

Universität Würzburg
Fakultät für Physik
Lehrstuhl für Experimentelle Physik IV

**Winkel- und Temperaturabhängigkeit der
magnetokristallinen Anisotropieenergie und der
mikroskopischen magnetischen Momente des
ferromagnetischen Halbmetalls CrO₂**

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades der
Bayerischen Julius-Maximilians-Universität
Würzburg

Vorgelegt von:
Stefan Gold
aus Würzburg

Würzburg, 2005

Eingereicht am: 25.10.05

1. Gutachterin: Prof. Dr. Gisela Schütz
2. Gutachter: Prof. Dr. Jean Geurts
3. Gutachter:
der Dissertation.

1. Prüfer: Prof. Dr. Gisela Schütz
2. Prüfer: Prof. Dr. Jean Geurts
3. Prüfer:
im Promotionskolloquium.

Tag des Promotionskolloquiums:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Inhaltsverzeichnis:

1 Einleitung	5
2 Grundlagen und physikalische Aspekte.....	7
2.1 Theorie des Magnetismus	8
2.1.1 Mikroskopische magnetische Momente.....	8
2.1.1.1 Das magnetische Bahnmoment	8
2.1.1.2 Das magnetische Spinmoment	9
2.1.1.3 Freies Atom und die Hundschen Regeln.....	9
2.1.2 Dia- und Paramagnetismus.....	10
2.1.3 Ferro-, Ferri- und Antiferromagnetismus.....	11
2.1.3.1 Austauschfeld und Heisenbergmodell.....	11
2.1.3.2 Bandmagnetismus, Stonerkriterium und Hubbard-Modell	13
2.1.4 Orbitale Momente im Übergang vom Atom zum Festkörper	14
2.1.5 Der magnetische Dipoloperator (T_z -Term).....	14
2.1.6 Magnetokristalline Anisotropie und ihre Ursachen	15
2.2 Absorption von zirkularer Röntgenstrahlung.....	17
2.2.1 Photoeffekt und Fermi's Goldene Regel.....	17
2.2.2 Theorie des XMCD-Effektes (X-ray magnetic circular dichroism).....	18
2.2.2.1 Summenregeln.....	21
2.2.2.2 Momentenanalyse.....	22
2.3 Erzeugung von Synchrotronstrahlung.....	25
2.4 Messapparatur und Messprinzip	28
3 Messmethodik und Auswertung	30
3.1 Ablauf einer Messung	30
3.2 Einfluss von externen Magnet- und elektrischen Feldern	32
3.3 Aufbereitung der Rohdaten.....	36
3.3.1 Fit-Normierung von unterschiedlichen Spektren	38
3.3.2 Selbstabsorptionskorrektur	40
3.3.3 Ausgleichen der Magnetfeldeinflüsse in den XMCD-Daten	42
3.3.4 Messungen von Magnetisierungsverläufen.....	43
3.3.4.1 Elementspezifische Hysteresen mittels XMCD im TEY-Modus.....	43
3.3.4.2 Magnetisierungsverläufe mittels SQUID-Messungen	47
4 Untersuchungen an CrO₂-Filmen	48
4.1 Probeneigenschaften und Probenherstellung	50
4.2 Energieeichung und Selbstabsorptionsabschätzung	53
4.3 Winkelabhängigkeiten von Chrom L _{2,3} XMCD-Spektren	56
4.4 Winkelabhängigkeiten von Sauerstoff K-Kanten XAS- und XMCD-Spektren	69
4.5 Änderung der magnetokristallinen Anisotropieenergie	75
4.6 Überprüfung des Bruno- und van der Laan-Modells der MAE.....	76
4.7 Temperaturabhängigkeit der magnetischen Momente von CrO ₂ : Cr L _{2,3}	78
4.8 Erzeugung von Bahnmomenten nach dem Brunomodell.....	82
4.9 Überprüfung des van der Laan Modells der MAE	83
4.10 Diskussion	86
5 Aufbau einer neuen Messapparatur mit neuem Magnetsystem.....	88
5.1 Vorplanungsphase	88
5.3 Der Manipulator und die möglichen Messmethoden.....	91
5.4 Transfer, Präparationsmöglichkeiten, UHV-System und Aufbau	93
5.5 Erste Ergebnisse	95

6 Zusammenfassung und Ausblick	97
Conclusion	100
Literaturverzeichnis	102
Danksagung.....	108
Lebenslauf	109

1 Einleitung

Der ständige Bedarf an immer größeren Datenspeichern wird im Moment noch durch eine immer ausgeprägtere Miniaturisierung der Speichermedien erreicht. Allerdings ist dieser Miniaturisierung eine natürliche Grenze gesetzt, das superparamagnetische Limit. Dies ist der Punkt, an dem sich auch ferromagnetische Teilchen makroskopisch wie ein Paramagnet verhalten und damit für eine Datenspeicherung unbrauchbar sind.

Diese Grenze kann durch die Erhöhung der magnetokristallinen Anisotropieenergie (MAE) erweitert werden, allerdings sind die Ursachen für dieses entscheidende magnetische Verhalten noch weitgehend unverstanden.

Ein Ziel dieser Arbeit ist es daher, die erzeugenden Wechselwirkungsmechanismen für die magnetokristalline Anisotropie, laut der Theorie von P. Bruno und G. van der Laan das Bahnmoment und der magnetische Dipolterm, mit dieser in Zusammenhang zu bringen und quantitativ und qualitativ zu untersuchen.

Als Modell für diese Untersuchungen diene im Rahmen dieser Arbeit das berühmte Speichermedium CrO_2 . Dieses System, bereits seit Jahren in Pulverform bekannt für seinen Einsatz in Bandspeichermedien, ist in den letzten Jahren wieder stark untersucht worden. Grund hierfür ist die zunächst theoretisch vorhergesagt und inzwischen nachgewiesene Tatsache, dass eine fast vollständige Spinpolarisation an der Fermikante vorliegt. Dies macht das metastabile System außerordentlich attraktiv für die mögliche Verwendung als Spin-Injektor in einem Quanten-Computer. Dieser wichtige Schritt, die Injektion von 100% spinpolarisierten Elektronen in ein anderes Material, ist inzwischen auch gelungen. Somit ist CrO_2 , neben Fe_3O_4 eines der wenigen oxidischen magnetischen Halbmetalle, ein wichtiger Kandidat für sämtliche Spintronic-Anwendungen.

Die hier gezeigten Untersuchungen an epitaktisch gewachsenen CrO_2 -Filmen sind erst durch die ständige Verbesserung der Herstellungsbedingungen möglich gewesen. Der Gruppe um G. Güntherodt, von denen wir die Proben erhalten haben, sei bereits an dieser Stelle für die gute Zusammenarbeit gedankt.

Untersucht wurden im Rahmen dieser Arbeit sowohl die intrinsischen magnetischen Momente sowie die Anisotropie mit zwei Messmethoden. Es handelt sich hierbei um die XMCD-Spektroskopie (X-ray magnetic circular dichroism) sowie um SQUID-Magnetometrie.

