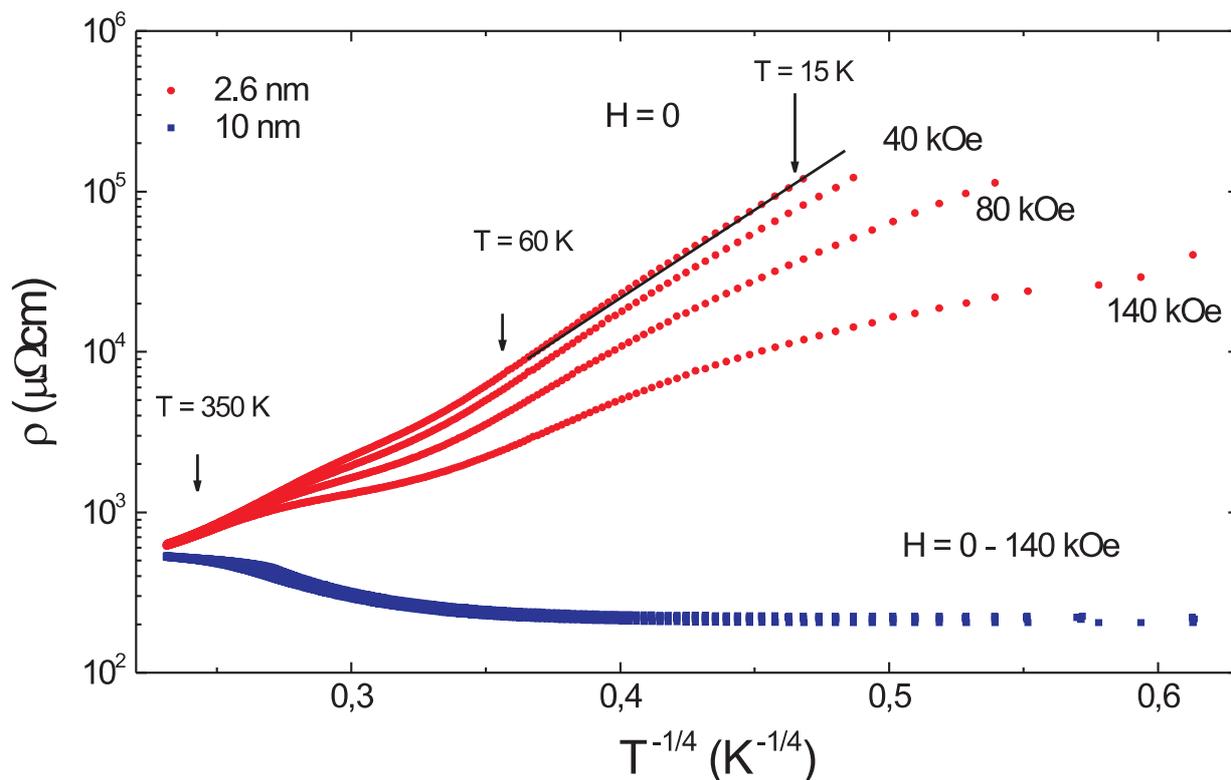


Abbildung 4.4: Logarithmische Auftragung des Widerstandes ρ als Funktion von $T^{-1/4}$ für epitaktische $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ Schichten mit $d = 2.6$ nm und $d = 10$ nm. Die Messungen an den im Feld abgekühlten Proben wurden für Magnetfelder von $H = 0, 40, 80$ und 140 kOe parallel zur Filmebene durchgeführt.

lokalisierung und magnetische Fehlordnung in den $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ -Proben vorhanden sind. Man kann annehmen, dass dies durch Cluster mit isovalentem Co, z. B. nur Co^{3+} oder Co^{4+} , in einer Matrix mit gemischter Valenz verursacht werden, das wiederum auch zu Inhomogenitäten in der magnetischen Phase führt. Da der Superaustausch die dominante Wechselwirkung zwischen isovalenten Co-Ionen ist, wird eine erhöhte Spinfehlordnung aufgrund der antiparallelen Spinkopplung und Elektronenlokalisierung erwartet. Die Frustration zwischen antiferromagnetischem Superaustausch unter isovalenten Co-Ionen und ferromagnetischem Doppelaustausch zwischen Co^{3+} und Co^{4+} führt zu einer Spinglas-Bildung für niedrige Sr-Dotierungen ($x \leq 0.18$) [16]. Bei höheren Dotierungen ($x > 0.2$), wie im vorliegenden Fall $x = 0.3$, wird von Wu et al. [16] außerdem unkonventioneller Ferromagnetismus mit einer hohen Curie-Temperatur (bis zu 250 K) beobachtet, was durch das Zusammenwachsen kurzreichweitiger ferromagnetischer Cluster interpretiert wird.

Eine inhomogene magnetische Phase könnte daher eine mögliche Ursache für den beobachteten "Finite-Size"-Effekt (effektiver Exponent $\lambda \approx 1$) sein, da die Koexistenz getrennter ferromagnetischer und antiferromagnetischer Bereiche zu einem clusterähnlichen oder "Glas"-artigen Verhalten der magnetischen Eigenschaften führen kann.

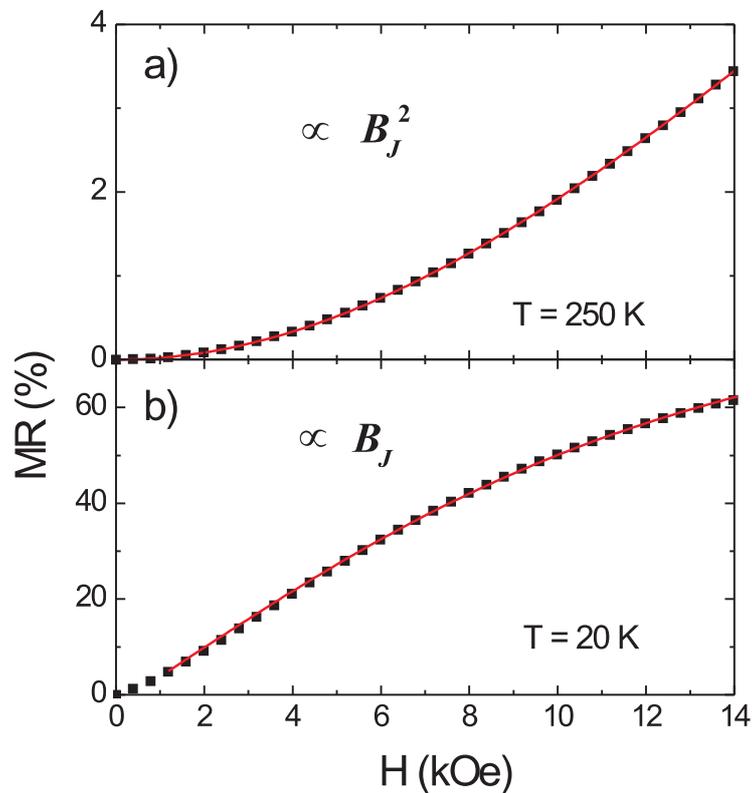


Abbildung 4.5: Negativer Magnetwiderstand $MR = -[\rho(B) - \rho(B = 0)]/\rho(B = 0)$ eines epitaktischen $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ -Films mit $d = 2.6$ nm als Funktion des Magnetfeldes H (parallel zur Probenoberfläche), oberhalb (a) und unterhalb (b) der Curie-Temperatur T_C . Die durchgängigen Linien sind gefittete Kurven zu den Messdaten und zeigen ein Verhalten von MR proportional zu B_J^2 (a) und zu B_J (b).

4.2 Neutronen-Reflexionsmessungen

Um die Möglichkeit einer Clusterbildung nachzuweisen, wurden Neutronenreflexionsmessungen mit spinpolarisierten Neutronen an epitaktischen LSCO-Dünnschichten durchgeführt. Die notwendigen vier Messungen der Streuquerschnitte für Reflexion und diffuse Streuung wurden an (5×5) mm² großen epitaktischen $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ -Schichten mit einer Schichtdicke $d = 200$ nm bei einer Temperatur $T = 20$ K und einem externen Magnetfeld von $H = 200$ Oe durchgeführt. Abbildung 4.6 zeigt diese auf der linken Seite jeweils zu den zugehörigen Analysator-/Polarisatorstellungen ($++$, $+-$, $-+$, $--$) für den FC- (a) und für den ZFC-Fall (b). Aufgetragen ist die Intensität des Signals in Abhängigkeit von Einfallswinkel (α_i) und Ausfallswinkel (α_f). Aufgrund des schwachen Signals wurden die Intensitäten logarithmisch skaliert. Die im $+45^\circ$ -Winkel zu den Koordinatenachsen eingezeichnete Linie entspricht dem Fall der Totalreflexion, $\alpha_i = \alpha_f$. Dieser Linie der totalen Reflexion, deren Intensität oberhalb des Grenzwinkels für Totalreflexion sehr rasch abnimmt ($\alpha_i \approx \alpha_f \approx 6^\circ$), gilt besonderes Interesse. Die Intensität dieser Geraden wurde daher auf der rechten Sei-

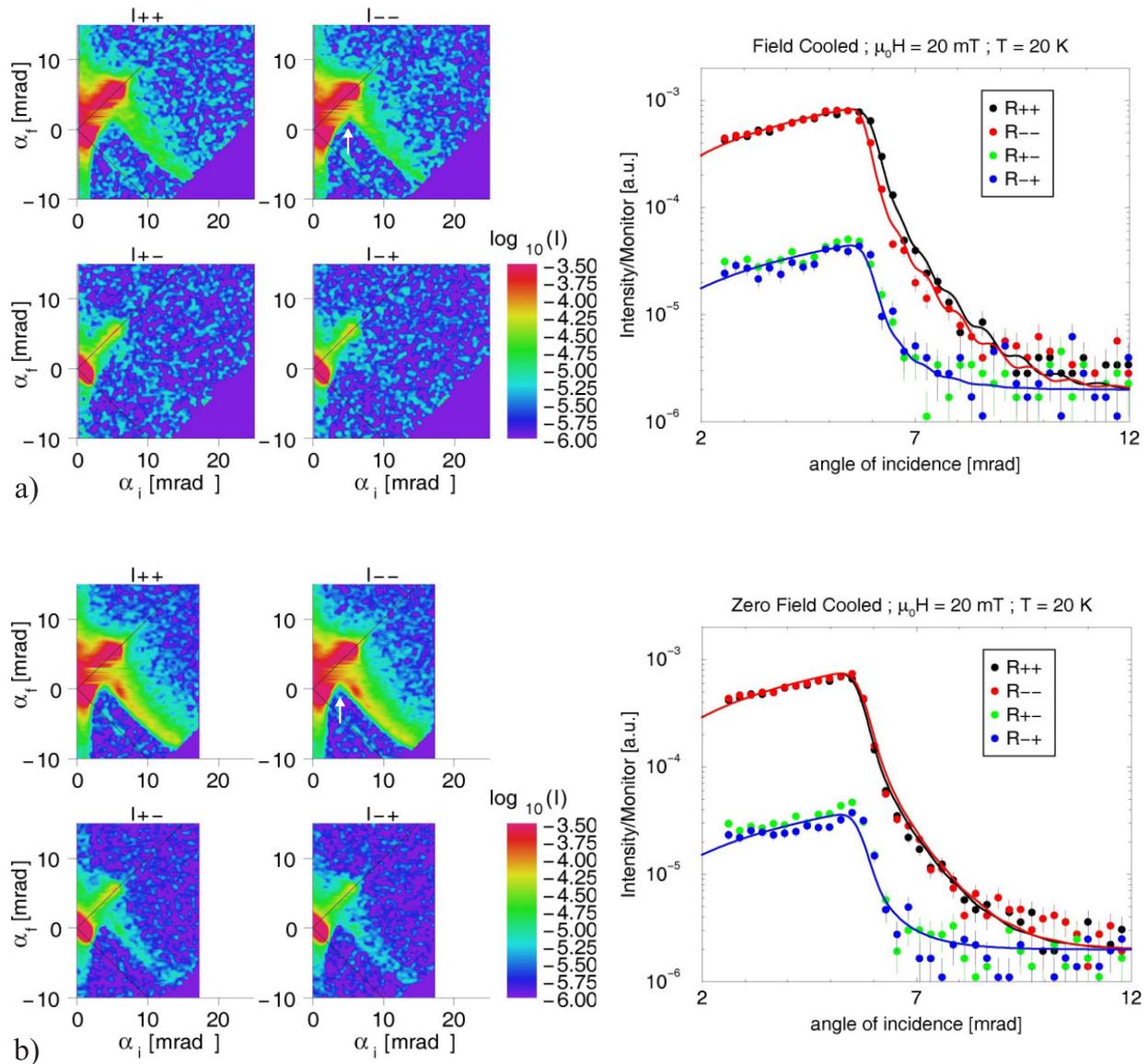


Abbildung 4.6: Neutronen-Reflexionsmessungen mit spinpolarisierten Neutronen an $(5 \times 5) \text{ mm}^2$ großen epitaktischen $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ -Schichten mit einer Schichtdicke $d = 200 \text{ nm}$. Auf der linken Seite zeigen die jeweils vier $\alpha_i - \alpha_f$ -Darstellungen die Verteilung der elastischen und diffusen Streuung: I_{++} , I_{+-} , I_{-+} , I_{--} entsprechen den Streuquerschnitten $(\frac{d\sigma}{d\Omega})_{++}$, $(\frac{d\sigma}{d\Omega})_{+-}$, $(\frac{d\sigma}{d\Omega})_{-+}$, $(\frac{d\sigma}{d\Omega})_{--}$. Der weiße Pfeil in der I_{--} -Darstellung markiert ein "Abknicken" des Signals aufgrund einer sich im Strahlengang befindenden Blende. Auf der rechten Seite sind die Reflexionskurven der vier verschiedenen Polarisationsrichtungen dargestellt (R_{++} , R_{--} , R_{+-} , R_{-+}). Die durchgängigen Linien entsprechen den Simulationen anhand des Parratt-Formalismus. Die obere Reihe a) zeigt eine FC-Messung bei $H = 200 \text{ Oe}$ und $T = 20 \text{ K}$ und die untere b) eine ZFC-Messung bei $H = 200 \text{ Oe}$ und $T = 20 \text{ K}$.

te von Abbildung 4.6 dargestellt. Sie liefert Informationen über das magnetische Moment und die magnetische Rauigkeit, die sowohl an der Schichtoberfläche als auch am Übergang zum Substrat auftreten kann. Das zweite Augenmerk gilt der diffusen Streuung außerhalb des Bereichs des elastischen Strahls. Die diffuse Streuung gibt Auskunft über die laterale Struktur der Grenzfläche, also Hinweise auf Clustergrößen bzw. Korrelationslängen innerhalb der Schichtebene. In diesem Fall spricht man von magnetisch rauen Flächen, d. h. es liegt keine homogene Magnetisierung innerhalb der Schicht vor. Zur Beschreibung dieser rauen Grenzflächen gibt es die Höhendifferenzfunktion [117, 141]:

$$g(r) = \langle [h(r) - h(0)]^2 \rangle \quad (4.5)$$

mit h der lateral variierenden "Höhe" der Rauigkeit und $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ (siehe hierzu auch Abbildung 3.16). Des Weiteren gibt es die Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion

$$C(r) = \langle h(r) h(0) \rangle. \quad (4.6)$$

Diese beiden Funktionen sind über

$$g(r) = 2\sigma^2 - 2C(r) \quad (4.7)$$

miteinander verbunden. Die mittlere quadratische Abweichung von der nominalen Lage der glatten Oberfläche wird durch die Grenzflächenrauigkeit σ beschrieben. Ein häufiger Ansatz für die Lösung von C ist:

$$C(r) = \sigma^2 \exp^{-(r/\xi)^{2H}}. \quad (4.8)$$

Dabei ist ξ die laterale Korrelationslänge und H der sogenannte Hurst-Parameter, ein Maß für die Steilheit des Anfangsanstiegs von $g(r)$. Für $H \ll 1$ ist die Oberfläche "zerklüftet", während sie für $H \rightarrow 1$ "glatter" ist.

Nach Sinha et al. [142] kann die diffuse Streuung (in kinematischer Näherung, d. h. entfernt vom kritischen Winkel) vereinfacht beschrieben werden durch:

$$I_{\text{diffus}} = (\Delta\rho)^2 \exp^{-Q_z^2 \sigma^2} \int C(r_{\parallel}) \exp^{iQ_{\parallel} r_{\parallel}} dr_{\parallel}. \quad (4.9)$$

In diesem Grenzfall entspricht die diffuse Streuung der Fouriertransformation der Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion $C(r_{\parallel})$. Aus der Messung der diffusen Streuung lassen sich somit die Korrelationslängen $C(r_{\parallel})$ bestimmen, d. h. für obige Form von $C(r_{\parallel})$ die Korrelationslänge ξ und der Hurst-Parameter H .

Weder in den "Non-Spin-Flip"- ($++$, $--$) noch in den "Spin-Flip"-Kanälen ($+-$, $-+$) konnte ein diffuses Streusignal detektiert werden. Das könnte eine der folgenden Ursachen haben:

1. es existieren keine magnetischen Korrelationen,

2. die Korrelationen existieren, jedoch auf einer Längenskala, die größer ist als die Projektion der Korrelationslänge des Neutronenstrahls auf der Probenoberfläche, die durch die Weite δQ_x gegeben ist und in unserem Experiment $l_x = 2\pi/\delta Q_x = 20 \mu\text{m}$ beträgt, oder
3. es existieren Korrelationen auf einer Längenskala $< 0.2 \mu\text{m}$, wofür das Signal der diffusen Streuung viel zu schwach wäre, um sich vom Untergrundrauschen abzuheben.

Welche der oben genannten Möglichkeiten tatsächlich zutrifft, konnte im Rahmen dieses Experiments nicht vollständig geklärt werden. So ist für die Zukunft unter anderem eine Überprüfung der dritten Hypothese anhand von Kleinwinkelstreuungsmessungen (GISANS : grazing incidence small angle neutron scattering) geplant [143].

Um die Reflexionsspektren in Abbildung 4.6 (rechts) interpretieren und simulieren zu können, bedient man sich eines auf Parratt [144] zurückgehenden, iterativen Formalismus, der speziell für Neutronenstreuung erweitert wurde [145–148]. Die Herleitung dieses Formalismus erfolgt analog zu derjenigen der Fresnel'schen Formeln⁵. Anhand des Parratt-Formalismus kann die Reflektivität und die Transmission einer glatten Grenzfläche beschrieben werden. Dabei wird die Reflektivität für jede Grenzfläche mit dem jeweiligen Brechungsindex und ihrer Rauigkeit σ berechnet.

Die Reflexionsmessungen an der im Nullfeld abgekühlten Probe zeigen keine Aufspaltung der $R++$ und $R--$ Reflexionen. Dies bedeutet, dass keine Netto-Magnetisierung parallel zum Feld vorhanden ist. Im Fall einer magnetischen Ausrichtung parallel zum externen Feld und zur Schicht, in dem $B_{\parallel} = B$ und $B_z = B_{\perp} = 0$ gilt (siehe Kapitel 3.2.4), tritt nur "Non-Spin-Flip"-Streuung auf. Dagegen erhält der Brechungsindex des Materials einen magnetischen Beitrag, welcher von der Richtung des Dipolmoments des Neutrons relativ zur magnetischen Induktion abhängt. Je nach Spin-Richtung wird ein magnetischer Beitrag entweder addiert oder subtrahiert. Messungen an den im Feld $H = 200 \text{ Oe}$ abgekühlten Proben zeigen eine deutliche Aufspaltung der $R++$ und $R--$ Reflexionen, diese Aufspaltung deutet auf eine nicht verschwindende Komponente der Magnetisierung parallel zum Feld hin. Die Daten konnten mit dem Parratt-Verfahren unter Berücksichtigung nuklearer und magnetischer Streulängendichten von $5.2 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ bzw. $(0.27 \pm 0.03) \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ gefittet werden [149].

Die Simulation der Reflexionsdaten anhand des Parratt-Formalismus führte zu einer Abschätzung des magnetischen Moments der Proben von $(0.82 \pm 0.15) \mu_B/\text{Co-Atom}$ aufgrund der vorliegenden Aufspaltung der $R++$ und $R--$ Reflexionen der FC-Daten. Das durch SQUID-Messungen ermittelte Sättigungsmoment $\mu = (0.98 \pm 0.10) \mu_B/\text{Co-Atom}$ konnte somit durch diese Neutronenreflexionsmessungen mit spinpolarisierten Neutronen unter Berücksichtigung der statistischen Fehlerbereiche bestätigt werden.

Eine reale Grenzfläche weist in der Regel immer eine gewisse Rauigkeit auf atomarem Niveau auf. Daher mussten die Simulationen der Reflexionsspektren an die magnetische

⁵Die Fresnelsche Formeln sind aus der elastischen Lichttheorie hergeleitete Formeln, die die Reflexion und Polarisation von Licht an Grenzflächen beschreiben.