Die Untersuchung von magnetischen Materialien mittels Röntgentechniken hat in den letzten Jahren enorm an Stellenwert gewonnen. Seit der Entdeckung des XMCD-Effektes im harten und im weichen Röntgenbereich, der Veröffentlichung der Summenregeln sowie des Beweises ihrer Anwendbarkeit, ist die Anzahl der Veröffentlichungen auf diesem Gebiet sowie ebenfalls die Anzahl der wissenschaftlichen Gruppen, die sich mit dieser Messmethodik beschäftigen, dramatisch gewachsen. Eine vollständige Untersuchung einer magnetischen Eigenschaft ist ohne das Ausnutzen von Röntgentechniken nicht mehr vorstellbar.

In der hier vorliegenden Arbeit wurden die magnetischen Eigenschaften des ferromagnetischen Halbmetalls CrO_2 sowohl in Abhängigkeit des Winkels, den man im Bezug auf die Hauptachsen einnimmt, sowie von der Temperatur in einem Bereich zwischen 20 K und 330 K untersucht. Es gelang, eine deutliche Änderung der magnetischen Eigenschaften des Materials beim Wechsel von der intrinschen a- auf die c-Achse zu erforschen. Es konnten quantitative Aussagen über die Entstehung der magnetokristallinen Anisotropieenergie gemacht werden, mit deren Hilfe erstmalig die Anwendbarkeit der Modelle von Bruno und van der Laan überprüft werden konnten.

In der Temperaturabhängigkeit konnten diese Modelle nochmals überprüft werden, und es wurde gezeigt, dass die Entstehung des eigentlich ausgelöschten Bahnmomentes und des magnetischen Dipoltermes sowie der MAE, gemäß den Modellen von van der Laan und Bruno, von der Gesamtmagnetisierung abhängen.

Für den Fall des CrO_2 konnte weiterhin gezeigt werden, dass ein Bandmodell eine sehr gute Beschreibung des Systems liefert. In einer weiteren Auswertung wurde ein möglicher Grund für den Wechsel der magnetisch leichten Richtung im Falle besonders dünner CrO_2 -Filme gefunden.

Die vollständige Auswertung konnte nicht mit herkömmlichen Summenregeln stattfinden. Grund ist die im Falle von CrO_2 zu kleine Aufspaltung der Cr $L_{2,3}$ -Kanten, die eine notwendige unabhängige Bestimmung von spektralen L_2 - und L_3 -Anteilen verhindert. Es wurde daher eine in unserer Gruppe entwickelte Auswertemethodik benutzt, die nicht nur die integralen Anteile berücksichtigt, sondern auch die Spektrenform in Betracht zieht. Damit ist es möglich, auch überlappende Strukturen eindeutig der L_2 oder L_3 -Kante zuzuordnen.

Durch die in situ Aufzeichnung von XMCD-Hysteresekurven konnte es im Rahmen dieser Arbeit gelingen, das Magnetisierungsverhalten in der identischen Geometrie wie die XMCD-Untersuchungen zu erhalten. Die Magnetisierungskurven zeigen eine leichte Richtung entlang der rutilen c-Achse. Die derart extrahierte MAE wurde in einem weiteren Schritt mit Hilfe des van der Laan-Modells auch quantitativ erklärt.

Zusätzlich zu den Cr-Spektren wurden auch Daten an der Sauerstoff K-Kante aufgenommen. Die nichtmagnetischen Absorptionsdaten liefern eine starke Abhängigkeit vom Winkel zwischen einfallendem Lichtvektor und Probenachse, in quantitativer Übereinstimmung mit aktuellen Literaturdaten. In den magnetischen Messungen zeigt sich im Vergleich mit den Cr $L_{2,3}$ -Kanten eine deutliche Korrelation mit den extrahierten Bahnmomenten des Cr. Dies ist eine Bestätigung für die Anwendbarkeit der Momentenanalyse im Falle von CrO_2 .

In einem experimentellen Teil der Arbeit wurde eine vollständig neue XMCD-Apparatur geplant und aufgebaut. Mit dieser steht der Gruppe erstmalig die Möglichkeit offen, auch hartmagnetische Proben in einer akzeptablen Messzeit zu untersuchen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch vorgesehen, Proben unter Ultra-Hoch-Vakuum in unterschiedliche Kammern transportieren zu können, um weitergehende Messungen durchführen zu können. Weiterhin wurden verschiedene Präparations- und Analyseeinrichtungen für die Kammer vorgesehen und umgesetzt.

2 Grundlagen und physikalische Aspekte

Ziel dieses Kapitels ist eine Einführung des Lesers zu einem Grundverständnis der physikalischen Phänomene, der verwendeten Messmethoden sowie der untersuchten physikalischen Eigenschaften, die im Rahmen dieser Doktorarbeit eine wichtige Rolle spielen. Sollte man allerdings mit Magnetismus, Absorptionsspektroskopie, dem magnetischen Röntgenzirkulardichroismus und der Momentenanalyse vertraut sein, kann man getrost Kapitel 2 überspringen.

Zunächst wird im Folgenden eine kurze Einführung zum Magnetismus gegeben, beginnend mit bewegten Ladungen, den Elektronen, hin zum atomaren Magnetismus und später zum Festkörper mit den mannigfaltigen Möglichkeiten der magnetischen Kopplungen, verschiedenen auftretenden Momenten im Festkörper sowie dem Phänomen der magnetisch leichten und harten Richtungen, das seinen Grund in der magnetokristallinen Anisotropie-Energie hat (MAE).

Es folgt eine Abhandlung über die Absorption von Röntgenstrahlung in Materie, wobei der Schwerpunkt auf zirkular polarisierter Röntgenstrahlung im weichen Röntgenbereich (Energie der Photonen ist kleiner als 2000 eV [Elektronenvolt]) gelegt ist.

Ein Teil dieses Abschnitts wird versuchen, den theoretischen Hintergrund für magnetischen Röntgenzirkulardichroismus zu beleuchten sowie erklären, wie man aus den Spektren des magnetischen Zirkulardichroismus elementselektiv und quantitativ magnetische Momente wie das Spin-Moment und das orbitale Moment extrahieren kann.

In einem letzten Abschnitt dieses Kapitels wird kurz auf die Erzeugung von zirkular polarisierter Röntgenstrahlung eingegangen, allerdings auch hier mit Hauptaugenmerk auf die verwendete Methode, in diesem Fall die Strahlung eines Bending-Ablenkmagnetes.

2.1 Theorie des Magnetismus

Magnetismus hat seit jeher die Menschen fasziniert. Die Entdeckung des Ferrimagneten Magnetit hatte einen enormen Einfluss auf die Entwicklung der Menschheit. Nicht nur die Tatsache, dass man zum Beispiel für die Seefahrt einen Kompass entwickeln konnte – und damit die Möglichkeit hatte, neue Kontinente und Länder zu bereisen –, sondern vor allem die Entdeckung, dass es Materialien gibt, die auf manche Materialien eine Kraft ausüben, auf andere wiederum nicht, eine Kraft, die unsichtbar übertragen wird. All das hat Generationen von Menschen zum Nachdenken und Überlegen gebracht. Somit kann man dem Magnetismus und den magnetischen Materialien durchaus zusprechen, die geistige und kulturelle Weiterentwicklung des Menschengeschlechtes angespornt zu haben.

2.1.1 Mikroskopische magnetische Momente

Das makroskopische magnetische Moment eines Festkörpers ergibt sich aus der Summe seiner mikroskopischen magnetischen Momente. Permanente Dipolmomente könnten sich aus Elektronen, Atomkernen, Atomen, Ionen und Molekülen ergeben, wobei die Atomphysik zeigt, dass für den Magnetismus nur drei Möglichkeiten relevant sind: Bahnmoment der Elektronen, magnetisches Eigenmoment der Elektronen (Spin) und magnetisches Moment der Atomkerne. Unter Vernachlässigung der Kernmomente¹ bleiben damit nur noch das Bahnmoment und das Spinnmoment der Elektronen übrig, die in den nachfolgenden Kapiteln behandelt werden.

2.1.1.1 Das magnetische Bahnmoment

Das magnetische Bahnmoment entsteht durch eine Bewegung der Elektronen um den Atomkern und dem damit verbundenen magnetischen Feld. Im Bild des Bohrschen Atommodells findet diese Bewegung auf stationären Kreisbahnen um den Atomkern statt. Eine vollständig korrekte Beschreibung liefert allerdings erst die Quantenmechanik. Es zeigt sich, dass der Drehimpuls nur diskrete Werte annehmen kann und man niemals alle drei Komponenten gleichzeitig messen kann. Bezogen auf eine Vorzugsrichtung \mathbf{z} ist nur eine Bewegung möglich, deren Bahndrehimpuls \mathbf{l} ein ganzzahliges Vielfaches des Planckschen Wirkungsquantums \hbar ergibt. Somit erhält man durch den *magneto-mechanischen Parallelismus* auch eine Quantisierung des magnetischen Dipoloperators $\boldsymbol{\mu}_l$:

$$\boldsymbol{\mu}_l = g_l \mu_B \frac{\mathbf{l}}{\hbar} \quad (2.1)$$

Hierbei ergibt sich $\mu_B = \frac{e \hbar}{2 m_e} = -9.2732 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2$ als das dem Elektron zugeordnete Bohrsche Magneton [1] und $g_l = 1$ als der g-Faktor des Bahndrehimpulses.

¹ Das Proton besitzt ein magnetisches Moment von $\mu_p = +2.79 \mu_K$, das Neutron von $\mu_n = -1.91 \mu_K$, wobei das magnetische Kernmagneton μ_K ist um einen Faktor $1836 = m_K/m_e$ kleiner als das Bohrsche Magneton μ_B .

2.1.1.2 Das magnetische Spinmoment

Neben dem Bahndrehimpuls besitzt das Elektron ein weiteres magnetisches Moment, Eigendrehimpuls oder auch Spin. Für den Spin existieren nur zwei Eigenzustände ($\pm 1/2 \hbar$) bezogen auf eine ausgezeichnete Magnetfeldachse. Dies ist ein Resultat aus der Lösung der quantenmechanischen Dirac-Gleichung. Der g-Faktor des Spins ist, im Gegensatz zum Bahnmoment, gegeben als: $g_s \approx 2$. Man spricht in diesem Zusammenhang von der *magneto-mechanischen Anomalie*.

Somit ergibt sich der Erwartungswert des Spin-Operators zu:

$$\mu_s = g_s \mu_B \frac{S}{\hbar} \quad (2.2)$$

2.1.1.3 Freies Atom und die Hundschen Regeln

Das magnetische Gesamtmoment eines Atoms setzt sich aus der vektoriellen Summe der Einzelmomente zusammen. Es ergeben sich zwei Grenzfälle für mögliche Kopplungen, die im nachfolgenden kurz aufgezeigt werden sollen. Für die meisten Festkörper ist allerdings eine Mischung der beiden Möglichkeiten vorhanden. Betrachten wir zuerst die so genannte Russel-Saunders-Kopplung.

Man bildet getrennt voneinander die Summen pro Atom der einzelnen Spin- und Bahnmomente zu einem Gesamtspin- und Gesamtbahnmoment

$$S = \sum_{i=1}^n s_i \quad \text{und} \quad L = \sum_{i=1}^n l_i \quad (2.3) \text{ und } (2.4)$$

und verknüpft die beiden Gesamtsummen dann zu einem Gesamtdrehmoment:

$$J = L + S \quad (2.5)$$

Diese auch LS-Kopplung genannte Verknüpfung findet hauptsächlich dann statt, wenn die Spin-Bahn-Kopplungskonstante ξ einen kleinen Wert annimmt, was meist bei den schwach gebundenen Elektronen der leichteren Atome der Fall ist.

Im anderen Fall, eher bei schweren Atomen oder unbesetzten Rumpfniveaus² angesiedelt, ergibt sich eine andere Art der Kopplung. Aufgrund der hier starken Spin-Bahn-Energie ergibt sich zuerst eine Addition der einzelnen Spin- und Bahnmomente zu einem Drehimpuls j_i und dann eine Summierung der unterschiedlichen j_i zu einem Gesamtdrehimpuls J . Dieses Verhalten wird jj-Kopplung genannt.

Im Falle der LS-Kopplung kann man sich den niedrigsten Energiezustand mit Hilfe der drei Hundschen Regeln bestimmen:

1. Alle Einzelspins s_i koppeln gemäß dem Pauli-Prinzip zunächst zu einem Gesamtspin S in der Art, dass S maximal wird.

² Wie wir später bei den $L_{2,3}$ Kanten der 3d Elemente sehen werden, liegen bei Anregung dort jj-gekoppelte Rumpfstände mit $j=3/2$ und $1/2$ vor.

$$S = \sum_{i=1}^n s_i = \text{Max.} \quad (2.6)$$

2. Die Bahnmomente l_i koppeln zu einem gemeinsamen Bahnmoment L ebenfalls derart, dass L maximal wird.

$$L = \sum_{i=1}^n l_i = \text{Max.} \quad (2.7)$$

3. Das Gesamtmoment J wird derart erzeugt, dass gilt:

$$J = L + S \quad \text{für eine Schale, die weniger als halbgefüllt ist mit Elektronen} \quad (2.8)$$

$$J = L - S \quad \text{für eine Schale, die mehr als halbgefüllt ist mit Elektronen} \quad (2.9)$$

2.1.2 Dia- und Paramagnetismus

Bringt man ein Material in ein externes magnetisches Feld, wird eine Magnetisierung induziert, die ihrerseits wieder ein internes magnetisches Feld erzeugt. Dies kann mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$B_{\text{int}} = \mu_0 (B + H) = \mu_0 H (1 + \chi) = \mu_0 \mu_r H \quad (2.10)$$

χ ist hierbei ein dimensionsloser Tensor zweiter Stufe und wird die magnetische Suszeptibilität genannt, μ_r ist der entsprechende Tensor der magnetischen Permeabilität.

Man kann Stoffe anhand ihres makroskopischen Verhaltens im Magnetfeld beziehungsweise anhand der Größe von μ_r in folgende Klassen einteilen:

1. Diamagnetische Stoffe ($\chi < 0$)
2. Paramagnetische Stoffe ($\chi > 0$)
3. Ferromagnetische Stoffe ($\chi \gg 0$)

Diamagnetische Eigenschaften, also das Entgegenwirken eines inneren Feldes gegen das externe Feld, ist bei allen Materialien vorhanden. Allerdings wird es, bei Vorhandensein von Para- oder Ferromagnetismus, von diesen in der Regel überlagert.

Im klassischen Sinne kann man den Diamagnetismus als einen Induktionseffekt ansehen, der dem anregenden Feld entgegenwirkt (Lentz'sche-Regel: $\chi < 0$). Allerdings sollte man sich im Klaren darüber sein, dass für Para-, Ferro- und für den Diamagnetismus die Ursachen in der Quantenmechanik liegen.