Rauigkeit des Films angepasst werden. Rauigkeiten spiegeln sich in den Intensitätskurven (Abbildung 4.6 rechts) in einer Dämpfung der Oszillationen und einer schnellen Abnahme der Intensität wider. Sie treten zum einen zwischen Schicht und Substrat bzw. an der Schichtoberfläche auf [117]. Resultierend aus diesen Simulationsanpassungen kann zusätzlich eine Aussage über die in den Proben vorliegende magnetische Rauigkeit gemacht werden. Diese sogenannte magnetische Rauigkeit erstreckt sich auf eine Schichtdicke von 60 Å. Diese Größenordnung deutet auf ein primäres Auftreten magnetischer Rauigkeiten an der Schichtoberfläche hin, denn die Rauigkeit zwischen Schicht und Substrat ist durch die hohe Oberflächengüte der Substrate meist auf Werte von wenigen Nanometern beschränkt.

Letztendlich konnte durch dieses Experiment gezeigt werden, dass aufgrund fehlender diffuser Streuung entweder keine Clusterbildung vorhanden ist oder dass sich die Cluster auf Größen beschränken ($\xi \lesssim 200$ nm), die durch das HADAS-Experiment nicht charakterisiert werden können. Daher bleibt immer noch offen, ob der beobachtete Verschiebungsexponent $\lambda = 1$ durch ein Spinglas-Verhalten bewirkt wird oder auf ein Mean-Field-Verhalten zurückgeführt werden kann. Eine genauere Analyse des kritischen Verhaltens sollte jedoch mehr Aufschluss über die genauen kritischen Exponenten geben.

4.3 Kritisches Verhalten

Bei einem Phasenübergang zweiter Ordnung zeigen die spontane Magnetisierung ($M_S = M(H = 0)$) und die magnetische Suszeptibilität ($\chi = \partial M / \partial H|_{H=0}$) nahe der kritischen Temperatur T_C eine Potenz-Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur $t = (T - T_C) / T_C$. Für $T = T_C$ zeigt die Magnetisierung ebenfalls eine Potenz-Abhängigkeit vom externen Magnetfeld H (vergl. Tabelle 2.1).

Die Werte der kritischen Exponenten β und γ liefern Informationen über die Art des kritischen Verhaltens in den vorliegenden Materialien.

Abbildung 4.7 zeigt die $M(H)$ -Isothermen für den Fall eines LSCO-Einkristalls. Aus diesen Messungen werden, wie schon in Kapitel 3.4.1 erwähnt, sowohl die spontane Magnetisierung $M_S(T, H = 0)$ als auch die Suszeptibilität $\chi(T, H = 0)$ gewonnen.

Um die Möglichkeit eines Phasenübergangs erster Ordnung ausschließen zu können, wurde das Kriterium von Banerjee [150] herangezogen. Banerjee erkannte Gemeinsamkeiten zwischen den Landau-Lifshitz- [151, 152] und den Bean-Rodbell-Näherungen [153], um ein einfaches Kriterium zur Unterscheidung magnetischer Übergänge erster und zweiter Ordnung aufzustellen. Das Kriterium besteht in der Analyse der Steigungen der magnetischen Isothermen, wenn diese als H/M gegen M^2 aufgetragen werden. Diese Auftragung ist im Inset von Abbildung 4.7 gezeigt. Die Steigung der Isothermen ist positiv, das entspricht nach Banerjees Kriterium einem Phasenübergang zweiter Ordnung für den ferro-paramagnetischen Phasenübergang. Dieses Verhalten wird allgemein für Kobaltate beobachtet.

Um die Curie-Temperatur und die kritischen Exponenten β und γ bestimmen zu können, wurde die Methode der modifizierten Arrott-Darstellung (Kapitel 3.4.1) für ein Temperatu-

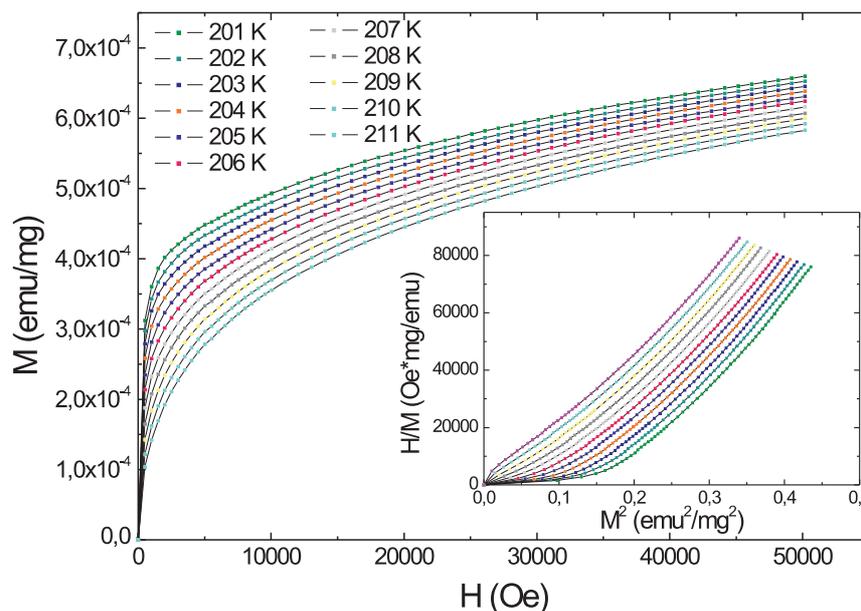


Abbildung 4.7: Magnetisierung über Magnetfeld für verschiedene Temperaturen am Beispiel eines LSCO-Einkristalls mit $T_C = 206.6$ K. Das Inset zeigt die Arrott-Darstellung H/M vs. M^2 zur Bestimmung des Banerjee-Kriterium für Phasenübergänge.

rintervall $|t| < 0.03$ genutzt. Zur möglichst genauen Ermittlung der kritischen Exponenten wurde das in Kapitel 3.4.1 entwickelte und dargestellte Verfahren angewandt. Hierfür wurde die spontane Magnetisierung als Funktion der Temperatur, $M_S(T)$, aus den Schnittpunkten der einzelnen Fitgeraden mit der $M^{1/\beta}$ -Achse bestimmt, während sich die inverse Suszeptibilität, $\chi^{-1}(T)$, aus den Schnittpunkten der Geraden mit der $(H/M)^{1/\gamma}$ -Achse ergibt. Diese Daten wurden zur Überprüfung der kritischen Exponenten und exakteren Bestimmung von T_C zum einen der Kouvel-Fisher-Methode unterzogen und zum anderen durch die zugehörigen Gleichungen 3.14-3.15 angefitet⁶. Unterscheiden sich die durch diese drei Versionen bestimmten kritischen Exponenten zu stark voneinander, werden die Arrott-Plots nochmals einer genaueren iterativen Analyse, wie in Abbildung 3.25 dargestellt, unterzogen. Abweichungen der Werte können bei sehr stark verrauschten magnetischen Messungen bzw. bei Proben mit einem sehr schwachen magnetischen Signal vorkommen. Der Exponent δ wurde durch die Widom-Relation (2.18) $\delta = 1 + \gamma/\beta$ bestimmt.

Im Folgenden wird anhand der Daten des $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_3$ -Einkristalls (LSCO25) die Bestimmung der kritischen Exponenten β , γ und δ dargestellt.

Mit einem ermittelten Startwert für die Curie-Temperatur von $T_C = 208$ K, z. B. anhand von dM/dT (siehe hierzu Kapitel 3.4), können die kritischen Exponenten im Arrott-Verfahren ermittelt werden. Abbildung 4.8a zeigt die Arrott-Darstellung mit den durch die Matlabroutine ermittelten kritischen Exponenten $\beta = 0.43 \pm 0.01$ und $\gamma = 1.36 \pm 0.02$

⁶Zur genauen Vorgehensweise während der Auswertung sei an dieser Stelle nochmals auf das Flussdiagramm Abbildung 3.25 verwiesen.

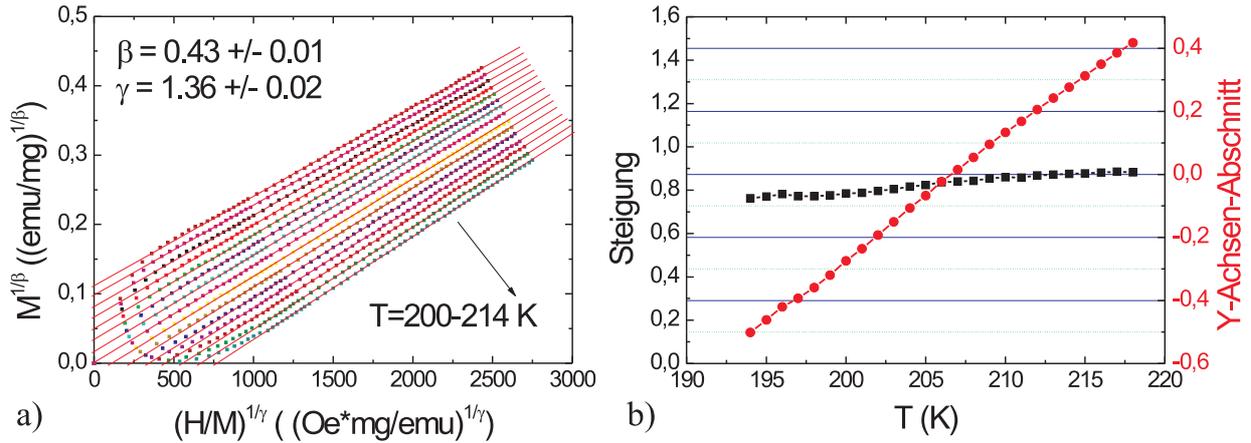


Abbildung 4.8: Modifizierte Arrott-Darstellung und b) die Darstellung der Linearität der Y-Achsen-Abschnitte und der Steigung der zugehörigen Fits (rechts) für einen $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_3$ -Einkristall. Für die kritischen Exponenten ergibt sich: $\beta = 0.43 \pm 0.01$ und $\gamma = 1.36 \pm 0.02$.

für einen Temperaturbereich um T_C von $\pm 8 \text{ K}$. Die ermittelten Werte für β und γ deuten auf ein dreidimensionales Heisenberg-Verhalten hin (siehe Tabelle 2.3). Als Konvergenzkriterium für die modifizierte Arrott-Darstellung zur Ermittlung von β und γ wird die Parallelität der einzelnen in Abbildung 4.8a dargestellten Kurven betrachtet, weshalb man die Steigung der einzelnen Geraden als Funktion der Temperatur aufträgt. Aufgrund der geforderten Parallelität der Geraden sollte die Steigung über den betrachteten Temperaturbereich möglichst konstant sein. Abbildung 4.8b zeigt die Steigung m als Funktion der Temperatur für das ermittelte Wertepaar $\beta = 0.43 \pm 0.01$ und $\gamma = 1.36 \pm 0.02$. Die Abweichung $\Delta m/m$ beträgt über den Temperaturbereich von $T = T_C \pm 8 \text{ K}$ ca. 5%. Dieser Wert kann als gering angesehen werden.

Abbildung 4.8b zeigt ebenfalls die extrapolierten Werte für $M^{1/\beta}(H = 0)$ als Funktion der Temperatur. Aus dem Schnittpunkt einer Geraden durch diese Werte mit dem Ursprung ergibt sich für die Curie-Temperatur $T_C = 206.5 \text{ K}$.

Zur Verifizierung der kritischen Exponenten wird in einem nächsten Schritt die Kouvel-Fisher-Methode (Kapitel 3.4.2) angewandt. Dafür werden die aus den magnetischen Isothermen gewonnenen Werte der spontanen Magnetisierung und der inversen Suszeptibilität herangezogen.

Trägt man die aus Abbildung 4.8a ermittelten Werte der spontanen Magnetisierung $M_S((\frac{H}{M})^{1/\gamma} \rightarrow 0)$ und der inversen Suszeptibilität $\chi^{-1} = \frac{H}{M}(M^{1/\beta} \rightarrow 0)$ als Funktion der Temperatur auf (Abbildung 4.9), können die für die Kouvel-Fisher-Methode wichtigen Ableitungen dM_S/dT und $d\chi^{-1}/dT$ gebildet werden.

Abbildung 4.9 zeigt in den beiden Insets den Kurvenverlauf für $(M^{-1}dM/dT)^{-1}$ (links) und $(\chi d\chi^{-1}/dT)^{-1}$ (rechts) als Funktion der Temperatur T . In mittelbarer Umgebung von T_C , einem Temperaturbereich $T_C - 8 \text{ K} \leq T \leq T_C + 8 \text{ K}$, beobachtet man einen sehr guten

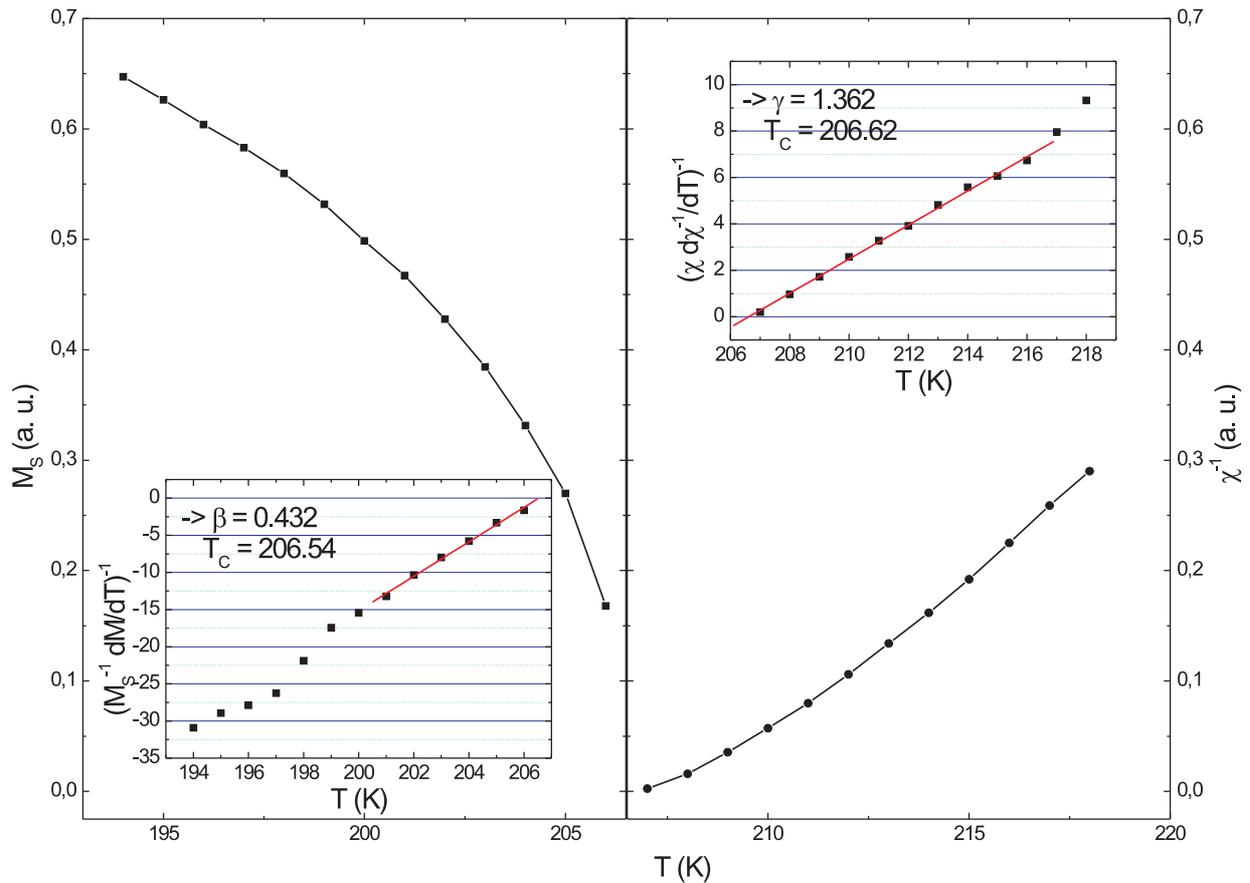


Abbildung 4.9: M_S über T (links) und χ^{-1} über T (rechts) mit den aus den Arrott-Plots (Abbildung 4.8) gewonnenen Schnittpunkten mit der vertikalen (Y-)Achse ($(H/M)^{1/\gamma} = 0$) bzw. der horizontalen (X-)Achse ($M^{1/\beta} = 0$) für einen $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_3$ -Einkristall. Die Insets zeigen die Kouvel-Fisher-Darstellung der Daten, links für $T < T_C$: $(M_S^{-1} dM_S/dT)^{-1}$ über T , und rechts für $T > T_C$: $(\chi d\chi^{-1}/dT)^{-1}$ über T . Innerhalb des kritischen Temperaturbereichs ist eine lineare Anpassung der Daten möglich (rote Linien). Anhand dieser Geraden lassen sich die kritischen Exponenten β bzw. γ und T_C bestimmen.

linearen Verlauf der Kurven, wie man es für den kritischen Temperaturbereich erwartet. Als kritischer Temperaturbereich, der Bereich innerhalb dessen man sich befinden muss um kritische Fluktuationen beobachten zu können, kann der Bereich zwischen $215 \text{ K} \geq T \geq 199 \text{ K}$ angesehen werden. Dieser Bereich entspricht einem Intervall von $|t| = 0.039$, welches vergleichbar mit dem gewählten Intervall aus dem Arrott-Verfahren ($|t| = 0.03$) ist. Die so ermittelten Werte für β und γ sind innerhalb des Fehlerbereichs in sehr guter Übereinstimmung mit den zuvor ermittelten Werten aus dem Arrott-Verfahren.

Aus dem in Abbildung 4.9 gezeigten Kurvenverlauf der Kouvel-Fisher-Darstellung ergibt sich weiterhin für $(M_S^{-1} dM_S/dT)^{-1} = 0$ bzw. $(\chi d\chi^{-1}/dT)^{-1} = 0$ ein "verfeinertes" T_C von 206.54 K bzw. 206.62 K . Dieser genauere Wert von T_C kann z. B. als neuer T_C -Startwert

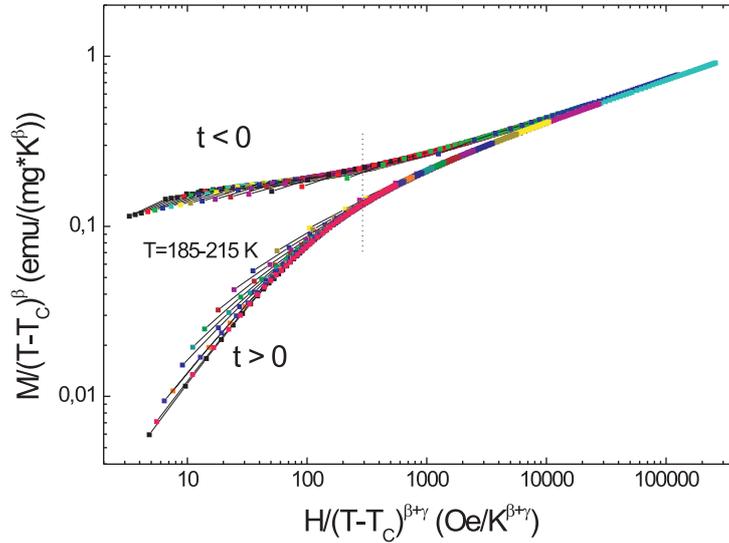


Abbildung 4.10: Scaling-Plot-Darstellung für einen $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_3$ -Einkristall mit den kritischen Exponenten $\beta = 0.43$ und $\gamma = 1.36$. Die verwendeten Isothermen im Bereich von 185 K bis 215 K sind durch verschiedene Farben gekennzeichnet. Der kritische Bereich ergibt sich für $(H/t)^{\beta+\gamma} > 300$.

für einen weiteren Iterationsschritt des Arrott-Verfahrens benutzt werden.

Sollten die durch die Kouvel-Fisher-Methode erhaltenen Werte der kritischen Exponenten β und γ von denen aus dem Arrott-Plot-Verfahren abweichen, so können diese als erneute und nun genauere Startwerte für β und γ herangezogen werden. Diese Vorgehensweise lässt sich iterativ bis zur Konvergenz der kritischen Exponenten zu festen Endwerten hin fortführen.