Der Paramagnetismus entsteht klassisch gesehen aus bereits vorhandenen magnetischen Momenten eines Atoms. Ist aufgrund einer ungeraden Anzahl von Elektronen oder nicht gefüllten Schalen ein magnetisches Moment vorhanden, dann wird sich dieses im äußeren Feld ausrichten und damit ein zusätzliches internes Feld aufbauen. Als Beispiel für derartige Paramagneten kann man Na-Dampf, NO oder freie organische Radikale anführen. Curie hat 1895 experimentell die Temperaturabhängigkeit folgendermaßen bestimmt:

$$\chi = \frac{C}{T} + \chi_0 \quad (2.11)$$

Hierbei ist χ praktisch feldunabhängig. χ_0 ein temperaturunabhängiger Anteil, wohingegen der temperaturabhängige Teil C/T als Curiesches Gesetz bekannt ist, C als Curiesche Konstante.

Diese Beschreibung, die eher für freie Atome gilt, kann natürlich für einen Festkörper, insbesondere die itineranten Leitungselektronen eines Metalls nicht mehr gelten. Hier trifft man auf den Effekt des Pauli-Paramagnetismus.

In einem „primitiven“ Modell kann man sich den Effekt so erklären, dass durch das externe Magnetfeld die Energiezustände der Leitungsbänder von Spin-Up und Spin-Down Elektronen gegeneinander verschoben werden. Wegen des folgenden Ausgleiches zur Energieminimierung ergibt sich eine Ungleichbesetzung von Spin-up und Spin-down Zuständen, was zu einem magnetischen Moment, dem Pauli-Spin-Paramagnetismus führt.

Der Pauli-Paramagnetismus ist im Gegensatz zum atomaren Paramagnetismus praktisch temperaturunabhängig.

2.1.3 Ferro-, Ferri- und Antiferromagnetismus

Während beim bisher vorgestellten Para- und Diamagnetismus immer von Momenten ausgegangen wurde, die eine ungeordnete Spinstruktur hatten, kommen wir nun zu einem Gebiet, in dem die Spinstrukturen eine spontane Ordnung ausbilden.

Im Falle des Ferromagnetismus sind sämtliche magnetische Momente eines Materials parallel ausgerichtet, auch wenn kein externes Magnetfeld vorliegt. Somit ist also auch ohne externes Feld eine Gesamtmagnetisierung messbar, sofern sich das Material unterhalb der so genannten Curie-Temperatur befindet.

Hingegen ist eine parallele Ausrichtung der einzelnen Momente für Antiferromagneten nicht mehr gegeben. Hier gibt es mindestens zwei magnetische Untergitter, deren magnetische Momente sich durch antiparallele Orientierung vollständig kompensieren. Befindet sich das magnetische Material unterhalb der Néel-Temperatur ist also keine Magnetisierung messbar³.

Ferrimagnete sind ein Analogon zum Antiferromagneten, wobei die Untergittermagnetisierungen unterschiedlich groß sind und damit keine komplette Auslöschung der Gesamtmagnetisierung stattfindet. Daher zeigen die Ferrimagneten ein ähnliches Verhalten wie Ferromagneten mit reduziertem magnetischem Moment.

Überschreiten Ferromagnetika oder Ferrimagnetika die Curie-Temperatur (bzw. Antiferromagnetika die Néel-Temperatur), so löst sich die spontane Ordnung der Spinstrukturen auf und das Material wird paramagnetisch. Dies ist durch das Wechselspiel zwischen thermischer Anregung und dem Energiegewinn durch die ferromagnetische Kopplung zu verstehen.

Die treibende Kraft für die hier diskutierten magnetischen Ordnungsphänomene ist der Austauschbetrag der Coulombwechselwirkung. Wir werden im nächsten Kapitel sehen, dass das magnetische Dipolfeld nicht genügend Energiegewinn liefern würde, um den Ferromagnetismus auch bei höheren Temperaturen zu erhalten.

2.1.3.1 Austauschfeld und Heisenbergmodell

P. Weiss stellte 1908 die erste, noch phänomenologische, Theorie zum Magnetismus von Festkörpern auf, die in der Lage war, den Übergang zwischen paramagnetischer und ferromagnetischer Phase zu beschreiben. Noch ohne die genaue Kenntnis der Austauschwechselwirkung postulierte er ein inneres Austauschfeld⁴ und forderte, dass sich

³ Beim Überschreiten einer äußeren kritischen Feldstärke werden die magnetischen Momente allerdings ferromagnetisch koppeln.

⁴ Das Weiss'sche Feld, auch Molekularfeld genannt

die permanenten magnetischen Momente wie Langevin-Paramagneten verhalten. Eine Ausrichtung der einzelnen Momente entlang einer Achse wurde durch das Austauschfeld bevorzugt.

Mit diesen Voraussetzungen konnte er das Curie-Weiss-Gesetz für die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität im paramagnetischen Bereich finden:

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad (2.12)$$

Die Wechselwirkungsenergie der magnetischen Kopplung musste also in der Größenordnung von $k_B \cdot T_C$ sein um diese magnetische Kopplung zu erklären. Rechnet man dies um in magnetische „Felder“⁵, so ergibt sich zum Beispiel für Eisen ein Wert von $\approx 10^3$ T. Ein Feld dieser Größenordnung kann nicht von einer Dipol-Dipol-Wechselwirkung stammen, denn ein permanenter Dipol von der Größe eines Bohrschen Magnetons $1\mu_B$ im Abstand einer Gitterkonstante $a \approx 0.1$ nm erzeugt ein Feld der Größenordnung:

$$B_{Dip} \approx \frac{\mu_B}{a^3} \approx 0.1 T \quad (2.13)$$

Oder umgerechnet würden sich Ordnungstemperaturen in der Größenordnung von 1 K ergeben.

Das Weiss'sche Modell des Ferromagnetismus gibt bereits gute Übereinstimmungen, allerdings ist es im Detail nicht genau genug. [2] Während es im Bereich der hohen Temperaturen sehr gute Beschreibungen liefert, so gibt es deutliche Abweichungen im Bereich der Curie-Temperaturen, und Magnonen sind nicht im Modell berücksichtigt. Insbesondere erklärt es nicht mikroskopische Ursache der ferromagnetischen Ordnung, sondern postuliert diese in Form des unbekanntes Austauschfeldes.

Erklärt wurde das Austauschfeld dann mit Hilfe der Quantenmechanik durch die Kombination von Pauli-Prinzip und Coulombwechselwirkung.

In einem einfachen Bild kann man sich das Entstehen der ferromagnetischen Kopplung folgendermaßen vorstellen. Gemäß dem Pauli-Prinzip haben Elektronen mit symmetrischer Spin-Funktion unter Vertauschung eine antisymmetrische Ortsfunktion und damit im Mittel einen größeren Abstand voneinander. Dies führt zu einer Reduzierung der Coulombenergie der Elektronen untereinander. Der Unterschied der Energie zwischen paralleler und antiparalleler Orientierung der Spins wird Austauschenergie genannt. Allerdings ist in fast allen Fällen der Gewinn an potentieller Energie geringer als der Verlust an kinetischer Energie, die dafür aufgebracht werden muss, weil Elektronen nun höhere Zustände besetzen müssen.

In einigen Fällen allerdings, insbesondere bei den 3d-Übergangsmetallen Fe, Co und Ni, ist der Aufwand an kinetischer Energie geringer als der Gewinn der Austauschenergie und damit wird eine ferromagnetische Kopplung bevorzugt.

Der Hamiltonoperator für derart gekoppelte Systeme enthält nicht nur den potentiellen und kinetischen Energieanteil, sondern auch einen, der durch den Austausch und die Wechselwirkung mit den nächsten Nachbarn bedingt ist. Die Spinwellenfunktionen können daher nicht mehr als getrennt voneinander aufgefasst werden, sondern bilden eine gemeinsame Wellenfunktion. Man kann zeigen, dass der vollständige Hamiltonoperator antisymmetrischer Vielteilchensysteme durch einen effektiven Austauschoperator ersetzt werden kann:

⁵ Exakt handelt es sich natürlich um magnetische Flussdichten („Laborsprache“)

$$\tilde{H} = J_0 + J_{12}(S_1 \cdot S_2) \quad (2.14)$$

Die Ursache des Austauschintegrals J_{12} beinhaltet den Austauschanteil des Erwartungswertes der Coulombwechselwirkung. Dieser isotrope Hamiltonoperator des Heisenbergmodells ist eine Verallgemeinerung des Spin-Spin Operators auf ein System mit n gekoppelten Atomen. Für die Berechnung des Magnetismus allerdings kommt es zu einer Beschränkung, der zufolge nur nächste Nachbarn einen Beitrag zur ferromagnetischen Kopplung liefern. Die energetisch günstigere Stellung der beiden Spins ist also durch das Austauschintegral J_{12} gegeben und bestimmt die magnetische Erscheinungsform des Materials. Gilt $J_{12} < 0$, so liegt Ferri- oder Antiferromagnetismus vor, ist $J_{12} > 0$ so erhalten wir eine ferromagnetische Kopplung.

2.1.3.2 Bandmagnetismus, Stonerkriterium und Hubbard-Modell

W. Nolting schrieb in seinem Buch „Quantentheorie des Magnetismus, Teil 1“ auf Seite 249 [3]:

„Es ist völlig unnützlich daran zu denken, den Austauschparameter J_{12} zwischen nächsten Nachbarn in einem Festkörper aufgrund irgendeines noch so ausgefallenen Modells berechnen zu wollen.“

Trotz dieser noch 1986 geäußerten niederschmetternden Einschätzung kann man heute auch im Fall der 3d-Übergangsmetalle, in denen die Elektronen weder als frei noch als lokalisiert angesehen werden können, unter gewissen Näherungen Kriterien bezüglich des Ferromagnetismus gewinnen.

Im Hubbard-Modell berücksichtigt man nun nicht nur die interatomare Austauschkopplung, sondern auch die Möglichkeit der Elektronen, von einem Gitterplatz auf einen anderen zu wechseln. Der zugehörige Hamilton-Operator sieht dann folgendermaßen aus:

$$H = \sum_{ij\sigma} T_{ij} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma}^- + \frac{1}{2} V_{pot} \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} n_{i-\sigma} \quad (2.15)$$

Hierbei ist $n_{i\sigma} = a_{i\sigma}^+ a_{i\sigma}^-$ der Teilchenzahloperator und $a_{i\sigma}^{+/-}$ der Erzeugungs- und Vernichtungsoperator eines Teilchens mit Spin σ am Ort r_i . Die intraatomare Coulombenergie wird durch V_{pot} dargestellt, und T_{ij} sind die von der Coulombenergie abhängigen Übergangsintegrale für den Wechsel eines Teilchens vom Gitterplatz r_i nach r_j .

Es wurde also eine Verknüpfung zwischen dem Spinzustand der Elektronen und dem Coulombpotential der Atomkerne geschaffen, die zu einer Verschiebung und einer Formänderung der Bänder führt. Diese Verschiebung wiederum bewirkt, dass es zu einer Umverteilung zwischen den zwei Spin-Bändern kommt, der Netto-Spin ist nicht mehr null (unter Erhöhung der kinetischen Energie der umverteilten Elektronen) und in einer Magnetisierung resultiert. Auch hier ist die Energiebilanz zwischen Erhöhung der kinetischen Energie und Gewinn an potentieller Energie entscheidend. Man kann zeigen, dass ein hinreichendes Kriterium für das Auftreten von Ferromagnetismus das Stoner-Wohlfahrt-Kriterium ist:

$$A \cdot \rho(E_F) > 1 \quad (2.16)$$

A ist hierbei das Austauschintegral und $\rho(E_F)$ die Zustandsdichte an der Fermikante. Je größer die Zustandsdichte ist, desto geringer fällt die Erhöhung der kinetischen Energie für die Umverteilung aus.

Der Energiegewinn für das Gesamtsystem entsteht im Stonerbild durch das Absenken des Majoritätsbandes unter die Fermikante um den Betrag der Austauschspaltung.

Das Stoner-Wohlfahrt-Kriterium wird für 3d-Übergangsmetalle nur von Eisen, Kobalt und Nickel erfüllt. Den Großteil des magnetischen Momentes tragen in allen drei Fällen die 3d-Elektronen [4].

2.1.4 Orbitale Momente im Übergang vom Atom zum Festkörper

Im Falle der 3d-Übergangsmetalle ändert sich beim Übergang vom Atom zum Festkörper, neben vielen anderen Eigenschaften, auch das orbitale Moment drastisch. Während im Atom der Bahndrehimpuls eine Erhaltungsgröße ist⁶, ist der Bahndrehimpuls im Festkörper keine Konstante der Bewegung. Der Grund hierfür ist das nicht-zentralsymmetrische Kristallfeld.

Die Energie des Kristallfeldes liegt normalerweise in der Größenordnung von ≈ 1 eV und ist damit um einiges größer als die Spin-Bahn-Kopplungsenergie (\approx einige 10 meV für 3d-Übergangsmetalle [5]). Aufgrund des Bruches der sphärischen Symmetrie ist nun L keine gute Quantenzahl mehr und die Eigenfunktionen werden aus Linearkombinationen der Kugelflächenfunktionen neu zusammengestellt. Um nun dieser neuen Symmetrie des Kristallfeldes zu genügen, müssen die Kugelflächenfunktionen in der Art aufsummiert werden, dass in vielen Fällen Beiträge mit m_l und $-m_l$ gleichberechtigt vorkommen und somit das Bahnmoment aufgehoben wird [4,6]. Verschwindet der Mittelwert von L_z , so spricht man von einer kompletten Auslöschung („Quenchen“) des Bahndrehimpulses. Ohne eine Spin-Bahn-Wechselwirkung reduziert sich also der Magnetismus auf ein reines Spin-Moment. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung, die zwar klein ist im Vergleich mit dem Kristallfeld, aber nicht ganz verschwunden, sorgt nun dafür, dass ein kleiner Anteil des Bahndrehimpulses erhalten bleibt. Dieser Anteil hat einen großen Einfluss auf die magnetokristalline Anisotropieenergie (MAE), auf die in einem späteren Kapitel näher eingegangen wird.

2.1.5 Der magnetische Dipoloperator (T_z -Term)

In den Summenregeln nach Thole et al. und Carra et al. [7,8], auf die wir später eingehen werden, wird in der Spin-Summenregel der magnetische Dipolterm, das T_z -Moment, auftauchen. Auch im Kapitel über die magnetokristalline Anisotropieenergie wird er eine große Rolle spielen, weswegen er hier vorweg erläutert werden soll.