Als weiterer Test besagt die Skalierungshypothese aus Kapitel 3.4.3, dass $M(t, H)$ ein universelles Funktional von $(H/t)^{\beta+\gamma}$ ist:

$$M(t, H)/t^\beta = f_\pm [H/t^{(\beta+\gamma)}], \quad (4.10)$$

mit f_+ für $t > 0$ und f_- für $t < 0$. Durch die Darstellung von M/t^β über $H/t^{(\beta+\gamma)}$ sollten daher alle Datenpunkte der isothermen Magnetisierungen unterhalb T_C und oberhalb T_C auf einen Kurvenverlauf (f_+ bzw. f_-) mittels β und γ skalierbar sein. Die kritischen Exponenten β und γ müssen folglich so gewählt werden, dass bei einer Darstellung der Magnetisierung als Funktion der Feldstärke in der Form von M/t^β versus $H/t^{(\beta+\gamma)}$ alle Datenpunkte auf zwei Kurvenästen (f_+ für $T > T_C$ und f_- für $T < T_C$) zu liegen kommen. Je besser die Äste von f_+ und f_- skalieren, desto genauer entsprechen die gewählten Parameter β und γ den kritischen Exponenten.

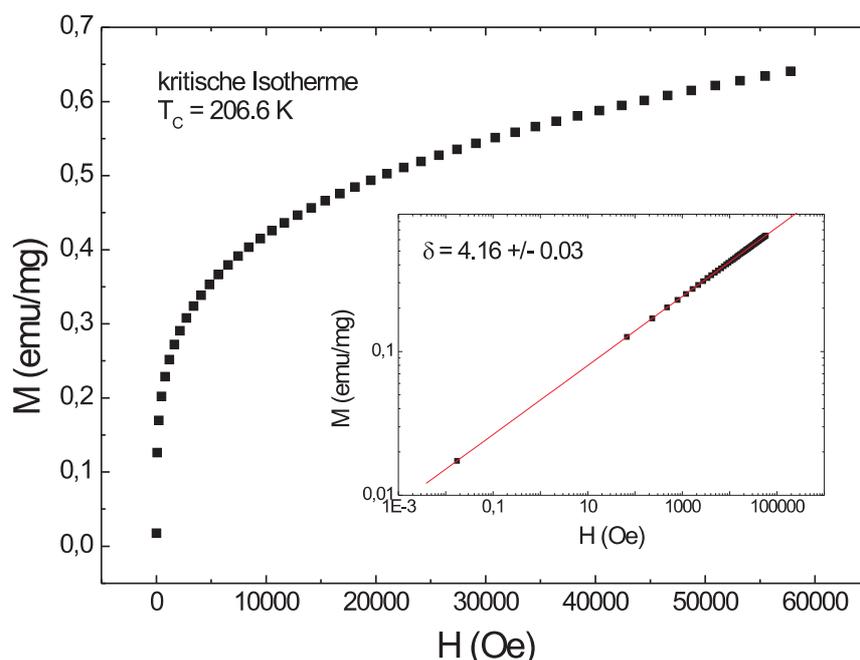


Abbildung 4.11: Kritische Isotherme $M(H)$ (Ursprungsgeraden aus Abbildung 4.8). Das Bild zeigt die kritische Isotherme für $T = 206.6$ K und im Inset die zugehörige doppellogarithmische Darstellung, welche zur Bestimmung von $\delta = 4.16 \pm 0.11$ genutzt wurde.

Abbildung 4.10 zeigt eine doppellogarithmische Darstellung M/t^β als Funktion von $H/t^{(\beta+\gamma)}$ für die optimalen Parameter $\beta = 0.43$ und $\gamma = 1.36$.

Die Magnetisierungsdaten stammen aus den Isothermenmessungen von Abbildung 4.7 an einem LSCO-Einkristall. Die auf diese Weise ermittelten kritischen Exponenten sind in sehr guter Übereinstimmung mit den zuvor ermittelten Werten. Das unterstreicht nochmals deren Genauigkeit und Zuverlässigkeit.

Mit $\beta = 0.43$ und $\gamma = 1.36$ folgt daraus für δ über die Widom-Relation (2.18) ein Wert von 4.16. Entsprechend Gleichung 3.16 kann δ ebenfalls graphisch direkt aus der Steigung der isothermen Magnetisierung bei $T = T_C$ durch die Auftragung von $\ln M$ vs. $\ln H$ ermittelt werden. Abbildung 4.11 zeigt den Verlauf der isothermen Magnetisierung eines LSCO-Einkristalls bei $T = T_C$ (siehe auch Abbildung 4.7). Das Inset zeigt die Isotherme in doppellogarithmischer Auftragung. Die Messdaten zeigen in dieser Darstellung über den gesamten Feldbereich einen sehr guten linearen Verlauf. Die Steigung der Geraden entspricht dem kritischen Exponenten δ und beträgt, wie der zuvor anhand von Gleichung 2.18 ermittelte Wert, $\delta = 4.16$. Zur Ermittlung des experimentellen Fehlers bei der Bestimmung von δ wurde ebenfalls eine Steigungsbestimmung der "Nachbar-Isothermen" von $T = T_C \pm 0.5$ K durchgeführt. Daraus ergibt sich ein relativer Fehler von $\pm 1.5\%$.

Zusammenfassend ergeben sich durch diese Vorgehensweise für den LSCO-Einkristall die kritischen Exponenten $\beta = 0.43 \pm 0.01$, $\gamma = 1.36 \pm 0.02$ und $\delta = 4.16 \pm 0.01$ bei ei-

nem $T_C = 206.6$ K. Im Vergleich zu den Werten der unterschiedlichen Universalitätsklassen (Tabelle 2.3) entsprechen die hier ermittelten am besten denen des dreidimensionalen Heisenberg-Modells. Die kritischen Exponenten sind des Weiteren mit denen von Manganaten vergleichbar, wie z. B. $\beta = 0.37 \pm 0.04$ und $\gamma = 1.22 \pm 0.03$ für einen $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Einkristall [154].

4.4 Einfluss der Kristallinität und Probendimension auf das kritische Verhalten

Durch eine Auswahl unterschiedlicher Proben wurde untersucht, inwieweit Variationen des kritischen Verhaltens aufgrund struktureller und schichtdickenabhängiger Unterschiede auftreten. Die vorliegenden Proben waren ein $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_3$ -Einkristall (LSCO25), polykristallines $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ -Bulkmaterial (LSCO30), eine polykristalline Schicht mit der Schichtdicke $d = 400$ nm (DFL525) und epitaktische Schichten der Dicken $d = 400$ nm, 200 nm und 70 nm (TS114, TS143 und TS144).

In den Abbildungen 4.12 und 4.13 ist neben den jeweils gemessenen isothermen Magnetisierungskurven die zugehörige Arrott-Darstellung für die unterschiedlichen Standard-Modelle (Mean Field, 2D/3D Ising, 3D Heisenberg und 3D-XY) zusammengestellt. Die Isothermen wurden im Phasenübergangsbereich um T_C mit einer Schrittweite von $\Delta T_C = 1$ K gemessen. Betrachtet man die Übersichtsdarstellung, so kann für alle Proben ein zweidimensionales Ising-Verhalten direkt ausgeschlossen werden. Die 2D-Ising Exponenten liegen fernab einer möglichen Linearisierung der Isothermen.

Der LSCO-Einkristall folgt in erster Betrachtung einem der dreidimensionalen Modelle. Dieser Beobachtung folgt auch das polykristalline Bulkmaterial. Das deutet darauf hin, dass das kritische Verhalten nur unwesentlich von der kristallinen Struktur abhängt. Die LSCO-Schichten dagegen zeigen abweichend von den Bulkproben eine eindeutige Verlagerung zum Mean-Field-Verhalten hin. Auch ist die abnehmende Signalstärke mit dünner werdenden Schichten direkt erkennbar. Diese führt zu einer wesentlich schwierigeren Auswertung mit mehreren iterativen Durchgängen (siehe hierzu auch Abbildung 3.25). Die Schichten untereinander zeigen ein sehr ähnliches Verhalten. Zieht man Tabelle 4.2 mit den probenspezifischen kritischen Exponenten heran, die anhand der im vorangegangenen Kapitel vorgestellten Vorgehensweise zur Auswertung der magnetischen Isothermen ermittelt wurden, so zeigt sich die Tatsache, dass sowohl die polykristallinen als auch die epitaktischen Schichten gleicher Dicke dem gleichen kritischen Verhalten folgen, lediglich die Curie-Temperatur der epitaktischen Schicht fällt etwas geringer aus. Die hierfür möglichen Ursachen wie Verspannung und Sauerstoffreduktion wurden schon in Kapitel 4.1 diskutiert. Das etwas geringere T_C der polykristallinen Schicht im Vergleich zur Bulkprobe ist möglicherweise primär auf das Sauerstoffdefizit zurückzuführen, da die Schicht weitgehend verspannungsfrei aufgewachsen ist. Die zusätzliche T_C -Erniedrigung bei den dicken epitaktischen Schichten im Vergleich zu der polykristallinen Schicht kann mit der merkli-

Probe	β	γ	δ	$\delta(\text{Widom})$	T_C (K)	ΔT_C (K)
LSCO25 (Einkristall x=0.25)	0.43 ± 0.01	1.36 ± 0.02	4.16 ± 0.11	4.16 ± 0.02	206.6	± 4.6
LSCO30 (Bulkmaterial x=0.3)	0.44 ± 0.02	1.20 ± 0.02	3.73 ± 0.25	3.73 ± 0.04	214.6	± 3.3
DFL525 (poly. Schicht, $d \sim 400$ nm x=0.3)	0.57 ± 0.04	1.28 ± 0.08	3.22 ± 0.16	3.20 ± 0.08	210.7	± 8.0
TS114 (epi. Schicht, $d \sim 400$ nm x=0.3)	0.56 ± 0.03	1.29 ± 0.07	3.32 ± 0.18	3.31 ± 0.10	201.0	± 7.4
TS143 (epi. Schicht, $d \sim 200$ nm x=0.3)	0.59 ± 0.05	0.99 ± 0.10	2.67 ± 0.21	2.68 ± 0.12	197.4	± 8.1
TS144 (epi. Schicht, $d \sim 70$ nm x=0.3)	0.60 ± 0.07	0.94 ± 0.12	2.57 ± 0.25	2.57 ± 0.15	193.1	± 10.3

Tabelle 4.2: Vergleich der gemessenen kritischen Exponenten und der kritischen Temperatur.

chen epitaktischen Verspannung ($\varepsilon_{zz} \approx 0.5\%$) erklärt werden. Wie in Kapitel 4.1 erwähnt, kann eine Verspannung von $\varepsilon_{zz} = 0.5\% = -\varepsilon_{xx}$ zu einer T_C -Änderung von -5% , d. h. um ca. 10 K, führen. Ergänzend zu Tabelle 4.2 sind in Abbildung 4.14 die zugehörigen Arrott-Plots dargestellt. Das gleiche kritische Verhalten der polykristallinen und epitaktischen Schicht zeigt, dass Verspannungen innerhalb der epitaktischen Schicht keinen Grund für das Mean-Field-Verhalten liefern. Mit abnehmender Schichtdicke festigt sich das Mean-Field-Verhalten.

Für Bulkproben erwartet man aufgrund des Doppelaustauschs und den daraus resultierenden kurzreichweitigen Wechselwirkungen ein Heisenberg-Verhalten. Alonso et al. hat diesbezüglich Monte-Carlo-Simulationen des Doppelaustausch-Mechanismus durchgeführt, welche ebenfalls das Heisenberg-Verhalten bestätigen [155]. Diesen Erwartungen folgt auch der LSCO-Einkristall, für den sich die kritischen Exponenten $\beta = 0.43 \pm 0.01$, $\gamma = 1.36 \pm 0.02$ und $\delta = 4.16 \pm 0.11$ ergeben. Diese Exponenten liegen sehr nahe an denen des 3D-

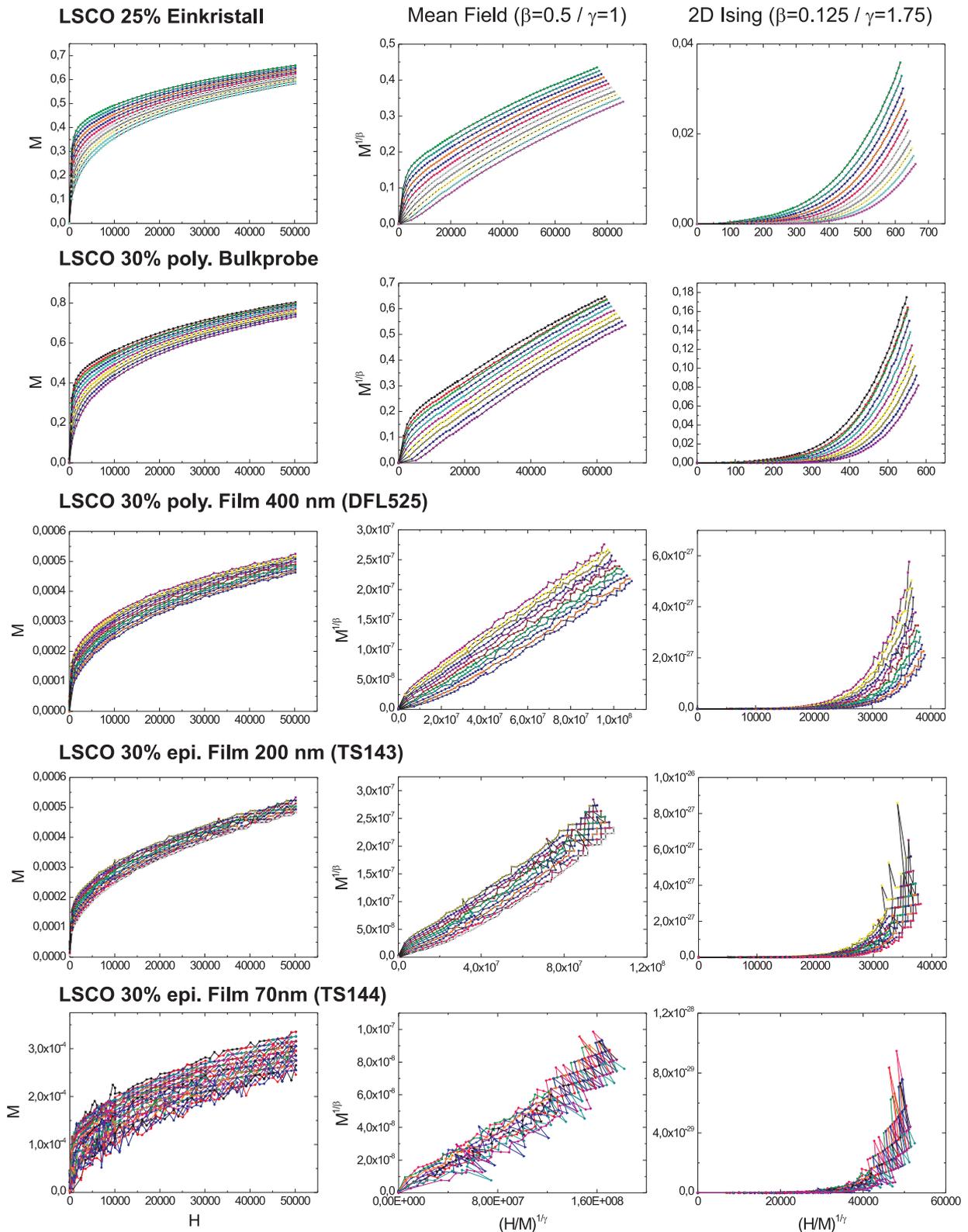


Abbildung 4.12: Isothermen (links) und Arrott-Darstellungen (Mitte und rechts) für fünf verschiedene Proben, vom Einkristall ($x = 0.25$) über polykristallines Bulkmaterial ($x = 0.30$) zu polykristallinen und epitaktischen $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ -Schichten ($x = 0.30$) mit drei verschiedenen Dicken. Die mittlere Darstellung zeigt die Arrott-Plots für die kritischen Mean-Field-Exponenten und die rechte für die 2D-Ising-Exponenten.

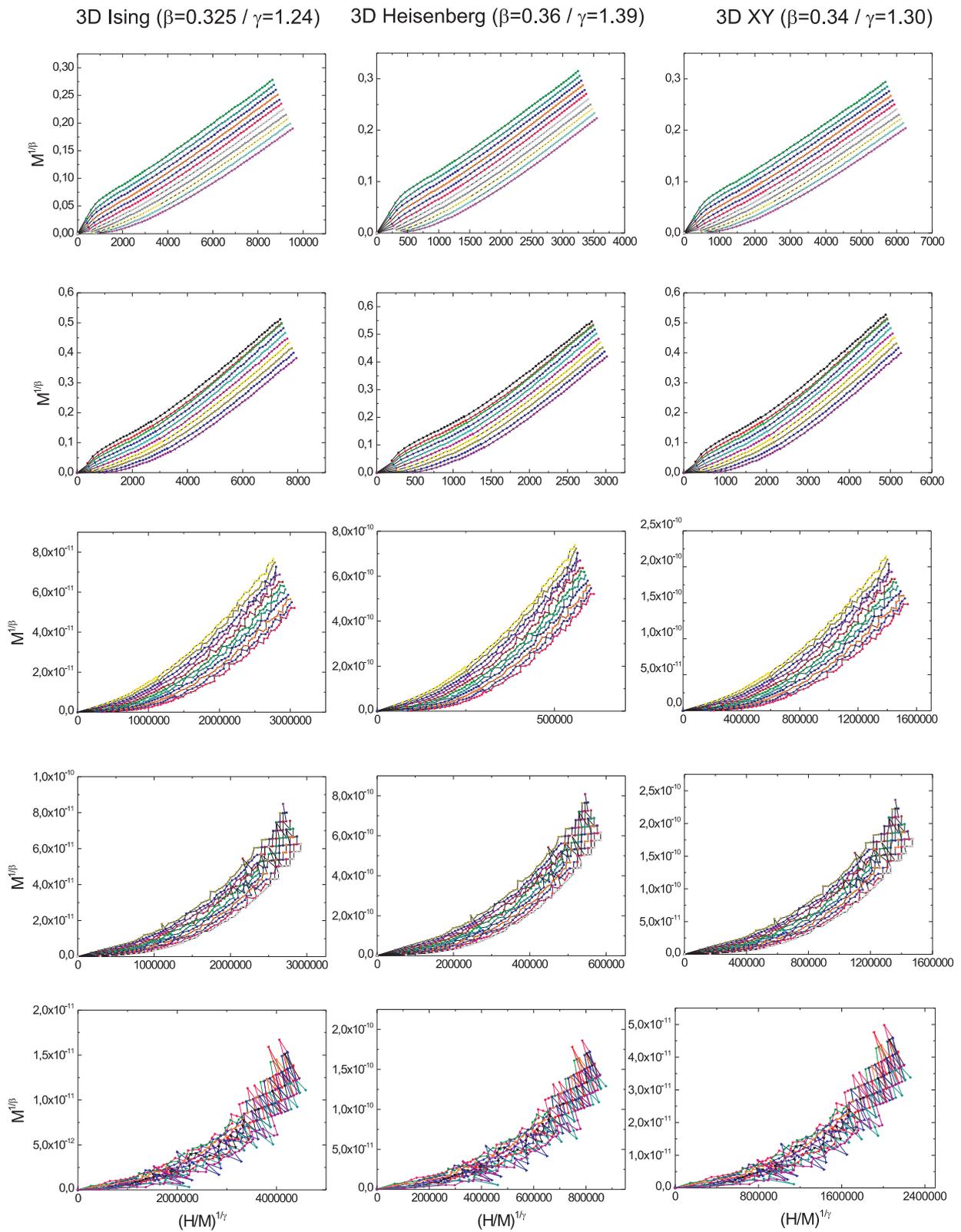


Abbildung 4.13: Arrott-Darstellung der isothermen Magnetisierung. Wie Abbildung 4.12, jedoch wird der Phasenübergang durch die Exponenten des 3D-Ising- (links), 3D-Heisenberg- (Mitte) und 3D-XY-Modells (rechts) beschrieben.