Der magnetische Dipoloperator misst das Quadrupolmoment der Spindichteverteilung und ist folgendermaßen definiert:

$$T = \hat{S} - 3\hat{r}(\hat{r} \cdot \hat{S}) \quad (2.17)$$

Im Falle einer kleinen Spin-Bahnkopplungsenergie kann man den Dipoloperator umschreiben nach:

$$T \approx -\frac{2}{7}Q\hat{S} \quad (2.18)$$

⁶ Dieses Verhalten findet man auch bei kondensierten Systemen, die Selten-Erd-Ionen beinhalten, da die 4f-Wellenfunktionen einen stark atomaren Charakter besitzen.

Hierbei ist \mathbf{Q} das Quadrupolmoment der Ladungsverteilung, ein spurloser Tensor. Es gilt also, dass die Summe über die Diagonalelemente verschwindet [9].

Man kann sagen, dass der magnetische Dipoloperator ein Maß für die Aspherizität des Spinmomentes ist, da er für den asymmetrischen Anteil der Spinverteilung steht, im Gegensatz zum symmetrischen Anteil, dem isotropen Spinmoment.

Ein magnetisches Dipolmoment entsteht also durch eine Asymmetrie der Ladungsverteilung, die aufgrund des konstanten Verhältnisses von Spin pro Ladung direkt zu einer Fluktuation des Spinmomentes führt. Aufgrund der Tatsache, dass die Ladungsverteilung durch die Kristallfeldaufspaltungen bedingt wird⁷, die, wie bereits im Kapitel zuvor erwähnt, im Bereich von eV liegen, ist die Existenz des magnetischen Dipolterms nahezu temperaturunabhängig, im Gegensatz zu seiner Größenordnung. Diese verringert sich, wie man Formel 2.18 bereits erkennen kann, so wie der Einheitsvektor des Spinmomentes. In einem kubischen Kristallfeld mit hoher Symmetrie hingegen verschwindet der Dipoloperator.

2.1.6 Magnetokristalline Anisotropie und ihre Ursachen

Wie bereits in der Einleitung beschrieben, sind das Untersuchen und Verstehen der magnetokristallinen Anisotropieenergie (MAE) und ihrer Ursachen wichtige Meilensteine auf dem Weg hin zu neuen Speichermedien. In diesem Kapitel soll allerdings nur von 3d-Übergangsmetallen und ihren Oxid-Verbindungen die Rede sein.

Die Anisotropieenergie ist die Energie, die benötigt wird, um ein Material aus seiner magnetisch leichten Achse in die magnetisch schwere Achse zu magnetisieren.

Diese Energie setzt sich aus zwei Termen zusammen, der Formanisotropie, die durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zustande kommt und durch veränderte Probengeometrien verändert werden kann, und der magnetokristallinen Anisotropie, die ihre Ursachen in der Spin-Bahn-Wechselwirkung hat und sich entlang ausgezeichneter Kristallrichtungen orientiert. Auf die Formanisotropie soll in Rahmen dieser Arbeit nicht weiter eingegangen werden, der geneigte Leser sei auf weiterführende Literatur verwiesen, zum Beispiel [4,6].

Grundvoraussetzung für ein anisotropes Verhalten der Magnetisierungsrichtung im mikroskopischen Bild entlang einer bestimmten Richtung im Festkörper muss die Möglichkeit sein, an das Kristallfeld des Festkörpers anzukoppeln. Das Spinmoment, das ja den Hauptanteil des Magnetismus trägt, kann alleine nicht anisotrop sein, da es keine Möglichkeit gibt, an dem Kristallfeld zu koppeln.

Dies ist allerdings über das verbliebene Bahnmoment und den magnetischen Dipolterm möglich.

P. Bruno stellte in einem ersten theoretischen Modell für Bandmagnete im Falle von mehr als halbgefüllter 3d-Schalen eine Beziehung zwischen der Spin-Bahn-Kopplung, dem Rest-Bahnmoment, dem Spinmoment und der Anisotropieenergie her. Hierbei findet die Ankopplung des Spinmomentes an das Kristallfeld über das Bahnmoment statt. Es ergibt sich aus Referenz [4]:

$$E_{MAE} = \frac{\xi}{4\mu_B} (m_l(\widehat{M}_2) - m_l(\widehat{M}_1)) \quad (2.19)$$

Hierbei sind m_l die orbitalen Momente in Richtung der leichten und schweren Achse \widehat{M}_x . In einer Erweiterung des Bruno-Modells, mit höheren Termen der Störungsrechnung weitergeführt, konnte G. van der Laan das Modell auf sämtliche Arten von 3d-Metallen

⁷ Wobei in den Bandstrukturechnungen diese dann als Bandenergie auftritt.

erweitern⁸ sowie einige weitere Beiträge zur Anisotropieenergie bestimmen. Einer dieser Beiträge kommt durch den magnetischen Dipolterm, über den auch eine Ankopplung der Gesamtmagnetisierung an das Kristallfeld möglich ist⁹. Der Gesamtenergiebetrag ist durch folgende Formel gegeben [9]:

$$\delta E \approx -\frac{1}{4}\xi \hat{S} \cdot [\langle L^\downarrow \rangle - \langle L^\uparrow \rangle] + \frac{\xi^2}{\Delta E_{ex}} \left[\frac{21}{2} \hat{S} \cdot \langle T \rangle + 2 \langle (L_\zeta S_\zeta)^2 \rangle \right] \equiv E_L^\downarrow + E_L^\uparrow + E_T + E_{LS} \quad (2.20)$$

Man kann also sehen, dass das Bahnmoment der Spin-down und das der Spin-up Elektronen, der magnetische Dipolterm und der Erwartungswert der quadrierten diagonalisierten Spin-Bahn-Wechselwirkung Beiträge zur magnetokristallinen Anisotropieenergie liefern.

⁸ Also keine Einschränkung mehr auf mehr als halbgefüllte Schalen

⁹ Der Dipolterm selbst kommt ja durch eine anisotrope Ladungsverteilung aufgrund des Kristallfeldes zustande.

2.2 Absorption von zirkularer Röntgenstrahlung

In diesem Kapitel sollen nun die grundlegenden Eigenschaften einiger Wechselwirkungsmechanismen wie Röntgenabsorption und magnetischer Röntgenzirkulardichroismus (XMCD) erläutert werden, sowie auch geklärt werden, wie eine Auswertung mithilfe der Summenregeln und mittels einer neueren, verbesserten Art der Auswertung, der Momentenanalyse vorgenommen werden kann.

Es folgt eine kurze Abhandlung über die Erzeugung von zirkular polarisierter Röntgenstrahlung für die im Rahmen dieser Arbeit besuchten Strahlplätze PM1 und PM3 bei BESSY II in Berlin.

2.2.1 Photoeffekt und Fermi's Goldene Regel

Durchdringt Strahlung Materie, so wird diese aufgrund unterschiedlicher Effekte abgeschwächt. Der Haupteffekt für diese Schwächung ist im Bereich unterhalb von einigen Kiloelektronenvolt ($E_{\text{phot}} < \text{einige keV}$) der Photoeffekt. Die Schwächung des einfallenden Strahles ist direkt proportional zur einfallenden Photonenintensität und proportional zur Dicke des durchstrahlten Materials und kann nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz bestimmt werden.

$$I(E, x) = I_0(E) \cdot e^{-\mu(E) \cdot x} \quad (2.21)$$

Der Absorptionskoeffizient $\mu(E)$ ist im Wesentlichen eine monoton fallende Funktion der Energie mit einer Abhängigkeit $\mu(E) \propto E^{-7/2}$ und stark materialabhängig ($\propto Z^5$) (siehe zum Beispiel [10]).

Erhöht man nun sukzessive die Energie der einfallenden Photonen, so dass diese dann Elektronen aus einer tiefer liegenden Schale anregen können, für die bisher die Photonenenergie nicht genügte, so gibt es eine deutliche Überhöhung der Absorption, die so genannte „Weiße Linie“¹⁰.

Der Absorptionskoeffizient kann mit Hilfe von Fermi's goldener Regel (Störungstheorie 1. Ordnung) bestimmt werden. Es gilt:

$$\mu(E) = \sum_{|f\rangle|i\rangle} |\langle f | W(E) | i \rangle|^2 \cdot \rho_{|f\rangle}(E) \quad \text{, wobei} \quad (2.22)$$

$$\rho_{|f\rangle}(E) = (1 - n(E_f)) \cdot \delta(E_{\text{photon}} - E_f + E_i) \quad (2.23)$$

Der Operator $W(E) = e^{ikr} \cdot p \cdot \varepsilon$ vereinfacht sich in der Dipolnäherung für die Exponentialfunktion zu $W(E) = p \cdot \varepsilon$, wobei p der Impulsoperator des Elektrons und ε der Polarisationsvektor des elektromagnetischen Feldes ist. Die Dipolnäherung kann angewandt werden, falls nur Absorption an inneren Schalen betrachtet wird, deren radiale Ausdehnung klein ist im Vergleich zur Wellenlänge des einfallenden Lichts.

Der Absorptionskoeffizient ist also proportional zur Dichte der unbesetzten Zustände oberhalb der Fermikante $\rho_{|f\rangle}$ und dem Übergangsmatrixelement $M_{fi} = \langle f | p \cdot \varepsilon | i \rangle$, unter Energieerhaltung durch die δ -Funktion.

¹⁰ Früher wurden Absorptionsspektren mit Photoplaten aufgenommen. Die Bereiche hoher Intensität wurden so wenig belichtet, dass sie weiß blieben.

Erlaubte Übergänge werden durch die Dipol-Auswahlregeln aufgrund von Drehimpuls- und Paritätserhaltung festgelegt. Für den Bahndrehimpuls l und die magnetische Quantenzahl m_l gilt:

$$\Delta l = \pm 1 \quad (2.24)$$

$$\Delta m_l = 0, \pm 1, \Delta m_s = 0 \quad (2.25)$$

$\Delta m_l = 0$ tritt für linear polarisierte Strahlung auf, wohingegen $\Delta m_l = \pm 1$ bei zirkularer Strahlung entsteht. Da wir nur Prozesse ohne Spin-Flip, also ein Drehen des Spinnmomentes, betrachten, gilt immer die Spinerhaltungsregel $\Delta m_s = 0$.

2.2.2 Theorie des XMCD-Effektes (X-ray magnetic circular dichroism)

Der XMCD-Effekt, von Frau Prof. G. Schütz et al. 1987 erstmals an der Eisen K-Kante nachgewiesen [11], ist die unterschiedliche Absorption von rechts- und linkszirkular polarisierter Röntgenstrahlung in Abhängigkeit eines angelegten Magnetfeldes. Eine kurze schematische Darstellung soll im Folgenden erläutert werden.

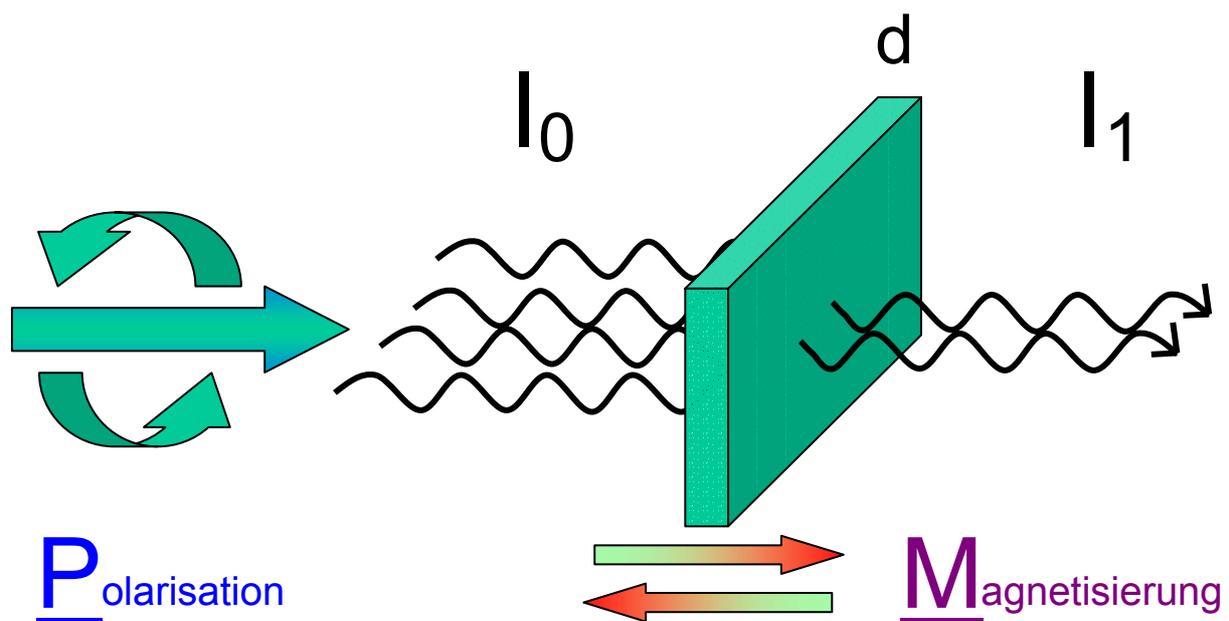


Abbildung 1: Schematische Darstellung eines XMCD-Transmissionsexperimentes

Monochromatisches, zirkular polarisiertes Röntgenlicht fällt auf eine Probe der Dicke d und wird beim Durchdringen dieser Probe geschwächt. Misst man den Absorptionskoeffizienten in Abhängigkeit der einfallenden Photonenenergie, so spricht man von der X-Ray Absorption Spectroscopy (XAS), der Röntgenabsorptionsspektroskopie. Im Nahkantenbereich (einige eV unterhalb bis einige eV oberhalb der Resonanz) wird diese Methode als NEXAFS, Near edge X-ray absorption fine structure, bezeichnet. Wird nun der Absorptionskoeffizient bei paralleler und antiparalleler Orientierung von Magnetisierung und zirkularer Polarisation der einfallenden Synchrotronstrahlung bestimmt und die Differenz gebildet, so misst man den XMCD-Effekt. Mit diesem kann, unter zu Hilfenahme der so genannten Summenregeln, die

im nächsten Abschnitt besprochen werden, quantitativ und elementselektiv Einblick in die magnetischen Eigenschaften der beobachteten Elemente gewonnen werden. Es gilt hierbei:

$$\Delta\mu = \mu_+ - \mu_- \propto \vec{P} \cdot \vec{M} \quad (2.26)$$

Der Unterschied im Absorptionsverhalten kommt durch zwei Ursachen zustande. Zum einen wird bei der Absorption von zirkularem Licht das angeregte Elektron unterschiedliche Anregungswahrscheinlichkeiten für Spin-up und Spin-down haben, zum anderen existiert ein magnetisierungsbedingtes Ungleichgewicht der Besetzung der Endzustände zwischen Spin-Up- und Spin-Down-Bändern .