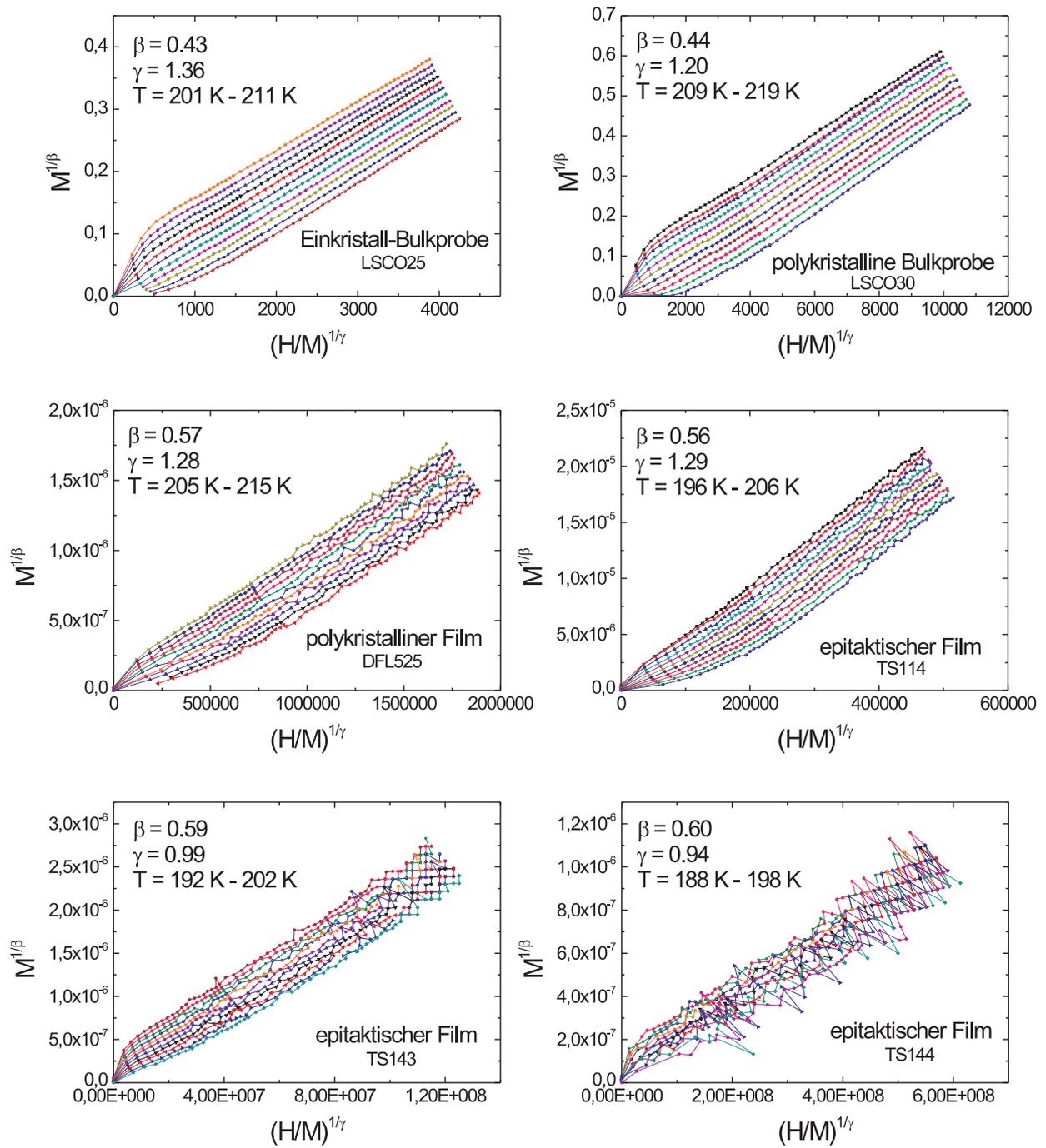


Abbildung 4.14: Modified-Arrott-Plots für die untersuchten Proben

Heisenberg-Verhaltens. Die Curie-Temperatur des niedriger dotierten Einkristalls liegt mit $T_C = 206.6$ K unter der des höher dotierten polykristallinen Bulkmaterials, $T_C = 214.6$ K. Das polykristalline LSCO-Bulkmaterial zeigt gegenüber dem Einkristall eine merkliche Änderung der kritischen Exponenten $\gamma = 1.20 \pm 0.02$ und $\delta = 3.73 \pm 0.25$, die sich in Richtung des dreidimensionalen Ising- oder XY-Modells verschieben.

Für sehr dünne Schichten erwartet man hingegen ein zweidimensionales Verhalten. Ein 2D-Heisenberg-Verhalten würde implizieren, dass kein Phasenübergang vorhanden wäre, welcher aber für alle Schichten beobachtet wird. Daher kann 2D-Heisenberg ausgeschlossen werden. 2D-Ising konnte schon anhand der Übersichtsdarstellung (Abbildungen 4.12 und 4.13) ausgeschlossen werden. Die probenzugehörigen kritischen Werte zeigen auch kein 2D-XY-Verhaltensmuster, sondern deuten für alle Schichten ein Mean-Field-Verhalten an. Für die polykristalline Schicht sind dies die kritischen Exponenten $\beta = 0.57 \pm 0.04$, $\gamma = 1.28 \pm 0.08$ und $\delta = 3.22 \pm 0.16$. Bis auf die etwas niedrigere Curie-Temperatur von $T_C = 201.0$ K zeigt die epitaktische Schicht gleicher Dicke ($d = 400$ nm) ein identisches Verhalten wie die polykristalline Schicht.

Ein möglicher Grund für Mean-Field-Verhalten bei Schichten könnte ein verschmierter Phasenübergang erster Ordnung sein, wie er z. B. von Ziese et al. [34], Mira et al. [156] und Moutis et al. [157] bei keramischen $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Proben und Schichten beobachtet wurde. Ein Phasenübergang erster Ordnung kann beispielsweise durch intrinsische Phasenseparationseffekte induziert werden. Bei allen Proben konnte jedoch aufgrund des Banerjee-Kriteriums [150] anhand der Magnetisierungskurven ein Phasenübergang erster Ordnung eindeutig falsifiziert werden.

Um ausschließen zu können, dass die isothermen Magnetisierungsmessungen nicht ausreichend nahe an T_C durchgeführt wurden, stellt sich die Frage: Wie nahe muss man an T_C herankommen, damit kritische Fluktuationen beobachtet werden können? Eine erste Abschätzung nach oben kann durch das Ginzburg-Kriterium gemacht werden. Ein experimenteller Zugang zur Bestimmung des reduzierten Temperaturintervalls, innerhalb dessen kritische Fluktuationen gegenüber dem Mean-Field-Verhalten zum Tragen kommen, liefert Mozurkewich et al. mit [158]:

$$t_G = (1/32\pi^2) (k_B/\Delta C \xi_0^3)^2 . \quad (4.11)$$

Eine zur Abschätzung von t_G notwendige Information bezüglich des spezifischen Wärmeübergangs ΔC ergaben Untersuchungen von Tsubouchi et al. [159] mit $\Delta C \approx 6 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$. Des Weiteren gibt es Neutronenstreuungsmessungen zur Bestimmung der Korrelationslänge für 20%iges LSCO von Phelan et al. [160]⁷. Er gibt die Korrelationslänge ξ_0 mit 3.6 \AA an. Mit diesen Werten und der Boltzmann-Konstante $k_B = 1.380 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$ kann die reduzierte "Ginzburg"-Temperatur t_G zu $t_G \approx 0.01$ abgeschätzt werden. D. h. kritische Fluktuationen können, falls vorhanden, für LSCO nur in einem Intervall t_G um T_C beobachtet werden. Die

⁷Mit zunehmender Dotierung und bei einer Zunahme des metallischen Verhaltens vergrößert sich die Korrelationslänge. LSCO ist mit einer Dotierung von 20% schon stark hybridisiert, wodurch sich die Korrelationslänge nicht mehr gravierend ändern dürfte.

Größenordnung des Ginzburg-Temperaturintervalls stimmt gut mit dem für die isothermen Magnetisierungsmessungen festgelegten Temperaturbereich von $t_{\text{exp}} = 0.03$ überein, d. h. die Messungen wurde nahe genug an T_C durchgeführt.

Da eine endliche Schichtdicke d die Divergenz der Korrelationslänge verhindert und die Stärke der kritischen Fluktuationen begrenzt, kann es passieren, dass bei einer zu geringen Schichtdicke die Stärke der kritischen Fluktuationen nicht die der normalen thermischen Fluktuationen übersteigt. D. h., bei dünnen Schichten kann der "Finite-Size"-Effekt zu einer Unterdrückung des kritischen Verhaltens führen. Die minimale Schichtdicke, die zur Beobachtung kritischer Fluktuationen notwendig ist, kann ebenfalls mit Hilfe des Ginzburg-Kriteriums und des Skalierungsexponenten λ abgeschätzt werden.

Ausgehend von der Beschreibung der Korrelationslänge um T_C

$$\xi = \xi_0 |t|^{-\nu} , \quad (4.12)$$

kann die minimale kritische Schichtdicke d_{krit} , die durch das Ginzburg-Temperaturintervall t_G festgelegt ist, durch

$$d_{\text{krit}} \geq \xi_0 t_G^{-\nu} \quad (4.13)$$

bestimmt werden. Mit dem in Kapitel 4.1 ermittelten Skalenexponenten $\lambda \approx 1$ und damit mit $\nu = 1/\lambda \approx 1$ erhält man

$$d_{\text{krit}} \geq \frac{\xi_0}{t_G} . \quad (4.14)$$

Solange $t < t_G$ und damit $\frac{\xi_0}{t} > \frac{\xi_0}{t_G}$ gilt, können kritische Fluktuationen beobachtet werden, d. h. im vorliegenden Fall sollte dies unter der oben erwähnten Annahme für Schichtdicken $d > 36$ nm möglich sein ($\xi_0 = 3.6$ Å). Für dünnere Schichten gilt $t_G < t$ und damit $d_{\text{krit}} > \frac{\xi_0}{t_G} > \frac{\xi_0}{t}$, wodurch nur noch ein Verhalten im mittleren Feld beobachtet werden kann. Abbildung 4.15 zeigt dies nochmals am Beispiel der Korrelationslänge $\xi = \xi_0 |t|^{-\nu}$. Hervorgehoben ist der Bereich, innerhalb dessen aufgrund des Ginzburg-Kriteriums kritische Fluktuationen beobachtbar sind. Eine Schichtdicke unterhalb d_{krit} hält z. B. die Korrelationslänge außerhalb des Bereichs kritischer Fluktuationen vom Divergieren ab, d. h. die Schichtdicke "friert" das Verhalten der Fluktuationen außerhalb des Bereichs kritischer Fluktuationen ein. Die Beschränkung befindet sich innerhalb des Mean-Field-Bereichs, wo keine kritischen Fluktuationen beobachtet werden können. Durch diese Betrachtungsweise lässt sich das Mean-Field-Verhalten für Schichten mit einer Dicke unterhalb $d \lesssim 40$ nm erklären.

Der dominierende Grund für das beobachtete Mean-Field-Verhalten der Schichten dürfte die Verbreiterung des Phasenübergangs ΔT_C bei T_C aufgrund des "Finite-Size"-Effektes sein. Sobald $\Delta T_C/T_C > t_G$ wird, geht das kritische Verhalten im "mittleren Feld" unter. Abbildung 4.16 zeigt hierzu das reduzierte Temperaturintervall $t = |\Delta T_C|/T_C$ der Übergangsbreite über der Schichtdicke d . Bei den untersuchten Schichten ist es nicht mehr möglich kritische Fluktuationen auszumachen, da der Bereich mit kleinerem ΔT_C aufgrund der Verbreiterung nicht mehr analysiert werden kann. Bei Dicken $d \geq 400$ nm zeigt sich in

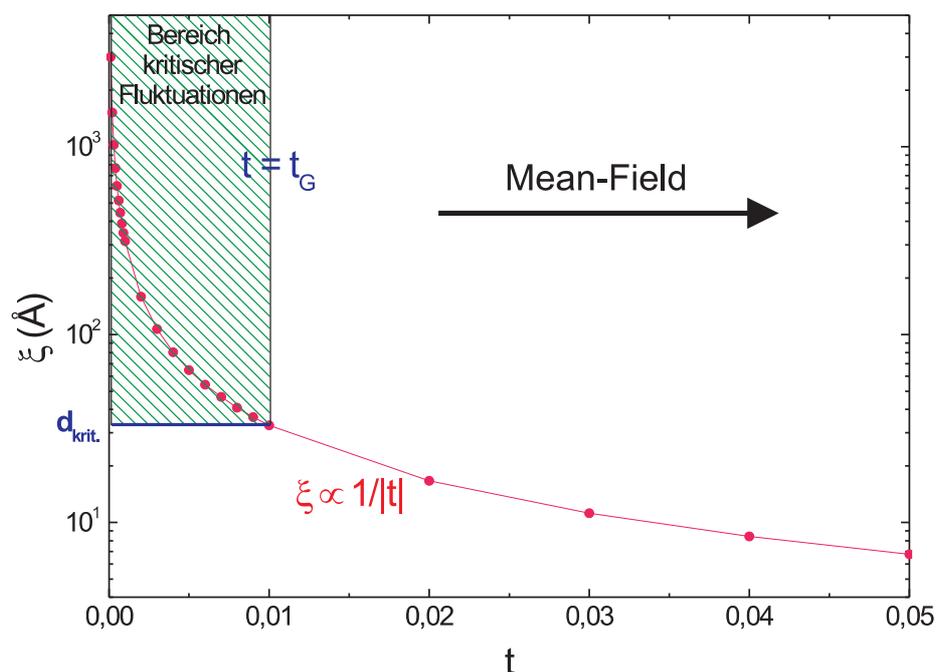


Abbildung 4.15: Beispiel für das Verhalten der Korrelationslänge ξ in Abhängigkeit der reduzierten Temperatur $|t|$. Für den schraffierten Bereich gilt $t < t_G$, innerhalb dessen aufgrund des Ginzburg-Kriteriums kritische Fluktuationen beobachtet werden können, und $d > d_{krit}$. Oberhalb d_{krit} ist es somit möglich kritische Fluktuationen zu beobachten und unterhalb überwiegen die thermischen Fluktuationen. Die Datenpunkte markieren Schichtdicken untersuchter Proben.

$\gamma = 1.28$ noch ein kleiner Effekt des kritischen Bereichs, der in Richtung des 3D-Heisenberg-Verhaltens geht.

Die durchgeführte Abschätzung der kritischen Schichtdicke und des Ginzburg-Kriteriums zeigen zu dem untersuchten Verhalten dünner Schichten, dass wohl eher die sehr starke Verbreiterung des Phasenübergangs ΔT_C aufgrund des "Finite-Size"-Effekts für die Unterdrückung der kritischen Fluktuationen verantwortlich ist als die Begrenzung der Korrelationslänge aufgrund der endlichen Schichtdicke. Natürlich ist die Bestimmung des zuvor diskutierten Temperaturbereichs t nicht zu vernachlässigen. Für dünne Schichten $d < 50$ nm ist dies eine ebenfalls wichtige Abschätzung, die dazu geführt hatte, die Untersuchungen auf Schichtdicken $d > 50$ nm zu beschränken. Damit kritisches Verhalten überhaupt beobachtbar ist, müsste der Übergangsbereich $\Delta T_C < t_G \cdot T_C(\infty) \approx 6$ K sein.

Das beobachtete Verhalten der unterschiedlichen LSCO-Proben ist vergleichbar mit den von vielen Gruppen gemachten Beobachtungen bei Manganaten. Manganate zeigen einen Übergang von $\beta = 0.37 \pm 0.04$ und $\gamma = 1.22 \pm 0.03$ für einkristalline Proben [154] über $\beta = 0.45 \pm 0.01$ und $\gamma = 1.20 \pm 0.01$ [161] bzw. $\beta = 0.43 \pm 0.01$ und $\gamma = 1.41 \pm 0.01$ [162] für polykristalline $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Proben, nahe dem 3D-Heisenberg-Verhalten, zu $\beta = 0.45 \pm 0.02$ und $\gamma = 1.08 \pm 0.04$ für eine epitaktische $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ -Schicht mit

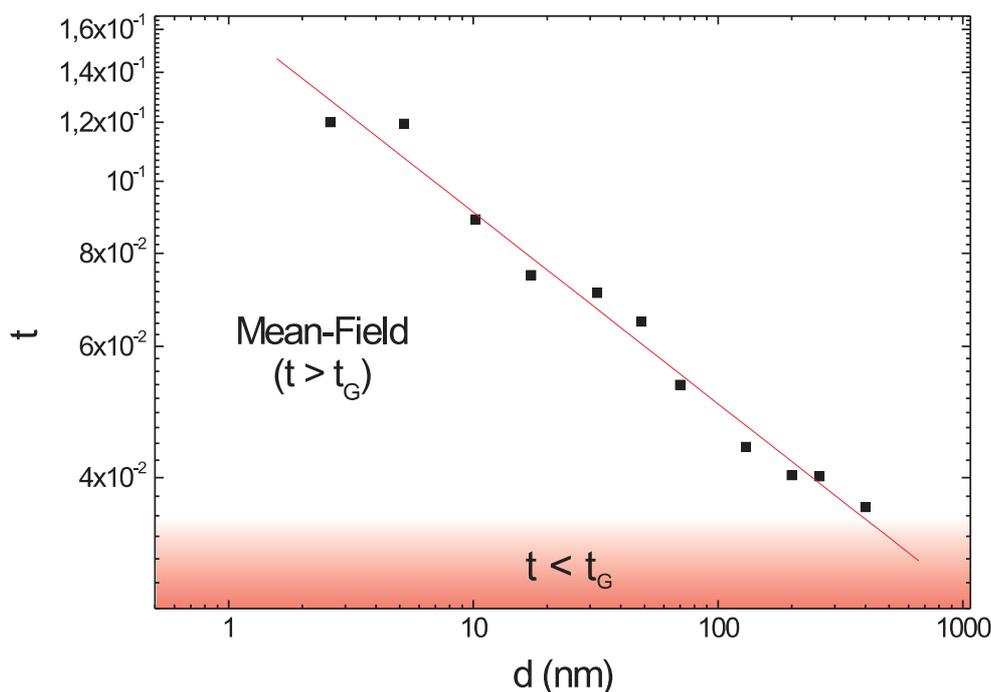


Abbildung 4.16: Relative Übergangsbreite $t = |\Delta T_C|/T_C$ über der Schichtdicke d . Dargestellt ist die Auswirkung des "Finite-Size"-Effekts und dessen Skalierungsabhängigkeit des Übergangsbereiches in Bezug auf die Schichtdicke der Filme. Rot angedeutet ist der Bereich innerhalb dessen kritische Fluktuationen beobachtet werden können.

$d = 130$ nm [34]. Die kritischen Exponenten der Manganat-Schicht liegen nahe dem Mean-Field-Modell. Dies zeigt, dass sich Kobaltate und Manganate in ihrem kritischen Verhalten sehr ähneln und durch vergleichbare Eigenschaften geprägt sind. Es ist daher naheliegend, das beobachtete kritische Verhalten an dünnen Schichten auf Size-Effekte zurückzuführen.

Zusammenfassend zeigt sich, dass einkristalline und polykristalline Volumenproben durch ein dreidimensionales Heisenberg-Verhalten beschrieben werden können. Im Gegensatz dazu folgt das kritische Verhalten dünner Schichten dem Mean-Field-Modell. Eine Besonderheit ist, dass sowohl die polykristallinen Schichten als auch die epitaktischen identisches Verhalten zeigen. Diese Tatsache zeigt, dass strukturelle Unordnungen und Verspannungen nicht ausschlaggebend für den Wandel von 3D-Heisenberg zu Mean-Field sind. Des Weiteren konnte durch das Banerjee-Kriterium ein Phasenübergang erster Ordnung ausgeschlossen werden. Auch die Annahme, dass der untersuchte Temperaturbereich zu weit von T_C entfernt liegt, trifft hier nicht zu ($t_{\text{exp}} = 0.03 \approx t_G$). Darüber hinaus befinden sich die Dicken der untersuchten Schichten oberhalb der kritischen Schichtdicke $d_{\text{krit}} = 36$ nm.

Kapitel 5

Zusammenfassung

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass sich das magnetische Verhalten dünner ferromagnetischer $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ -Schichten in der Nähe des magnetischen Phasenübergangs durch die Ginzburg-Landau-Theorie, das "Mean-Field"-Verhalten, beschreiben lässt. Die untersuchten LSCO-Dünnschichten wurden mittels gepulster Laserablation hergestellt und die Depositionsparameter für die Präparation der Schichten hinsichtlich der kristallinen und magnetischen Eigenschaften der Filme optimiert.

Zur Charakterisierung der strukturellen und magnetischen Eigenschaften standen verschiedene Methoden zur Verfügung. So wurde mittels der Röntgendiffraktion die Struktur hinsichtlich ihrer kristallographischen und anhand der Elektronenmikroskopie hinsichtlich ihrer mikrostrukturellen Eigenschaften untersucht. Die Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung und der Phasenreinheit wurde durch Rutherford-Rückstreuanalyse und energiedispersiver Röntgenanalytik (EDX) durchgeführt.

Der zentrale Punkt dieser Arbeit widmete sich der Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften von LSCO unterschiedlicher Kristallinität und Proben dimension. Zur Bestimmung des kritischen Verhaltens der Proben wurden die kritischen Exponenten der Suszeptibilität und spontanen Magnetisierung in der Nähe des ferromagnetischen Phasenübergangs ermittelt. Die verschiedenen Charakterisierungen ermöglichten eine Bestimmung der kritischen Exponenten und der entsprechenden dazugehörigen Modelle. Für zukünftige Untersuchungen steht hiermit eine ausführliche Anleitung, inklusive der notwendigen Auswerterroutinen, zur Verfügung.

Zur weiteren Probencharakterisierung hinsichtlich ihres kritischen Verhaltens und zum Verständnis der verantwortlichen Ursachen sind zusätzlich Transportmessungen und Neutronenreflexionsmessung mit spinpolarisierten Neutronen durchgeführt worden. Ein Teil der Untersuchungen, insbesondere die Neutronenreflexionsmessungen, bieten noch einige Möglichkeiten für ergänzende Messungen an zukünftigen Schichten. So besteht z. B. die Möglichkeit weiterer Untersuchungen von Dünnschichten mittels Kleinwinkelstreuung unter streifendem Einfall (GISANS¹) durch spinpolarisierte Neutronen.

¹Grazing Incidence Small Angle Neutron Scattering

Die Untersuchungen dieser Arbeit zeigten, dass im Gegensatz zum kritischen Verhalten einkristalliner und polykristalliner LSCO-Volumenproben, bei welchen ein dreidimensionales Heisenberg-Verhalten beobachtet werden konnte, das kritische Verhalten dünner Schichten am besten durch ein Mean-Field-Verhalten beschrieben werden kann. Eine Besonderheit ist, dass die polykristallinen Schichten und die epitaktischen identisches Verhalten zeigten. Diese Tatsache zeigt, dass eine mögliche Unordnung oder Verspannung der Schichten nicht ausschlaggebend für den Wechsel von 3D-Heisenberg zu Mean-Field sind. Des Weiteren konnte durch das Banerjee-Kriterium ein Phasenübergang erster Ordnung ausgeschlossen werden. Auch die Wahl des untersuchten Temperaturbereiches um T_C ($t_{\text{exp}} = 0.03 \approx t_G$) und die Dicken der untersuchten Schichten ($d > d_{\text{krit}} = 36 \text{ nm}$) sind nicht für das Mean-Field-Verhalten verantwortlich. Das kritische Verhalten dünner LSCO-Schichten kann im Wesentlichen auf die starke Verbreiterung von T_C um ΔT_C aufgrund des "Finite-Size"-Effektes zurückgeführt werden. Für sehr dicke Schichten ($d \geq 400 \text{ nm}$) ist, in Übereinstimmung mit dem Verhalten von Volumenproben, ein Trend zum dreidimensionalen Heisenberg-Verhalten erkennbar.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Übergangstemperatur T_C von $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ als Funktion der Dotierung [16]. PS : paramagnetischer Halbleiter (paramagnetic semiconductor); PM : paramagnetisches Metall; FM : ferromagnetisches Metall; SG : Spinglas; MIT : Metall-Isolator-Übergang (metal-insulator transition). T_{irr} beschreibt die irreversible Temperatur, die die Aufspaltung der im Nullfeld (ZFC) und im Feld abgekühlten (FC) dc-Magnetisierungskurven markiert (siehe auch Abbildung 3.10b).	2
2.1	Kristallstruktur von LaCoO_3 ($R\bar{3}c$) mit einem Co-O-Co Bindungswinkel von 163° und einer Co-O Bindungslänge von 1.93 \AA (links). Eine Rotation der Sauerstoffoktaeder führt zu einem Toleranz-Faktor von $T^* < 1$ (rechts). . .	5
2.2	Schematische Darstellung der Metall-Isolator-Übergänge bezüglich Füllung und Bandbreite für $3d$ -Übergangsmetalloxide mit Perowskitstruktur [53]. . .	7
2.3	Atomare $3d$ -Orbitale (blau: positive Phase und rot: negative Phase)	10
2.4	Kristallfeldaufspaltung der $3d$ -Schale im oktaedrischen Feld [55]	10
2.5	Besetzung der Elektronenniveaus: a) "high spin"-, b) "low spin"- bzw. c) "intermediate spin"-Zustand bei $3d^6$ -Konfiguration [5].	11
2.6	Beispiel einer Jahn-Teller-Verzerrung eines Sauerstoff-Oktaeders um ein Co-Ion.	11
2.7	Schematische Darstellung des Superaustauschs zwischen benachbarten Co^{3+} - und Co^{3+} -Ionen über das diamagnetische O^{2-} -Ion [65]. Je nach Vorzeichen der Austauschwechselwirkung bildet sich eine antiferromagnetische (oben) oder eine ferromagnetische (unten) Struktur aus. Dargestellt sind nur die e_g -Orbitale (hell: d_{z^2} und dunkel: $d_{x^2-y^2}$)	12
2.8	Schematische Darstellung des Ladungsträgertransfers zwischen benachbarten Co^{3+} - und Co^{4+} -Ionen über das diamagnetische O^{2-} -Ion im Doppelaustauschbild [65]. Die Fünfer-Pfeilgruppe symbolisiert den lokalisierten Rumpfs spin im t_{2g} -Orbital. Bei paralleler Ausrichtung kann das itinerante e_g -Elektron von Co^{3+} zu Co^{4+} hüpfen, was zu einen elektrischen Stromtransport führt. Dargestellt sind nur die e_g -Orbitale (hell: d_{z^2} und dunkel: $d_{x^2-y^2}$)	12

2.9	Phasendiagramme für ein System mit einer ferromagnetischen und paramagnetischen Phase; links ist das Auftreten der Phase bzgl. der Temperatur T und äußerem Magnetfeld H und rechts bzgl. Temperatur und Magnetisierung M dargestellt.	15
2.10	Phasenübergänge erster und zweiter Ordnung (F : Freie Energie; S : Entropie; C/T : spezifische Wärme) geteilt durch die absolute Temperatur. . . .	16
2.11	Der Betrag der spontanen Magnetisierung \vec{M}_S über der Temperatur T für einen typischen Ferromagneten [25]. Im Nullfeld tritt ein kritischer Phasenübergang bei T_C auf. Ein angelegtes äußeres Feld hebt diesen Übergang auf, wodurch ein kritischer Punkt bei $H = 0$ und $T = T_C$ existiert.	17
2.12	Ein einfaches Mean-Field-Modell von Zhang et al., welches die Ausdehnung der Spin-Spin-Wechselwirkung N_0 relativ zur Schichtdicke zeigt [31].	24
2.13	Links: Würfel der Seitenlänge $2N_0$ (N_0 : Reichweite der Spin-Spin-Wechselwirkungen), dessen Anzahl an Spins, die mit anderen Spins wechselwirken können, proportional zum Volumen des Würfels $N \propto (2N_0)^3$ für $N \gg 1$ ist. Mitte: Betrachtet man eine Säule innerhalb eines Films der Dicke $n > N_0$, so reduzieren sich die Wechselwirkungen des Spins an der Oberfläche um $N_0 \times (2N_0)^2$. Rechts: Für den i -ten Spin reduzieren sich die paarweisen Wechselwirkungen entsprechend um $(N_0 - i) \times (2N_0)^2$	25
3.1	Auf Träger aufgeklebte Ausgangsmaterialien, sogenannte Pellets, vor (links) und nach (rechts) einer Laserablation mit deutlich erkennbaren Erosions Spuren.	28
3.2	PLD-Aufbau: links: PLD-System mit einem Kr/F-Excimer-Laser und einer Präparationskammer; rechts oben: Heizplatte zur Aufnahme der Substrate mit einer maximalen Temperatur von ca. 850 °C unter Sauerstoffatmosphäre; rechts unten: Depositionsvorgang	30
3.3	Plasma-Plume bei 0.2 mbar (links) und 1.2 mbar (rechts, zwei Aufnahmen kurz hintereinander) zur Verdeutlichung der Veränderung der Ausdehnung des Plasmas.	31
3.4	Ablationsrate und Sr/Ti-Verhältnis auf der Substratoberfläche in Abhängigkeit von der Entfernung zur Plume-Achse am Beispiel von SrTiO ₃ (Lasereinstellungen: $E = 350$ mJ und $f = 5$ Hz) für verschiedene Sauerstoffpartialdrücke ($P(O_2) = 0.3$ mbar und 0.6 mbar) und Abstände zwischen Substrat und Target ($d_{t-s} = 40$ mm und 47 mm). Der gelbe Streifen hebt den bezüglich Ablationsrate und Sr/Ti-Verhältnis homogenen Bereich mit einer Ausdehnung von ± 5 mm um die Achse der Plasma-Plume hervor. . . .	32
3.5	Bezeichnungen bei der Röntgendiffraktometrie	32
3.6	a) $\Theta - 2\Theta$ -Scan einer 17 nm dünnen epitaktischen Schicht und b) ω -Scan (Rockingkurve) am 002-Reflex mit einer FWHM von ca. 0.06°	33

3.7	Schichtdickenbestimmung anhand von Laue-Oszillationen	34
3.8	Schichtdickenmessung mit einem Veeco Dektak ³ -Profilometer	35
3.9	Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme einer 200 nm dicken La _{0.7} -Sr _{0.3} CoO ₃ -Schicht. Die Defektlinien sind deutlich zu erkennen. Die rechte Seite zeigt eine Darstellung der Versetzungslinien am Beispiel von LaCoO ₃	36
3.10	Magnetisierungsmessungen der epitaktischen Schicht TS074 (La _{0.7} Sr _{0.3} CoO ₃ mit $d = 400$ nm): a) $M(H)$ Hysteresekurve bei $T = 10$ K und b) Field-Cooled (FC) bzw. Zero-Field-Cooled (ZFC) Messung. T_{irr} , die irreversible Temperatur, markiert die Aufspaltung der FC- und ZFC-Messungen (siehe auch Abbildung 1.1).	37
3.11	Isothermen, sogenannte $M(H)$ -Neukurven, einer La _{0.7} Sr _{0.3} CoO ₃ -Bulkprobe (LSCO30).	37
3.12	FC-Magnetisierungskurven in Abhängigkeit eines externen Magnetfeldes ($H = 0$ Oe bis 40000 Oe). Für $H \geq 1000$ Oe entwickelt sich eine deutliche Änderung bezüglich der Übergangsbreite und der Curie-Temperatur, gezeigt am Beispiel eines La _{1-x} Sr _x CoO ₃ -Einkristalls ($x=0.25$). a) M über T und b) T_C über dem angelegten Feld H . Der Einschub in b) zeigt dM/dT über T . Diese Darstellung wurde zur Bestimmung von T_C (weitere Details hierzu in Kapitel 3.4) und der Übergangsbreite (FWHM bei T_C) herangezogen.	39
3.13	$M(H)$ -Hysterese-Messungen an einer 400 nm dicken epitaktischen LSCO-Schicht (TS099) parallel (a bzw. $b H$), senkrecht ($c H$) und $c\angle H = 45^\circ$ zum externen Feld. Des Weiteren sind die Neigungswinkel der Hysteresen der um 45° -gekippten φ_1 und der senkrecht orientierten Probe φ_2 bezüglich der parallel orientierten Probe eingezeichnet.	40
3.14	Sättigungsmoment μ über der Schichtdicke d ; aus der Steigung ergibt sich die Sättigungsmagnetisierung zu $\mu_{eff}/\text{Co-Atom} = (0.98 \pm 0.10) \mu_B/\text{Co-Atom}$	41
3.15	Schematische Aufsicht auf das HADAS Reflektometer [116]	42
3.16	Geometrie bei der Reflektometrie polarisierter Neutronen [117]	43
3.17	Halbwertsbreite der Rockingkurve (linke Skala) und Sättigungsmagnetisierung in Abhängigkeit von der Substrattemperatur für LSCO-Schichten gleicher Grundfläche (25 mm ²).	45
3.18	Die Messungen der Magnetisierung über der Temperatur wurden an epitaktischen Schichten durchgeführt, die unter verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken $P(O_2)$ hergestellt wurden.	46
3.19	a) Magnetisierung und b) Curie-Temperatur T_C als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks.	46

- 3.20 Vier Methoden zur Bestimmung der Curie-Temperatur T_C hier an $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ -Bulk-Material: a) dM/dT -Methode ergibt $T_C = 216$ K; b) Suszeptibilitäts-Methode ergibt $T_C = 217.3$ K; c) Kouvel-Fisher-Methode ergibt $T_C = 215$ K; d) Arrott-Plot-Verfahren ergibt $T_C = 215$ K mit $\beta = 0.43$ und $\gamma = 1.15$. . . 48
- 3.21 Direktes Fitten der $M(T)$ -Messdaten durch Gleichung 3.14 und 3.15. Links: Fit der M über T -Daten. Rechts: Fit von χ^{-1} über T 49
- 3.22 Arrott-Plots für eine polykristalline $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ -Bulk-Probe: a) isotherme Magnetisierung M über H und b) Modified-Arrott-Plot $M^{1/\beta}$ über $(H/M)^{1/\gamma}$ für die gezeigten Isothermen mit den Werten $\beta = 0.43(7)$ und $\gamma = 1.15(3)$. Die gepunktete Kurve markiert den Punkt, ab dem eine Parallelität aller Magnetisierungsmessungen gewährleistet ist. 50
- 3.23 Startpunkt-Bestimmung am Beispiel einer $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ -Bulkprobe ($x=0.30$). Dargestellt sind die kritischen Exponenten β und γ für verschiedene Startwerte. 52
- 3.24 Kouvel-Fisher-Methode am Beispiel einer polykristallinen LSCO-Bulk-Probe: a) χ^{-1} über T und b) zugehöriger Kouvel-Fisher-Plot für γ : $X(T)$ über T . In der Kouvel-Fisher-Darstellung ist der rote Fit, der mit der besten Güte. Der blaue und grüne Fit sind eingezeichnet, um darauf hinzuweisen, inwieweit sich Änderungen des kritischen Exponenten auf die Steigung auswirken. . . 53
- 3.25 Schematische Darstellung der Vorgehensweise bei der Bestimmung der kritischen Exponenten β und γ . Ausgehend von Isothermen liefert das Linearisierungsverfahren eine erstes Wertepaar β und γ . In der Arrott-Darstellung erhält man dafür zusätzlich M_S und χ sowie T_C . Die ermittelten Datensätze für die spontane Magnetisierung bzw. Suszeptibilität werden an die Kouvel-Fisher-Methode übergeben, welche daraus ebenfalls Werte für β_{KF} , γ_{KF} und T_C ermittelt. Sind diese kritischen Exponenten konsistent mit den zuvor ermittelten der Arrott-Plots, dann endet die Routine, ansonsten werden die Kouvel-Fisher-Exponenten nochmals dem Arrott-Verfahren übergeben, um neue Ausgangswerte zu ermitteln. Die Iteration wird so lange wiederholt, bis die kritischen Exponenten konvergieren. 54
- 3.26 Beispiel für "Scaling-Plots" a) isotherme Magnetisierung und b) die zugehörigen "Scaling-Plots" 55
- 3.27 Beispiel zur Bestimmung des kritischen Exponenten δ an LSCO-Bulkmaterial [127]: $\ln M$ über $\ln H$ 56
- 4.1 Curie-Temperatur T_C von epitaktischen $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ -Schichten als Funktion der Schichtdicke d . Der grüne Pfeil markiert den T_C -Wert einer polykristallinen Volumenprobe ($T_C = 215$ K). Das Inset zeigt die Abhängigkeit der Übergangsbreite ΔT_C von der Schichtdicke. 58

4.2	"Out-of-plane"-Gitterparameter c (oben) und epitaktische relative Verspannung ε_{zz} (unten) in Abhängigkeit von der Schichtdicke d	59
4.3	Links: Reduzierte Curie-Temperatur $t_C(d)$ von epitaktischen $\text{La}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{CoO}_3$ -Schichten ($A = \text{Ca}, \text{Ba}$ oder Sr) als Funktion der Filmdicke d in Monolagen ($1 ML = 3.83 \text{ \AA}$) [120]. Die Geraden sind Fits an die jeweiligen Daten, durch welche der Skalierungsexponent λ und der zugehörige mittlere Fehler bestimmt wurden ($\lambda = 1.08 \pm 0.12, 0.92 \pm 0.07$ und 0.87 ± 0.12 für $A = \text{Ca}, \text{Ba}$ und Sr). Rechts ist das Skalenverhalten der reduzierten Übergangsbreite von epitaktischen $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ -Schichten als Funktion der Schichtdicke in Monolagen dargestellt. Die Übergangsbreite ΔT_C wurde durch die Halbwertsbreite des Ableitungspeaks festgelegt.	61
4.4	Logarithmische Auftragung des Widerstandes ρ als Funktion von $T^{-1/4}$ für epitaktische $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ Schichten mit $d = 2.6 \text{ nm}$ und $d = 10 \text{ nm}$. Die Messungen an den im Feld abgekühlten Proben wurden für Magnetfelder von $H = 0, 40, 80$ und 140 kOe parallel zur Filmebene durchgeführt.	63
4.5	Negativer Magnetwiderstand $\text{MR} = -[\rho(B) - \rho(B = 0)]/\rho(B = 0)$ eines epitaktischen $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ -Films mit $d = 2.6 \text{ nm}$ als Funktion des Magnetfeldes H (parallel zur Probenoberfläche), oberhalb (a) und unterhalb (b) der Curie-Temperatur T_C . Die durchgängigen Linien sind gefittete Kurven zu den Messdaten und zeigen ein Verhalten von MR proportional zu B_J^2 (a) und zu B_J (b).	64
4.6	Neutronen-Reflexionsmessungen mit spinpolarisierten Neutronen an $(5 \times 5) \text{ nm}^2$ großen epitaktischen $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ -Schichten mit einer Schichtdicke $d = 200 \text{ nm}$. Auf der linken Seite zeigen die jeweils vier $\alpha_i - \alpha_f$ -Darstellungen die Verteilung der elastischen und diffusen Streuung: $I_{++}, I_{+-}, I_{-+}, I_{--}$ entsprechen den Streuquerschnitten $(\frac{d\sigma}{d\Omega})_{++}, (\frac{d\sigma}{d\Omega})_{+-}, (\frac{d\sigma}{d\Omega})_{-+}, (\frac{d\sigma}{d\Omega})_{--}$. Der weiße Pfeil in der I_{--} -Darstellung markiert ein "Abknicken" des Signals aufgrund einer sich im Strahlengang befindenden Blende. Auf der rechten Seite sind die Reflexionskurven der vier verschiedenen Polarisationsrichtungen dargestellt ($R_{++}, R_{--}, R_{+-}, R_{-+}$). Die durchgängigen Linien entsprechen den Simulationen anhand des Parratt-Formalismus. Die obere Reihe a) zeigt eine FC-Messung bei $H = 200 \text{ Oe}$ und $T = 20 \text{ K}$ und die untere b) eine ZFC-Messung bei $H = 200 \text{ Oe}$ und $T = 20 \text{ K}$	65
4.7	Magnetisierung über Magnetfeld für verschiedene Temperaturen am Beispiel eines LSCO-Einkristalls mit $T_C = 206.6 \text{ K}$. Das Inset zeigt die Arrott-Darstellung H/M vs. M^2 zur Bestimmung des Banerjee-Kriterium für Phasenübergänge.	69
4.8	Modifizierte Arrott-Darstellung und b) die Darstellung der Linearität der Y-Achsen-Abschnitte und der Steigung der zugehörigen Fits (rechts) für einen $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_3$ -Einkristall. Für die kritischen Exponenten ergibt sich: $\beta = 0.43 \pm 0.01$ und $\gamma = 1.36 \pm 0.02$	70

- 4.9 M_S über T (links) und χ^{-1} über T (rechts) mit den aus den Arrott-Plots (Abbildung 4.8) gewonnen Schnittpunkten mit der vertikalen (Y-)Achse ($(H/M)^{1/\gamma} = 0$) bzw. der horizontalen (X-)Achse ($M^{1/\beta} = 0$) für einen $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_3$ -Einkristall. Die Insets zeigen die Kouvel-Fisher-Darstellung der Daten, links für $T < T_C$: $(M_S^{-1}dM_S/dT)^{-1}$ über T , und rechts für $T > T_C$: $(\chi d\chi^{-1}/dT)^{-1}$ über T . Innerhalb des kritischen Temperaturbereichs ist eine lineare Anpassung der Daten möglich (rote Linien). Anhand dieser Geraden lassen sich die kritischen Exponenten β bzw. γ und T_C bestimmen. 71
- 4.10 Scaling-Plot-Darstellung für einen $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_3$ -Einkristall mit den kritischen Exponenten $\beta = 0.43$ und $\gamma = 1.36$. Die verwendeten Isothermen im Bereich von 185 K bis 215 K sind durch verschiedene Farben gekennzeichnet. Der kritische Bereich ergibt sich für $(H/t)^{\beta+\gamma} > 300$ 72
- 4.11 Kritische Isotherme $M(H)$ (Ursprungsgeraden aus Abbildung 4.8). Das Bild zeigt die kritische Isotherme für $T = 206.6$ K und im Inset die zugehörige doppellogarithmische Darstellung, welche zur Bestimmung von $\delta = 4.16 \pm 0.11$ genutzt wurde. 73
- 4.12 Isothermen (links) und Arrott-Darstellungen (Mitte und rechts) für fünf verschiedene Proben, vom Einkristall ($x = 0.25$) über polykristallines Bulkmaterial ($x = 0.30$) zu polykristallinen und epitaktischen $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ -Schichten ($x = 0.30$) mit drei verschiedenen Dicken. Die mittlere Darstellung zeigt die Arrott-Plots für die kritischen Mean-Field-Exponenten und die rechte für die 2D-Ising-Exponenten. 76
- 4.13 Arrott-Darstellung der isothermen Magnetisierung. Wie Abbildung 4.12, jedoch wird der Phasenübergang durch die Exponenten des 3D-Ising- (links), 3D-Heisenberg- (Mitte) und 3D-XY-Modells (rechts) beschrieben. 77
- 4.14 Modified-Arrott-Plots für die untersuchten Proben 78
- 4.15 Beispiel für das Verhalten der Korrelationslänge ξ in Abhängigkeit der reduzierten Temperatur $|t|$. Für den schraffierten Bereich gilt $t < t_G$, innerhalb dessen aufgrund des Ginzburg-Kriteriums kritische Fluktuationen beobachtet werden können, und $d > d_{krit}$. Oberhalb d_{krit} ist es somit möglich kritische Fluktuationen zu beobachten und unterhalb überwiegen die thermischen Fluktuationen. Die Datenpunkte markieren Schichtdicken untersuchter Proben. 81
- 4.16 Relative Übergangsbreite $t = |\Delta T_C|/T_C$ über der Schichtdicke d . Dargestellt ist die Auswirkung des "Finite-Size"-Effekts und dessen Skalierungsabhängigkeit des Übergangsbereiches in Bezug auf die Schichtdicke der Filme. Rot angedeutet ist der Bereich innerhalb dessen kritische Fluktuationen beobachtet werden können. 82

B.1	KryoSYSTEMS - Steuer- und Messprogramm für ein Oxford-Kryostat-Messsystem	112
B.2	KryoSYSTEMS - Gerätemanager	114
B.3	KryoSYSTEMS - Befehlseditor	115
B.4	KryoSYSTEMS - Standardmessparameter	116
B.5	KryoSYSTEMS - Sequenzeditor	117
B.6	KryoSYSTEMS - Plot-Fenster	117

Literaturverzeichnis

- [1] HEIKES, R. R. ; MILLER, R. C. ; MAZELSKY, R.: Magnetic and electrical anomalies in LaCoO_3 . In: *Physica* 30 (1964), S. 1600
- [2] MENYUK, N. ; DWIGHT, K. ; RACCAH, P. M.: Low temperature crystallographic and magnetic study of LaCoO_3 . In: *J. Phys. Chem. Solids* 28 (1967), S. 549
- [3] RACCAH, P. M. ; GOODENOUGH, J. B.: A Localized-Electron to Collective-Electron Transition in the System $(\text{La}, \text{Sr})\text{CoO}_3$. In: *J. Appl. Phys.* 39 (1968), S. 1209
- [4] SAITOH, T. ; MIZOKAWA, T. ; FUJIMORI, A. ; ABBATE, M. ; TAKEDA, Y. ; TAKANO, M.: Electronic structure and magnetic states in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ studied by photoemission and x-ray-absorption spectroscopy. In: *Phys. Rev. B* 56 (1997), S. 1290
- [5] IBARRA, M. R. ; MAHENDIRAN, R. ; MARQUINA, C. ; GARCÍA-LANDA, B. ; BLASCO, J.: Huge anisotropic magnetostriction in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$? ($x > 0.3$): Field-induced orbital instability. In: *Phys. Rev. B* 57 (1998), S. R3217
- [6] ZENER, C.: Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure. In: *Phys. Rev.* 82 (1951), S. 403
- [7] ANDERSON, P. W. ; HASEGAWA, H.: Considerations on Double Exchange. In: *Phys. Rev.* 100 (1955), S. 675
- [8] DE GENNES, P. G.: Effects of Double Exchange in Magnetic Crystals. In: *Phys. Rev.* 118 (1960), S. 141
- [9] MUNAKATA, F. ; TAKAHASHI, H. ; AKIMUNE, Y. ; SHICHI, Y. ; TANIMURA, M. ; INOUE, Y. ; ITTI, R. ; KOYAMA, Y.: Electronic state and valence control of LaCoO_3 : Difference between La-deficient and Sr-substituting effects. In: *Phys. Rev. B* 56 (1997), S. 979
- [10] GAYATHRI, N. ; RAYCHAUDHURI, A. K. ; TIWARY, S. K. ; GUNDAKARAM, R. ; ARULRAJ, A. ; RAO, C. N. R.: Electrical transport, magnetism, and magnetoresistance in ferromagnetic oxides with mixed exchange interactions: A study of the $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ system. In: *Phys. Rev. B* 56 (1997), S. 1345

- [11] YAMAGUCHI, S. ; TANIGUCHI, H. ; TAKAGI, H. ; ARIMA, T. ; TOKURA, Y.: Magnetoresistance in Metallic Crystals of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$. In: *J. Phys. Soc. Jpn.* 64 (1995), S. 1885
- [12] MAHENDIRAN, R. ; RAYCHAUDHURI, A. K.: Magnetoresistance of the spin-state-transition compound $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$. In: *Phys. Rev. B* 54 (1996), S. 16044
- [13] GOLOVANOV, V. ; MIHALY, L. ; MOODENBAUGH, A. R.: Magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ for $0.05 \leq x \leq 0.25$. In: *Phys. Rev. B* 53 (1996), S. 8207
- [14] CACIUFFO, R. ; RINALDI, D. ; BARUCCA, G. ; MIRA, J. ; RIVAS, J. ; SEÑARÍZ-RODRÍGUEZ, M. A. ; RADAELLI, P. G. ; FIORANI, D. ; GOODENOUGH, J. B.: Structural details and magnetic order of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x < 0.3$). In: *Phys. Rev. B* 59 (1999), S. 1068
- [15] ITOH, M. ; NATORI, I. ; KUBOTA, S. ; MOTOYA, K.: Spin-Glass Behavior and Magnetic Phase Diagram of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) Studied by Magnetization Measurements. In: *J. Phys. Soc. Jpn.* 63 (1994), S. 1486
- [16] WU, J. ; LEIGHTON, C.: Glassy ferromagnetism and magnetic phase separation in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$. In: *Phys. Rev. B* 67 (2003), S. 174408
- [17] KOROTIN, M. A. ; EZHOV, S. Y. ; SOLOVYEV, I. V. ; ANISIMOV, V. I. ; KHOMSKII, D. I. ; SAWATZKY, G. A.: Intermediate-spin state and properties of LaCoO_3 . In: *Phys. Rev. B* 54 (1996), S. 5309
- [18] POTZE, R. H. ; SAWATZKY, G. A. ; ABBATE, M.: Possibility for an intermediate-spin ground state in the charge-transfer material SrCoO_3 . In: *Phys. Rev. B* 51 (1995), S. 11501
- [19] RACCAH, P. M. ; GOODENOUGH, J. B.: First-Order Localized-Electron \leftrightarrow Collective-Electron Transition in LaCoO_3 . In: *Phys. Rev.* 155 (1967), S. 932
- [20] GOODENOUGH, J. B.: Coexistence of localized and itinerant d electrons. In: *Mater. Res. Bull.* 6 (1971), S. 967
- [21] FISHER, M. E. ; BARBER, M. N.: Scaling Theory for Finite-Size Effects in the Critical Region. In: *Phys. Rev. Lett.* 28 (1972), S. 1516
- [22] BARBER, M. N.: In: *in Phase Transitions and Critical Phenomena, edited by C. Domb and J. Lebowitz* (1983)
- [23] PRIVMAN, V.: *Finite Size Scaling and Numerical Simulations of Statistical Systems*. Word Scientific, Singapore, 1990
- [24] ZINN-JUSTIN, J.: *Quantum Field Theory an Critical Phenomena*. Oxford University Press, London, 1993 (The International Series of Monographs on Physics)

- [25] COLLINS, M. F.: *Magnetic Critical Scattering*. Oxford University Press, 1989 (Oxford Series on Neutron Scattering in Condensed Matter Vol. 4)
- [26] LAOSIRITAWORN, Y. ; POULTER, J. ; STAUNTON, J. B.: Magnetic properties of Ising thin films with cubic lattices. In: *Phys. Rev. B* 70 (2004), S. 104413
- [27] ZIESE, M. ; SEMMELHACK, H. C. ; HAN, K. H. ; SENA, S. P. ; BLYTHE, H. J.: Thickness dependent magnetic and magnetotransport properties of strain-relaxed $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ films. In: *J. Appl. Phys.* 91 (2002), S. 9930
- [28] FUCHS, D. ; MORÁN, O. ; ADELMANN, P. ; SCHNEIDER, R.: Finite size effect in epitaxial $\text{La}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{CoO}_3$ (A=Ca, Sr, Ba) thin films. In: *Physica B* 349 (2004), S. 337
- [29] FUCHS, D. ; SCHWARZ, Th. ; MORAN, O. ; SCHWEISS, P. ; SCHNEIDER, R.: Finite-size shift of the Curie temperature of ferromagnetic lanthanum cobaltite thin films. In: *Phys. Rev. B* 71 (2005), S. 092406
- [30] BINDER, K. ; HOHENBERG, P. C.: Surface effects on magnetic phase transitions. In: *Phys. Rev. B* 9 (1974), S. 2194
- [31] ZHANG, R. ; WILLIS, R. F.: Thickness-Dependent Curie Temperatures of Ultrathin Magnetic Films: Effect of the Range of Spin-Spin Interactions. In: *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001), S. 2665
- [32] ARROTT, A.: Criterion for Ferromagnetism From Observations of Magnetic Isotherms. In: *Phys. Rev.* 108 (1957), Nr. 15, S. 1394
- [33] KOUVEL, J. S. ; FISHER, M. E.: Detailed Magnetic Behavior of Nickel Near its Curie Point. In: *Phys. Rev.* 136 (1964), Nr. 6A, S. A1626
- [34] ZIESE, M.: Critical scaling and percolation in manganite films. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 13 (2001), S. 2919
- [35] CAVA, R. J. ; BATLOGG, B. ; VAN DOVER, R. B. ; MURPHY, D. W. ; SUNSHINE, S. ; SIEGRIST, T. ; REMEIKA, J. P. ; RIETMAN, E. A. ; ZAHURAK, S. ; ESPINOSA, G. P.: Bulk superconductivity at 91 K in single-phase oxygen-deficient perovskite $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{9-\delta}$. In: *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987), S. 1676
- [36] VON HELMOLT, R. ; WECKER, J. ; HOLZAPFEL, B. ; SCHULTZ, L. ; SAMWER, K.: Giant negative magnetoresistance in perovskitelike $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_x$ ferromagnetic films. In: *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993), S. 2331
- [37] RAMIREZ, A. P.: Colossal magnetoresistance. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 9 (1997), S. 8171
- [38] COHEN, R. E.: Origin of ferroelectricity in perovskite oxides. In: *Nature* 358 (1992), S. 136

- [39] GOLDSCHMIDT, V. M.: Die Gesetze der Krystallochemie. In: *Naturwissenschaften* 14 (1926), S. 477–485
- [40] RANDALL, C. A. ; BHALLA, A. S. ; SHROUT, T. R. ; CROSS, L. E.: Classification and consequences of complex lead perovskite ferroelectrics with regard to B-site cation order. In: *J. Mater. Res.* 5 (1990), S. 829
- [41] JONKER, G. H. ; VAN SANTEN, J. H.: Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. In: *Physica* 16 (1950), S. 337
- [42] FLEURY, P. A. ; SCOTT, J. F. ; WORLOCK, J. M.: Soft Phonon Modes and the 110°K Phase Transition in SrTiO₃. In: *Phys. Rev. Lett.* 21 (1968), S. 16
- [43] CARPENTER, M. A. ; SALJE, E. K. H.: Elastic anomalies in minerals due to structural phase transitions. In: *Eur. J. Mineral.* 10 (1998), S. 693
- [44] GALLASSO, F. S.: *International series of Monograph in Solid State Physics*. Bd. 57: *Structure, Properties and Preparation of perovskite type compounds*. Pergamon, London, 1969
- [45] GOODENOUGH, J. B. ; LONGO, J. M.: *Landolt-Börnstein Tabellen*. Springer, Berlin, 1970 (New Series III/4a), S. 126
- [46] JONKER, G.H. ; SANTEN, J.H. V.: Magnetic compounds with perovskite structure III. ferromagnetic compounds of cobalt. In: *Physica* 19 (1953)
- [47] KOBAYASHI, Y. ; MITSUNAGA, T. ; FUJINAWA, G. ; ARII, T. ; SUETAKE, M. ; ASAI, K. ; HARADA, J.: Structural Phase Transition from Rhombohedral to Cubic in LaCoO₃. In: *J. Phys. Soc. Jpn.* 69 (2000), S. 3468
- [48] MOTT, N. F.: *The Metallic and Non-Metallic States of Matter*. Taylor and Francis, London, 1985
- [49] MOTT, N. F.: *Metal-Insulator Transitions*. Taylor and Francis, London, 1990
- [50] HUBBARD, J.: Electron Correlations in Narrow Energy Bands. In: *Proc. Roy. Soc. A* 276 (1963), S. 238
- [51] HUBBARD, J.: Electron Correlations in Narrow Energy Bands. II. The Degenerate Band Case. In: *Proc. Roy. Soc. A* 281 (1964), S. 237
- [52] HUBBARD, J.: Electron Correlations in Narrow Energy Bands. III. An Improved Solution. In: *Proc. Roy. Soc. A* 281 (1964), S. 401
- [53] IMADA, M. ; FUJIMORI, A. ; TOKURA, Y.: Metal-insulator transitions. In: *Rev. Mod. Phys.* 70 (1998), S. 1039
- [54] KITTEL, Ch.: *Einführung in die Festkörperphysik*. 12th. R. Oldenbourg Verlag, 1999

- [55] COX, P. A.: *Transition Metal Oxides*. Clarendon Press, Oxford, 1995 (The International Series of Monographs on Chemistry)
- [56] SEÑARÍS-RODRÍGUEZ, M. A. ; GOODENOUGH, J. B.: LaCoO₃ Revisited. In: *J. of Sol. Sta. Chem.* 116 (1995), S. 224
- [57] JAHN, H. A. ; TELLER, E.: Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States. In: *Proc. Roy. Soc. A* 161 (1937), S. 220
- [58] O'BRIEN, M. C. M. ; CHANCEY, C. C.: The Jahn-Teller effect: An introduction and current review. In: *Am. J. Phys.* 61 (1993), S. 688
- [59] JAHN, H. A. ; TELLER, E.: Stability of Degenerate Electronic States in Polyatomic Molecules. In: *Phys. Rev.* 49 (1936), S. 874
- [60] KUGEL, K. I. ; KHOMSKII, D. I.: The Jahn-Teller effect and magnetism: transition metal compounds. In: *Sov. Phys. Usp.* 25 (1982), S. 231
- [61] ANDERSON, P. W.: *Magnetism*. Bd. 1. Academic Press New York, 1963
- [62] ANDERSON, P. W.: Antiferromagnetism. Theory of Superexchange Interaction. In: *Phys. Rev.* 79 (1950), S. 350
- [63] ANDERSON, P. W.: New Approach to the Theory of Superexchange Interactions. In: *Phys. Rev.* 115 (1959), S. 2
- [64] KRAMERS, H. A.: L'interaction Entre les Atomes Magnétogènes dans un Cristal Paramagnétique. In: *Physica* 1 (1934), S. 182
- [65] OPEL, M. ; GOENNENWEIN, S.: *Magnetismus - Vorlesungsskript*. TU München, 2005
- [66] KHOMSKII, D. I. ; SAWATZKY, G. A.: Interplay between spin, charge and orbital degrees of freedom in magnetic oxides. In: *Sol. Sta. Comm.* 102 (1997), S. 82
- [67] YAMAGUCHI, S. ; OKIMOTO, Y. ; TANIGUCHI, H. ; TOKURA, Y.: Spin-state transition and high-spin polarons in LaCoO₃. In: *Phys. Rev. B* 53 (1996), S. R2926
- [68] YAMAGUCHI, S. ; OKIMOTO, Y. ; TOKURA, Y.: Local lattice distortion during the spin-state transition in LaCoO₃. In: *Phys. Rev. B* 55 (1997), S. R8666
- [69] BECK, P. A.: *Progress in Material Science*. Bd. 23: *Properties of micromagnets (spinglasses)*. Pergamon Press, 1978
- [70] EDWARDS, S. F. ; ANDERSON, P. W.: *JPF*. Bd. 6: *Theory of spin glasses*. 1975
- [71] EDWARDS, S. F. ; ANDERSON, P. W.: *JPF*. Bd. 6: *Theory of spin glasses II*. 1976
- [72] BINDER, K. ; YOUNG, A. P.: Spin glasses: Experimental facts, theoretical concepts, and open questions. In: *Rev. Mod. Phys.* 58 (1986), S. 801

- [73] CHAINANI, A. ; MATHEW, M. ; SARMA, D. D.: Electron-spectroscopy study of the semiconductor-metal transition in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$. In: *Phys. Rev. B* 46 (1992), S. 9976
- [74] MERMIN, N. D. ; WAGNER, H.: Absence of Ferromagnetism or Antiferromagnetism in One- or Two-Dimensional Isotropic Heisenberg Models. In: *Phys. Rev. Lett.* 17 (1966), S. 1133
- [75] BRUNO, P.: Physical origins and theoretical models of magnetic anisotropy. In: *Magnetismus von Festkörpern und Grenzflächen, 24. IFF-Ferienkurs, Forschungszentrum Jülich* (1993), S. 24.1
- [76] HILLEBRANDS, B.: Magnetische Anisotropien in Schichtsystemen und ihre experimentelle Bestimmung. In: *Magnetismus von Festkörpern und Grenzflächen, 24. IFF-Ferienkurs, Forschungszentrum Jülich* (1993), S. 25.1
- [77] CHIKAZUMI, S.: *Physics of Ferromagnetism*. 2nd. Clarendon Press, Oxford, 1997
- [78] WEISS, P.: L'hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique. In: *J. Phys.* 6 (1907), S. 661
- [79] HEISENBERG, W.: Theory of ferromagnetism. In: *Z. Physik* 49 (1928), S. 619
- [80] BLUNDELL, S.: *Magnetism in Condensed Matter*. 2nd. Oxford University Press, 2003 (Oxford Master Series In Condensed Matter Physics)
- [81] AHARONI, A.: *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*. 2nd. Oxford University Press, 2000
- [82] KOPITZKI, K.: *Einführung in die Festkörperphysik*. B. G. Teubner, Stuttgart, 1993
- [83] ARROTT, A. ; NOAKES, J. E.: Approximate Equation Of State For Nickel Near Its Critical Temperature. In: *Phys. Rev. Lett.* 19 (1967), Nr. 14, S. 786
- [84] STANLEY, H. E.: *Phase Transtions And Critical Phenomena*. Clarendon Press, Oxford, 1971
- [85] GRIFFITHS, R. B.: Dependence of Critical Indices on a Parameter. In: *Phys. Rev. Lett.* 24 (1970), S. 1479
- [86] GRIFFITHS, R. B. ; WHEELER, J. C.: Critical Points in Multicomponent Systems. In: *Phys. Rev. A* 2 (1970), S. 1047
- [87] KADANOFF, L. P.: Critical Phenomena. In: GREEN, M. S. (Hrsg.): *Varenna Summer School on Critical Phenomena*, New York: Academic Press, 1971, S. 100–117
- [88] ONSAGER, L.: Crystal Statistics. I. A Two-Dimensional Model with an Order-Disorder Transition. In: *Phys. Rev.* 65 (1944), S. 117

- [89] SAMUELSEN, E. J.: Experimental Study of the Two-Dimensional Ising Antiferromagnet Rb_2CoF_4 . In: *Phys. Rev. Lett.* 31 (1973), S. 936
- [90] IKEDA, H. ; SUZUKI, M. ; HUTCHINGS, M. T.: Neutron Scattering Investigation of Static Critical Phenomena in the Two-Dimensional Antiferromagnets: $\text{Rb}_2\text{CoMg}_{1-c}\text{F}_4$. In: *J. Phys. Soc. Jpn.* 46 (1979), S. 1153
- [91] HAGEN, M. ; PAUL, D. M.: An experimental test of Two-Scale-Factor Universality. In: *J. Phys. C* 17 (1984), S. 5605
- [92] IKEDA, H. ; HIRAKAWA, K.: Neutron scattering study of two-dimensional Ising nature of K_2CoF_4 . In: *Solid State Communications* 14 (1974), S. 529
- [93] COWLEY, R. A. ; HAGEN, M. ; BELANGER, D. P.: An experimental study of the critical fluctuations in a two-dimensional Ising model. In: *J. Phys. C* 17 (1984), S. 3763
- [94] WERTHEIM, G. K.: Temperature Dependence of the ^{57}Fe hfs in FeF_2 below the Néel Temperature. In: *J. Appl. Phys.* 38 (1967), S. 971
- [95] BELANGER, D. P. ; YOSHIKAWA, H.: Neutron scattering and the critical behavior of the three-dimensional Ising antiferromagnet FeF_2 . In: *Phys. Rev. B* 35 (1987), S. 4823
- [96] HELLER, P. ; BENEDEK, G. B.: Nuclear Magnetic Resonance in MnF_2 Near the Critical Point. In: *Phys. Rev. Lett* 8 (1962), S. 428
- [97] SCHULHOF, M. P. ; NATHANS, R. ; HELLER, P. ; LINZ, A.: Inelastic Neutron Scattering from MnF_2 in the Critical Region. In: *Phys. Rev. B* 4 (1971), S. 2254
- [98] HIRAKAWA, K. ; IKEDA, H.: Investigations of Two-Dimensional Ferromagnet K_2CuF_4 by Neutron Scattering. In: *J. Phys. Soc. Jpn.* 35 (1973), S. 1328
- [99] MOUSSA, F. ; HENNION, B. ; MOSS, J. ; PEPY, G.: Measurements of spin waves in K_2CuF_4 in the low energy range. In: *Solid State Communications* 27 (1978), S. 141
- [100] HIRAKAWA, K. ; YOSHIKAWA, H. ; UBUKOSHI, K.: Neutron Scattering Study of the Phase Transition in Two-Dimensional Planar Ferromagnet K_2CuF_4 . In: *J. Phys. Soc. Jpn.* 51 (1982), S. 2151
- [101] ALS-NIELSEN, J.: Experimental Test of Renormalization Group Theory on the Uniaxial, Dipolar Coupled Ferromagnet LiTbF_4 . In: *Phys. Rev. Lett.* 37 (1976), S. 1161
- [102] TUCCIARONE, A. ; LAU, H. Y. ; CORLISS, L. M. ; DELAPALME, A. ; HASTINGS, J. M.: Quantitative Analysis of Inelastic Scattering in Two-Crystal and Three-Crystal Neutron Spectrometry; Critical Scattering from RbMnF_3 . In: *Phys. Rev. B* 4 (1971), S. 3206

- [103] BERLIN, T. H. ; KAC, M.: The Spherical Model of a Ferromagnet. In: *Phys. Rev.* 86 (1952), S. 821
- [104] STANLEY, H. E.: Spherical Model as the Limit of Infinite Spin Dimensionality. In: *Phys. Rev.* 176 (1968), S. 718
- [105] FISHER, M. E. ; BARBER, M. N. ; JASNOW, D.: Helicity Modulus, Superfluidity, and Scaling in Isotropic Systems. In: *Phys. Rev. A* 8 (1973), S. 1111
- [106] BARBER, M. N. ; JASNOW, D. ; SINGH, S. ; WEINER, R. A.: Critical behaviour of the spherical model with enhanced surface exchange. In: *J. Phys. C* 7 (1974), S. 3491
- [107] MUKAMEL, D. ; KRINSKY, S.: Physical realizations of $n \geq 4$ -component vector models. I. Derivation of the Landau-Ginzburg-Wilson Hamiltonians. In: *Phys. Rev. B* 13 (1976), S. 5065
- [108] BAK, P. ; MUKAMEL, D.: Physical realizations of $n \geq 4$ -component vector models. III. Phase transitions in Cr, Eu, MnS₂, Ho, Dy, and Tb. In: *Phys. Rev. B* 13 (1976), S. 5086
- [109] KAWAMURA, H.: Phase Transition of the Three-Dimensional XY Antiferromagnet on the Layered-Triangular Lattice. In: *J. Phys. Soc. Japan* 55 (1986), S. 2095
- [110] RITCHIE, D. S. ; FISHER, M. E.: Finite-Size and Surface Effects in Heisenberg Films. In: *Phys. Rev. B* 7 (1973), S. 480
- [111] FALICOV, L. M. ; PIERCE, D. T. ; BADER, S. D. ; GRONSKY, R. ; HATHAWAY, K. B. ; HOPSTER, H. J. ; LAMBETH, D. N. ; PARKIN, S. S. P. ; PRINZ, G. ; SALAMON, M. ; SCHULLER, I. K. ; VICTORA, R. H.: Surface, interface, and thin-film magnetism. In: *J. Mater. Res.* 5 (1990), S. 1299
- [112] RAO, C. N. R. ; RAVEAU, B.: *Transition Metal Oxides*. Wiley-VCH, 1995
- [113] *Int. Tables for X-Ray Crystallography*. The Kynoch Press, 1968
- [114] LINKER, G.: *Supraleitende Eigenschaften und Struktur ionenbesessener Übergangsmetallschichten*, Forschungszentrum Karlsruhe, Diss., 1981
- [115] SEÑARÍS-RODRÍGUEZ, M. A. ; GOODENOUGH, J. B.: Magnetic and Transport Properties of the System La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} ($0 < x \leq 0.50$). In: *J. of Sol. Sta. Chem.* 118 (1995), S. 323
- [116] Neutron Scattering Experiments at the Research Reactor Jülich / Institut für Festkörperforschung. Forschungszentrum Jülich, 2003. – Forschungsbericht
- [117] Kap. B3 In: BRÜCKEL, T. ; KENTZINGER, E.: *Streuethoden zur Untersuchung von Dünnschichtsystemen*. Forschungszentrum Jülich, 1999, S. B3.1

- [118] MAJKRZAK, C. F. ; ANKNER, J. F. ; BERK, N. F. ; GIBBS, D.: *Neutron and X-ray Diffraction Studies of Magnetic Multilayers*. World Scientific, Singapore, 1994 (Magnetic Multilayers)
- [119] ZABEL, H.: Neutron reflectivity of spintronic materials. In: *Materials Today* 9 (2006), S. 42
- [120] FUCHS, D. ; MORAN, O. ; ADELMANN, P. ; PELLEGRIN, E. ; SCHUPPLER, S. ; SCHNEIDER, R.: Magnetic Properties of $\text{La}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{CoO}_3$ (A = Ca, Sr, Ba) Thin Films / ICM 2003. 2003. – Conference
- [121] KAUL, S. N.: Static Critical Phenomena In Ferromagnets With Quenched Disorder. In: *J. Magn. Magn. Mater.* 53 (1985), S. 5
- [122] KELLNER, W. U. ; ALBRECHT, T. ; FÄHNLE, M. ; KRONMÜLLER, H.: Magnetic Phase Transition In Amorphous And Crystalline Ferromagnets. In: *J. Magn. Magn. Mater.* 62 (1986), S. 169
- [123] MAROHNIC, Z. ; DROBAC, D. ; BABIC, E. ; ZADRO, K.: Critical Behavior of $\text{Fe}_{15}\text{Ni}_{65}\text{B}_{18}\text{Si}_2$ Ferromagnetic Glass. In: *J. Magn. Magn. Mater.* 38 (1983), S. 93
- [124] KAUL, S. N.: Critical phenomena and giant superparamagnetic moments above Curie point of the amorphous $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{60}\text{P}_{14}\text{B}_6$ alloy. In: *Phys. Rev. B* 23 (1981), Nr. 3, S. 1205
- [125] WESTERHOLT, K. ; SOBOTTA, G.: Critical exponents of the ferromagnetic solid solution system $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}_{0.50}\text{Se}_{0.50}$. In: *J. Phys. F* 13 (1983), S. 2371
- [126] HAUG, M. ; FÄHNLE, M. ; KRONMÜLLER, H. ; HABEREY, F.: Phase Transitions in Ordered and Disordered Ferrimagnets. II. Experimental Results. In: *phys. stat. sol. (b)* 144 (1987), S. 411
- [127] KELLNER, W.U. ; FÄHNLE, M. ; KRONMÜLLER, H. ; KAUL, S.N.: The Magnetic Phase Transition in Amorphous and Disordered Crystalline Ferromagnets. In: *Phys. Stat. Sol. (B)* 144 (1987), S. 397
- [128] AHARONI, A.: Amorphicity, heterogeneity, and the Arrott plots. In: *J. appl. Phys.* 56 (1984), S. 3479
- [129] FÄHNLE, M. ; KELLNER, W.-U. ; KRONMÜLLER, H.: Use of scaling plots in phase-transition studies. In: *Phys. Rev. B* 35 (1987), S. 3640
- [130] TANAKA, H. ; KAWAI, T.: Static and dynamical strain control of ferromagnetism in $(\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{CoO}_3/(\text{Ba,Sr,Ca})\text{TiO}_3$ artificial lattices. In: *Phys. Rev. B* 60 (1999), S. 14163

- [131] GROSS, R. ; MARX, A.: *Festkörperphysik - Vorlesungsskript zur Vorlesung im WS 2004/2005*. WMI Garching, 2004
- [132] BHATT, R. N. ; YOUNG, A. P.: Search for a transition in the three-dimensional J Ising spin-glass. In: *Phys. Rev. Lett.* 54 (1984), S. 924
- [133] OGIELSKI, A. T. ; MORGENSTERN, I.: Critical behavior of three-dimensional Ising spin-glass model. In: *Phys. Rev. Lett.* 54 (1985), S. 928
- [134] KENNING, G. G. ; SLAUGHTER, J. M. ; COWEN, J. A.: Finite-Size Effects in a CuMn Spin-Glass. In: *Phys. Rev. Lett.* 59 (1987), S. 2596
- [135] SCHNEIDER, C. M. ; BRESSLER, P. ; SCHUSTER, P. ; KIRSCHNER, J. ; DE MIGUEL, J. J. ; MIRANDA, R.: Curie temperature of ultrathin films of fcc-cobalt epitaxially grown on atomically flat Cu(100) surfaces. In: *Phys. Rev. Lett.* 64 (1990), S. 1059
- [136] QIU, Z. Q. ; PEARSON, J. ; BADER, S. D.: Asymmetry of the spin reorientation transition in ultrathin Fe films and wedges grown on Ag(100). In: *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993), S. 1006
- [137] GAJDZIK, M. ; TRAPPMANN, T. ; SÜRGER, C. ; v. LÖHNESEN, H.: Morphology and magnetic properties of submonolayer Gd films. In: *Phys. Rev. B* 57 (1998), S. 3525
- [138] KUHN, P. L. ; HOCH, M. J. R. ; MOULTON, W. G. ; REYES, A. P. ; WU, J. ; LEIGHTON, C.: Magnetic Phase Separation in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ by ^{59}Co Nuclear Magnetic Resonance. In: *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003), S. 127202
- [139] CAMPANA, O. M.: *Leitfähigkeitsmechanismen in dünnen SrTiO_3 -Barrieren und ihr Einfluß auf die Funktion supraleitender Quasiteilchen-Injektionsbauelemente*, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, FZKA 6738, Diss., 2002
- [140] WAGNER, P. ; GORDON, I. ; TRAPPENIERS, L. ; VANACKEN, J. ; HERLACH, F. ; MOSHCHALOV, V. V. ; BRUYNSERAEDE, Y.: Spin Dependent Hopping and Colossal Negative Magnetoresistance in Epitaxial $\text{Nd}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{MnO}_3$ Films in Fields up to 50 T. In: *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998), S. 3980
- [141] SCHREIBER, F.: *Grundlagen der Röntgen- und Neutronenbeugung*. MPI Stuttgart, 2003
- [142] SINHA, S. K. ; SIROTA, E. B. ; GAROFF, S. ; STANLEY, H. B.: X-ray and neutron scattering from rough surfaces. In: *Phys. Rev. B* 38 (1988), S. 2297
- [143] KENTZINGER, E. ; FRIELINGSHAUS, H. ; RÜCKER, U. ; IOFFE, A. ; RICHTER, D. ; BRÜCKEL, Th. ; BRÜCKEL, Th. (Hrsg.) ; RICHTER, D. (Hrsg.) ; TIETZE-JAENSCH, H. (Hrsg.) ; ZORN, R. (Hrsg.). *Probing lateral magnetic nanostructures by polarized GISANS*. 2003

- [144] PARRATT, L. G.: Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays. In: *Phys. Rev.* 95 (1954), S. 359
- [145] ANKNER, J. F. ; FELCHER, G. P.: Polarized-neutron reflectometry. In: *J. Magn. Magn. Mat.* 200 (1999), S. 741
- [146] MAJKRZAK, C.F.: Neutron scattering studies of magnetic thin films and multilayers. In: *Physica B* 221 (1996), S. 342
- [147] ZABEL, H.: X-ray and neutron reflectivity analysis of thin films and superlattices. In: *Appl. Phys. A* 58 (1994), S. 159
- [148] KENTZINGER, E. ; RÜCKER, U. ; TOPERVERG, B. P.: Simulations of off-specular scattering of polarized neutrons from laterally patterned magnetic multilayers. In: *Physica B* 335 (2003), S. 82
- [149] SCHWARZ, T. ; FUCHS, D. ; KENTZINGER, E. ; SCHNEIDER, R. ; v. LÖHNEYSEN, H.: Investigation of magnetic phase separation in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ thin films by neutron reflectometry. In: *to be published* (2007)
- [150] BANERJEE, B. K.: On a generalised approach to first and second order magnetic transitions. In: *Phys. Lett.* 12 (1964), S. 16
- [151] LANDAU, L.: Theory of phase changes. I. In: *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 7 (1937), S. 19
- [152] GINZBURG, V. L.: Behavior of ferromagnetic substances in the vicinity of the Curie point. In: *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 17 (1947), S. 833
- [153] BEAN, C. P. ; RODBELL, D. S.: Magnetic Disorder as a First-Order Phase Transformation. In: *Phys. Rev.* 126 (1962), S. 104
- [154] GHOSH, K. ; LOBB, C. J. ; GREENE, R. L. ; KARABASHEV, S. G. ; SHULYATEV, D. A. ; ARSENOV, A. A. ; MUKOVSKII, Y.: Critical Phenomena in the Double-Exchange Ferromagnet $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. In: *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998), S. 4740
- [155] ALONSO, J. L. ; FERNANDEZ, L. A. ; GUINEA, F. ; LALIENA, V. ; MARTIN-MAYOR, V.: Hybrid Monte Carlo algorithm for the double exchange model. In: *Nucl. Phys. B* 596 (2001), S. 587
- [156] MIRA, J. ; RIVAS, J. ; RIVADULLA, F. ; VÁZQUEZ-VÁZQUEZ, C. ; LÓPEZ-QUINTELA, M. A.: Change from first- to second-order magnetic phase transition in $\text{La}_{2/3}(\text{Ca}, \text{Sr})_{1/3}\text{MnO}_3$ perovskites. In: *Phys. Rev. B* 60 (1999), S. 2998
- [157] MOUTIS, N. ; PANAGIOTOPOULOS, I. ; PISSAS, M. ; NIARCHOS, D.: Structural and magnetic properties of $\text{La}_{0.67}(\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x})_{0.33}\text{MnO}_3$ perovskites ($0 \leq x \leq 1$). In: *Phys. Rev. B* 59 (1999), S. 1129

- [158] MOZURKEWICH, G. ; SALAMON, M. B. ; INDERHEES, S. E.: Crossover analysis of the heat capacity of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ near T_c : Evidence for XY-like critical behavior. In: *Phys. Rev. B* 46 (1992), S. 11914
- [159] TSUBOUCHI, Shingo ; KYÔMEN, Tôru ; ITOH, Mitsuru: Calorimetric study of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$): Evidence for long-range ferromagnetic ordering for $x \geq 0.3$. In: *Phys. Rev. B* 67 (2003), S. 094437
- [160] PHELAN, D. ; LOUCA, Despina ; ROSENKRANZ, S. ; LEE, S.-H. ; QIU, Y. ; CHUPAS, P. J. ; OSBORN, R. ; ZHENG, H. ; MITCHELL, J. F. ; COPLEY, J. R. D. ; SARRAO, J. L. ; MORITOMO, Y.: Nanomagnetic Droplets and Implications to Orbital Ordering in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$. In: *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006), S. 017201
- [161] TARAN, S. ; CHAUDHURI, B. K. ; CHATTERJEE, S. ; YANG, H. D. ; NEELESHWAR, S. ; CHEN, Y. Y.: Critical exponents of the $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, and $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ systems showing correlation between transport and magnetic properties. In: *J. Appl. Phys.* 98 (2005), S. 103903
- [162] MIRA, J. ; RIVAS, J. ; VÁZQUEZ, M. ; GARCÍA-BENEYTEZ, J. M. ; ARCAS, J. ; SÁNCHEZ, R. D. ; SEÑARÍS-RODRÍGUEZ, M. A.: Critical exponents of the ferromagnetic-paramagnetic phase transition of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($0.20 < x < 0.30$). In: *Phys. Rev. B* 59 (1999), S. 123
- [163] KILIAN, U. ; WEBER, C.: *Lexikon der Physik*. Spektrum Akademischer Verlag, 2003
- [164] NOAKES, J. E. ; TORNBERG, N. E. ; ARROTT, A.: Initial Susceptibility of Iron and Iron Alloys Just Above Their Curie Temperatures. In: *J. Appl. Phys.* 37 (1966), S. 1264
- [165] MCELFRISH, M.: Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements Featuring Quantum Design's Magnetic Property Measurement System / Quantum Design. 1994. – Forschungsbericht

Anhang A

Matlab-Programm zum Arrott-Auswerteverfahren

Im folgenden der Quellcode für das Matlab-Programm zur praktischen Durchführung des Arrott-Auswerteverfahrens.

```
function doarrott(Data);
function [YAxis,XAxis,Slope]=doarrott2(Data);
% function [M,H,Temps]=doarrott(Data);
% filename : SQUID-Date containing Isotherms
% YAxis : Y-Achsen-Abstand
% XAxis : X-Achsen-Abstand
% Slope : Steigung der Fits
% Do some Plots ... 18/08/2006
warning off all
%input-area... here we get the necessary informations
disp('=====')
disp('Arrottplots - a tool to find a good pair of beta and gamma to explain the critical behavior')
disp('=====')
disp(' ')
disp('Please enter the following values:')
T_start = input('Temperature Start: ');
T_end = input('Temperature End: ');
T_step = input('Temperature Step: ');
b_start = input('Beta start value : ');
b_step = input('Beta step size : ');
b_end = input('Beta end value : ');
g_start = input('Gamma start value : ');
g_step = input('Gamma step size : ');
g_end = input('Gamma end value : ');
TC = input('TC (Curie temperature) : ');
```

```

end
if end_index>0
M=M(:,start_index:end_index);
H=H(:,start_index:end_index);
T=T(:,start_index:end_index);
Temps=Temps(:,start_index:end_index);
end
%Start Fitting
start_time=clock;
counter=0;
Rsquare_min=999999999999999999;
Rsquare=[];
%Smoothing the curves
M2=[];
if smoothing==1
disp('smoothing...')
smoothpar = input('smoothingparameter (0.3) : ');
for i=1:1:size(M,2)
m2=smooth(H(:,i),M(:,i),smoothpar,'rloess');
M2=[M2 m2];
end
disp('smoothing done.')
else
M2=M;
end
backoffset=[];
for j=1:1:size(H,2)
for i=size(H,1):-1:1
if H(i,j)~=0
backoffset=[backoffset; i];
break;
end
end
end
%Fitting itself
for b=b_start:b_step:b_end
for g=g_start:g_step:g_end
gof3b=0;
X=(H./M2).^(1/g);
Y=M2.^(1/b);
X2=X./max(max(X));
Y2=Y./max(max(Y));
for i=1:size(M,2)
x=X2(offset:backoffset(i,1),i);
y=Y2(offset:backoffset(i,1),i);
[actualfit,gof1,out1]=fit(x,y,'poly1');
gof3b=gof3b+gof1.rsquare;

```

```
counter=counter+1;
end
R=1-gof3b/size(M,2);
Rsquare=[Rsquare R];
if R<Rsquare_min
Rsquare_min=R;
b_rsquare_min=b;
g_rsquare_min=g;
end
end
end
disp(' ')
disp('The best fitting was obtained for the following pair of values.')
disp(' ')
disp(['beta = ' num2str(b_rsquare_min)])
disp(['gamma = ' num2str(g_rsquare_min)])
figure
hold all
for i=1:size(Temps,2)
plot(H(offset:backoffset(i,1),i),M2(offset:backoffset(i,1),i),'-o','MarkerSize',4)
end;
Legende=[];
for i=1:size(Temps,2)
Legende=[Legende; int2str(Temps(i))];
end
legend(Legende,'Location','SouthEast')
axis([0 max(max(H)) 0 max(max(M))])
%[a,b,c,d]=fileparts(filename);
title('Isotherms');
hold off
figure
X=(H./M2).^(1/g_rsquare_min);
Y=M2.^(1/b_rsquare_min);
X2=X./max(max(X));
Y2=Y./max(max(Y));
XAxis=[];
YAxis=[];
Slope=[];
hold all
%plot(X2(offset:size(M2,1),:),Y2(offset:size(M,1),:));
for i=1:1:size(M2,2)
x=X2(offset:backoffset(i,1),i);
y=Y2(offset:backoffset(i,1),i);
plot(x,y,'-o','MarkerSize',4);
[actualfit,gof1,out1]=fit(x,y,'poly1');
gof3b=gof3b+gof1.rsquare;
```

```

Slope=[Slope; actualfit.p1];
YAxis=[YAxis; actualfit.p2];
XAxis=[XAxis; (-1*actualfit.p2)/actualfit.p1];
plot(actualfit);
counter=counter+1;
end
legend(Legende,'Location','SouthEast')
axis([0 1 0 1])
title({'\beta = ' num2str(b_rsquare_min) ' and \gamma = ' num2str(g_rsquare_min)});
hold offMatura, dum libido manet
duration = etime(clock,start_time);
disp(' ');
disp('=====')
disp(['Duration of the whole process: ' num2str(duration) ' secs for ' int2str(counter) ' calculations.' ])
hours=0;
if duration/3600 >= 1
hours=(duration/3600) - mod(duration/3600,1);
end
duration=duration - hours*3600;
minutes=0;
if duration/60 >= 1
minutes=(duration/60) - mod(duration/60,1);
end
duration=duration - minutes*60;
disp(['Duration: ' int2str(hours) ' h ' int2str(minutes) ' min ' int2str(duration) ' secs'])
timeperfit = duration/counter;
disp([num2str(timeperfit) ' secs/calculation'])
time=clock;
disp(['Endtime: ' int2str(time(4)) ':' int2str(time(5)) ':' int2str(time(6))])
disp('=====')

```


Anhang B

Oxford-8T-Kryostatsystem

Zur Messung von Magnetotransporteigenschaften wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Messsystem aufgebaut, das eine ausführliche Charakterisierung dünner Schichten in Feldstärken von ± 80 kOe innerhalb eines Temperaturbereichs von 1.5 K bis 300 K gestattet. Neben dem reinen Aufbau und der Inbetriebnahme des Systems entstand ein komplettes Steuer- und Messprogramm, welches alle einzelnen Parameter der integrierten Geräte ändern und Messungen sequenzgesteuert automatisiert durchführen kann. Dieses System wird mittlerweile zur Messung verschiedenster Widerstandskurven ($R(T)$, $R(H)$), Hall-Widerständen, U-I-Kennlinien, usw. genutzt.

Der Aufbau setzt sich aus mehreren Geräten zusammen, welche nach Belieben ohne große Probleme ergänzt bzw. auch geändert werden können. Das zuständige Messprogramm lässt Änderungen mit wenigen Schritten zu. Im Augenblick besteht der Aufbau aus drei Gruppen von Geräten. Zum einen die Hauptgruppe, das Oxford-System, bestehend aus einer Stromversorgung für den Magneten (Oxford PS 120; ± 80 kOe entspricht einem jeweiligen Strom von bis zu 96 A), einem Temperaturcontroller (Oxford ITC 502) und einer Füllstandsanzeige (Oxford ILM 210) für das für den Betrieb notwendige flüssige Helium. Ergänzt wurde diese Gruppe durch einen in Zusammenarbeit mit der elektronischen Werkstatt gebauten Magnetfeld-/Strom-Umpoler, der es nun ermöglicht, den Magneten von minus bis plus 8 T einzusetzen, da von Hause aus keine bipolare Stromquelle zur Verfügung stand. Dieser Umpoler kann via USB an einen Computer angeschlossen und über diesen und auch unabhängig davon manuell betrieben werden. In der zweiten Gruppe stehen drei verschiedene Stromquellen zur Verfügung, die ihre unterschiedlichen Schwerpunkte in den jeweiligen Strom- und Spannungsbereichen haben (Burster Digistant 4462, Agilent 6614C und Keithley 237 Highvoltage Source). Des Weiteren bildet ein Lock-In Verstärker (Perkin-Elmer 7225 DSP Lock-In Amplifier) den Übergang zur letzten Gruppe. Übergang daher, da er den für AC-Messungen wichtigen Wechselstrom zur Verfügung stellt und auf der anderen Seite gleichzeitig als Spannungsmessgerät dient. Damit wären wir in der letzten Gruppe, welche sich auf die Messgeräte an sich beschränkt. Hier stehen neben dem Lock-In-Amplifier noch vier weitere Digitalmultimeter der Firma Agilent zur Verfügung (zwei Nano-Volt-Meter 34420A und zwei "normale" 34401A).

Um all diese Geräte gemeinsam zu betreiben, entstand das folgende Programm. Das Programm zur Kontrolle und sequentiellen Steuerung des Systems wurde parallel zu dieser Arbeit in Delphi geschrieben, entwickelt und an die Wünsche der Nutzer angepasst. Es erlaubt die Kontrolle der einzelnen Geräte und es lassen sich Sequenzen für verschiedene automatisierte Messvorgänge erstellen.

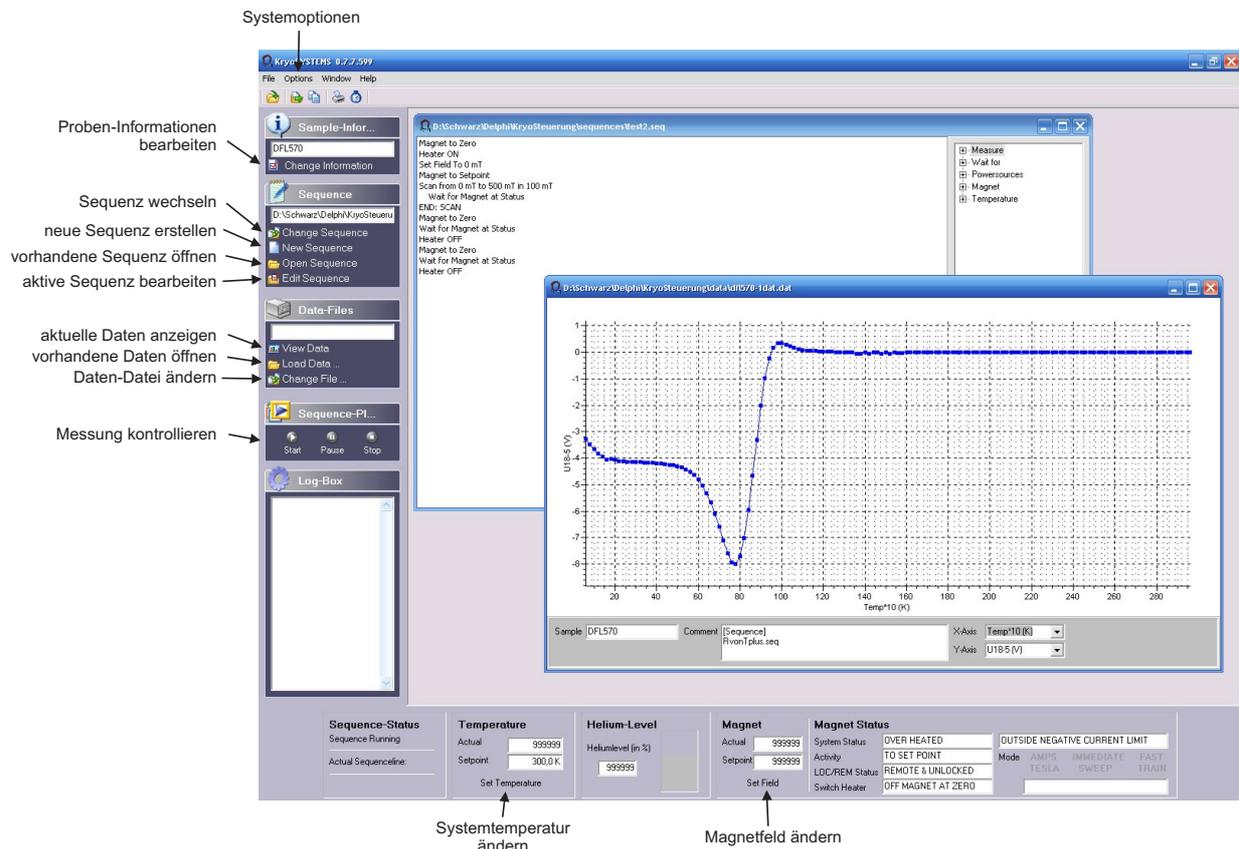


Abbildung B.1: KryoSYSTEMS - Steuer- und Messprogramm für ein Oxford-Kryostat-Messsystem

Ein besonderer Punkt ist der, dass sich alle Steuerbefehle und Sequenz-Befehle im Programm durch den jeweiligen Anwender verändern lassen, ohne am Quellcode selbst etwas ändern zu müssen. Abbildung B.1 zeigt die Programmoberfläche.

B.1 Geräte

Der Aufbau setzt sich aus mehreren Geräten zusammen. Im Folgenden ein kurzer Überblick:

- Oxford-System: bestehend aus

- Stromversorgung für den Magneten (Oxford PS 120)
- Temperaturcontroller (Oxford ITC 502)
- LHe-Füllstandsanzeige (Oxford ILM 210)
- Digitalmultimeter
 - Zwei Nano-Volt-Digitalmultimeter (Agilent 34420A)
 - Zwei normale Volt-Digitalmultimeter (Agilent 34401A)
- Lock-In-Amplifier (Perkin-Elmer 7225 DSP Lock-In Amplifier)
- Stromquellen
 - Nano-Ampere-Stromquelle (Burster Digistant 4462)
 - Stromquelle (Agilent 6614C)
 - Hoch-Volt-Stromquelle (Keithley 237 High Voltage Source)
- Magnetfeld-Umpoler (selfmade)

Die oben erwähnten Gerätschaften können komplett mit der im Anschluss vorgestellten Software gesteuert werden.

B.2 Software

Das Programm zur Kontrolle und sequentiellen Steuerung des Systems wurde in Delphi geschrieben und entwickelt. Es erlaubt die Kontrolle der einzelnen Geräte und es lassen sich Sequenzen für verschiedene automatisierte Messvorgänge erstellen (Abbildung B.1). Ein besonderer Punkt ist, dass sich alle Steuerbefehle und Sequenz-Befehle im Programm durch den jeweiligen Anwender ändern lassen, ohne am Quellcode etwas ändern zu müssen. In Abbildung B.1 wird unter anderem auf die wichtigsten Menüpunkte und Felder hingewiesen. Im Folgenden werden die wichtigsten Komponenten der Software kurz dargestellt und ihr Nutzen erklärt.

B.2.1 Gerätanager

Im Gerätanager (unter Options - Options - Devices) können bis zu 10 Messgeräte angemeldet werden (Abbildung B.2). Für jedes einzelne Gerät lassen sich Gerätebezeichnung, GPIB-Adresse und das Befehlsendzeichen festlegen (CR, LF, CR+LF oder auch keins)¹.

Mit "get GPIB-ID" kann man die Standard-ID des in der oberen Liste ausgewählten Gerätes auslesen, soweit diese Funktion durch das Gerät unterstützt wird.

¹CR : carriage return (entspricht dem ASCII-Code #13), LF : line feed (entspricht dem ASCII-Code #10)



Abbildung B.2: KryoSYSTEMS - Gerätanager

B.2.2 Befehlseditor

Innerhalb des Befehlseditors (Options - Options - Sequence Command Editor) kann alles rund um die Automatisierung der Messungen festgelegt werden (Abbildung B.3). Es können

- *Gruppen* ("Insert New Menuendpoint"), unter denen bestimmte Befehle zusammengefasst werden können, und
- *Befehle* ("Insert New Command") angelegt werden.

Bei neuen Befehlen müssen bestimmte Eigenschaft angelegt sein, wie

- der *Name*, der im Befehlsmenü später dem Befehl entspricht,
- "*Shown Text in Sequence*", der Text, der später in den einzelnen Sequenzen angezeigt wird, "%s" entspricht hier den Platzhaltern für einzutragende Werte, wie z. B. "set field to %s mT", hier wird später %s durch den Wert für das Feld ersetzt,
- *Befehl* ("Command"), der eigentliche Befehl, der zum Ausführen notwendig ist, dieser ist gerätespezifisch und kann wiederum auch durch den %s-Platzhalter ergänzt werden,
- *Gerät* ("device"), dies entspricht dem Gerät, welchem der Befehl mitgeteilt werden soll,

- *Fenster-Typ* ("value-window"), hier legt man den Typ des Eingabefenster fest ("none" : kein Fenster, "Scan-From-To" : Scan-/Schleifen-Fenster und "Set Value" zur Festlegung eines Wertes, und
- den *Schreib-/Lesemodus* ("Mode"), hier wählt man den Modus aus, welcher Art der auszuführende Befehl ist, ob man nur einen Befehl senden will oder auch eine Antwort erwartet bzw. nur auf bestimmte Werte oder einen bestimmte Zeit warten möchte.

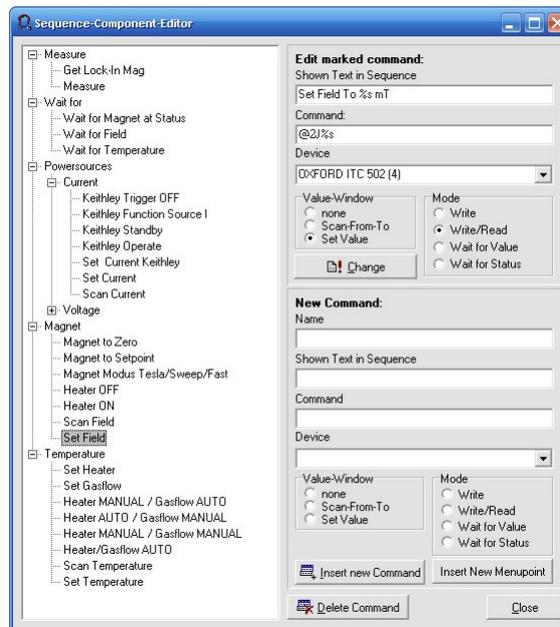


Abbildung B.3: KryoSYSTEMS - Befehlseditor

B.2.3 Standardmessparameter

Ein weiterer essenzieller Punkt ist das Fenster der Standardmessparameter (Options - Standard-Readings). In diesem Fenster (Abbildung B.4) werden alle Messbefehle gesammelt, die während einer Messung, bei Aufrufen des Befehls "Measure", ermittelt werden sollen. Hierbei werden die Geräte in der gelisteten Reihenfolge abgearbeitet.

B.2.4 Sequenzeditor

Der Sequenzeditor (Abbildung B.5) dient zur Erstellung der Messsequenzen. Durch Doppelklicken auf die einzelnen Befehle der rechten Seite können diese in die Sequenz eingefügt werden. Außerdem können alle Einträge nachträglich durch einen Doppelklick auf den jeweiligen Eintrag korrigiert bzw. verändert werden. Auch Ausschneiden, Kopieren, Einfügen

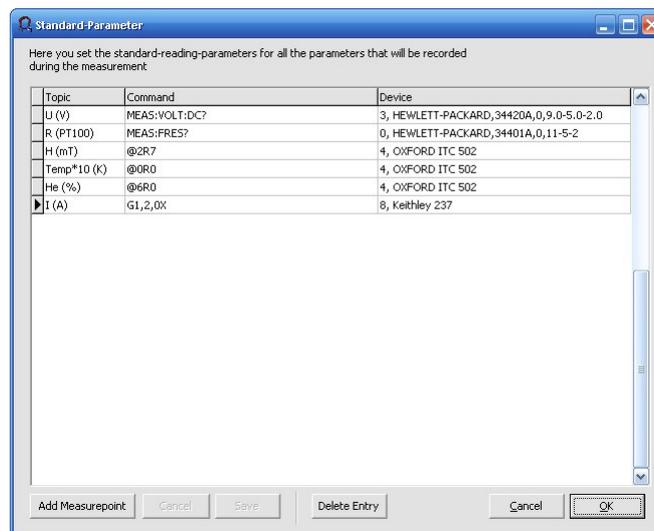


Abbildung B.4: KryoSYSTEMS - Standardmessparameter

und "Drag and Drop" der Einträge ist möglich. Es gilt hierbei zu beachten, dass die Sequenzen exakt erstellt werden. Sie müssen entsprechend einer manuellen Vorgehensweise erstellt werden, also z. B. nicht vergessen den Heater des Magneten anzuschalten bevor ein Feld angefahren werden kann. Beispiele hierfür liegen dem Programm bei.

B.2.5 Plot-Fenster

Die Plotdarstellung bzw. das Plot-Fenster (Abbildung B.6) dient der Darstellung aktueller oder ältere Messungen, d. h. auch laufende Messungen können dargestellt werden. Das Fenster ermöglicht zum einen eine Variation der darzustellenden Daten, also eine Änderung der Datenreihen für die X- bzw. Y-Achse, und zum anderen kann auch durch einen Rechtsklick auf die Kurven die Art der Darstellung geändert werden (Hintergrund-, Achsen- oder Kurvenfarbe bzw. auch ein An- und Ausschalten des Gitters in X- oder Y-Richtung).

B.2.6 Beispiel-Messung

Abschließend soll an einem kurzen Beispiel die Vorgehensweise zum Start einer Messung beschrieben werden (siehe hierzu auch Abbildung B.1).

1. Vergewissern, das alle Geräte angeschalten sind, die Probe eingebaut und korrekt verkabelt ist.
2. KryoSYSTEMS starten.
3. "Sample-Information" ausfüllen

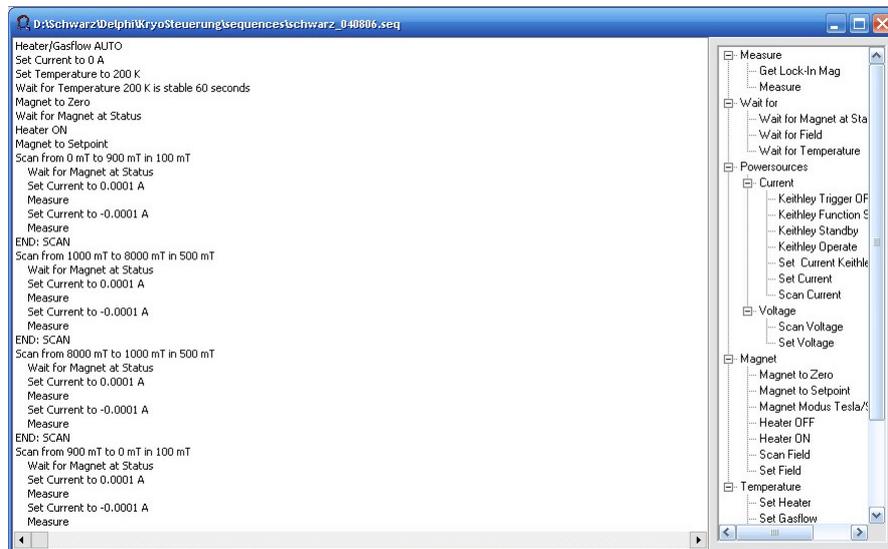


Abbildung B.5: KryoSYSTEMS - Sequenzeditor

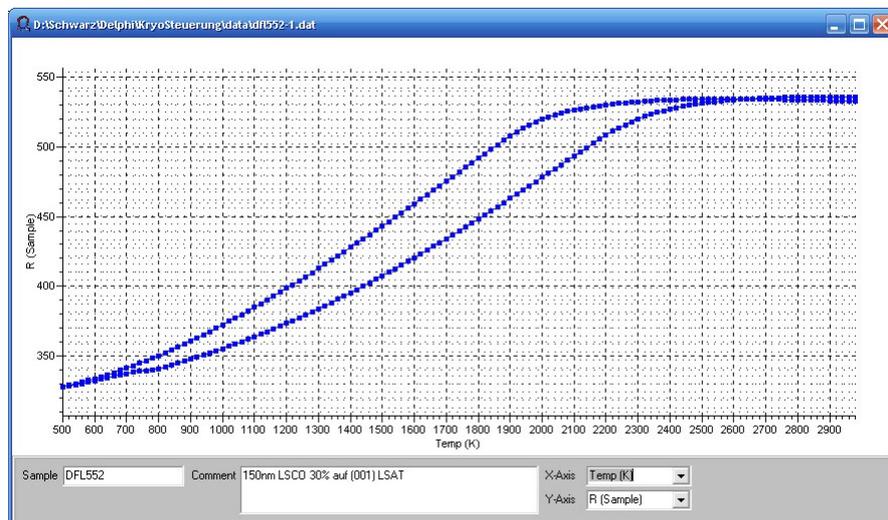


Abbildung B.6: KryoSYSTEMS - Plot-Fenster

4. Sequenz auswählen bzw. ggf. eine neue Sequenz erstellen. Dazu entweder über "Change Sequence" eine passende auswählen bzw. über "New Sequence" eine neue erstellen.
5. "Change File" legt die Datei fest, in welcher die Daten gespeichert werden.
6. Unter "Options - Options - Standard-Readings" überprüfen, ob alle relevanten Werte aufgezeichnet werden.
7. Durch einen Klick auf "Start" die eigentliche Messung starten.

Die Messpunkte werden nach jeder Messung im ASCII-Code in die zuvor festgelegte Datei gespeichert und können anschließend problemlos mit den verschiedensten Datenverarbeitungsprogrammen weiter verwendet und bearbeitet werden (z. B. Origin, Microsoft Excel, usw.).