Am anschaulichsten lässt sich der XMCD-Effekt über einen Zwei-Stufen-Absorptionsprozess erläutern. Hierbei wird die Absorption des einfallenden zirkular polarisierten Photons und die Anregung in einen Teil zusammengefasst, und der Einbau des angeregten Elektrons in die höher liegende Schale zu einem anderen Teil.

Beginnen wir mit dem ersten Teil, der Absorption eines zirkular polarisierten Röntgenphotons. Betrachten wir den Fall eines Überganges eines 2p-Elektrons in das 3d-Band, welches im Fall der 3d Übergangsmetalle hauptverantwortlich für die magnetischen Eigenschaften ist.

Ein einfallendes Photon regt ein Elektron in der vollbesetzten 2p-Schale an. Die 2p-Schale ist somit nicht mehr vollständig besetzt und zerfällt in $2p_{1/2}$ und $2p_{3/2}$ Zustände. Dies führt zur spektroskopisch sichtbaren Aufspaltung in L_3 und L_2 Kante. Aufgrund des Drehimpulses des Photonenfeldes (Helizität) ist die Wahrscheinlichkeit für die beiden möglichen Spin-Zustände unterschiedlich.

Im zweiten Schritt wird das Elektron nun in das nicht vollständig besetzte 3d-Band eingebaut. Aufgrund des vorher bereits aufgeprägten Spin-Zustandes kann das Elektron nun auch nur in das entsprechende Band eingebaut werden (unter Vernachlässigung von Spin-Flip-Prozessen). Die Differenz der freien Zustände für Spin-Up- und Spin-Down-Band wird nun durch das angeregte Elektron dadurch bestimmt, dass man einmal mit positiver Helizität und einmal mit negativer Helizität das identische Experiment durchführt¹¹. Da man nun die Differenz der freien Zustände kennt, kann man nun auch Aussagen über die besetzten Zustände im 3d-Band machen, die ja hauptverantwortlich für die magnetischen Eigenschaften sind. Eine derartige Auswertung wird mit den so genannten Summenregeln durchgeführt, auf die im nächsten Kapitel eingegangen werden soll. Erwähnt werden soll hier aber noch, dass der XMCD-Effekt als Röntgenabsorptionsmethode¹² intrinsisch elementselektiv ist.

¹¹ In der Regel wird hiervon abweichend die Magnetfeldrichtung gedreht, da dies experimentell deutlich leichter und schneller zu handhaben ist.

¹² Die Übergangsenergie ist hauptsächlich von der Kernladungszahl abhängig

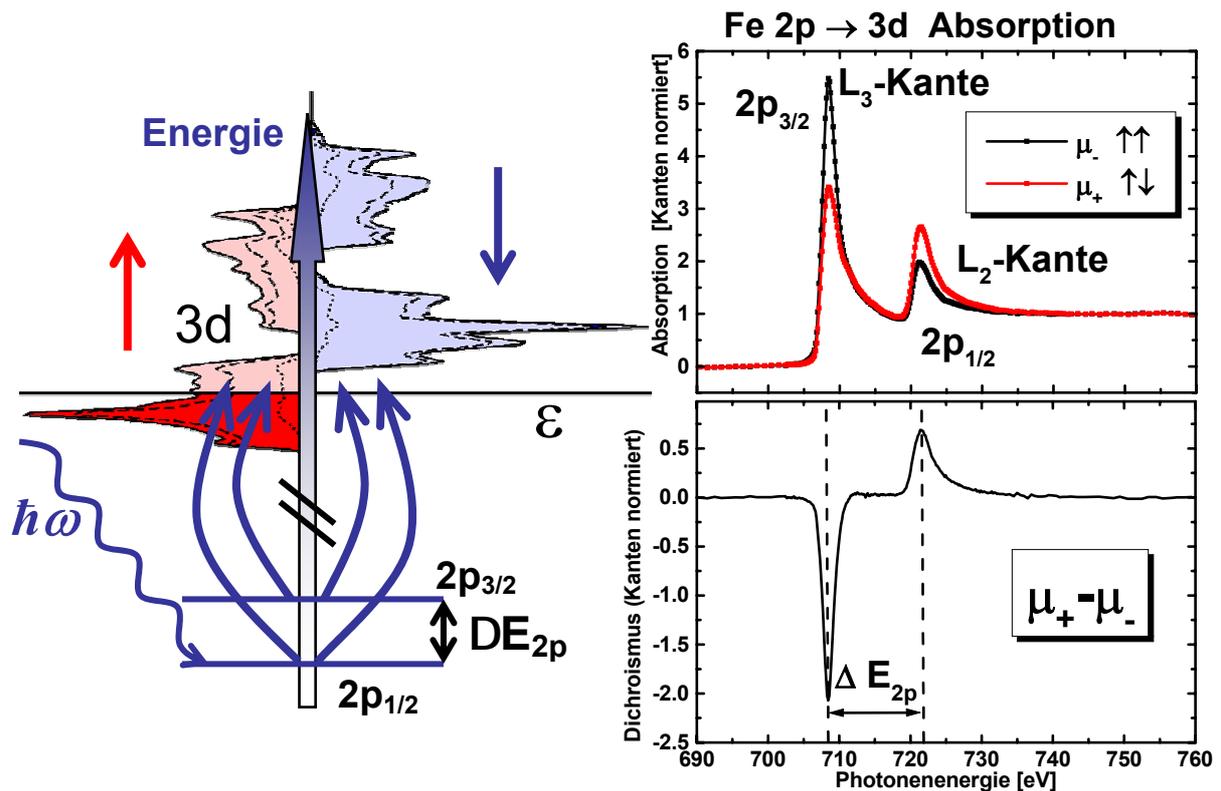


Abbildung 2: linke Seite: Schematische Darstellung des Energieschemas beim 2p→3d Übergang, Darstellung der CrO₂-Zustandsdichte. Rechte Seite: Absorptionsspektren der L_{2,3}-Kante mit zugehörigem XMCD-Spektrum aus Ref. [12]

Diese Beschreibung mit dem Zwei-Stufen-Prozess ist natürlich nur ein Modell, denn der Absorptionsprozess findet natürlich nicht zeitlich getrennt statt und eine Beschreibung der beiden Absorptionskanten L₂ und L₃ kann mit diesem Modell nicht gewonnen werden.

Betrachten wir den XMCD-Effekt allerdings aus der Sicht der Quantenmechanik und ohne die Zerlegung in zwei unterscheidbare Prozesse, so ergibt sich folgendes Bild: Der Absorptionsprozess wird nicht mehr künstlich aufgeteilt, sondern es gibt eine Beschreibung durch Anfangs- und Endzustände. Da in den möglichen Endzuständen, die durch den Absorptionsprozess erreicht werden können, immer ein Loch in der 2p-Schale existiert und die Entartung der Elektronen in der 2p-Schale damit aufgehoben ist, ergibt sich aus der quantenmechanischen Beschreibung automatisch eine Aufteilung in eine L₂ und L₃ Kante. Für unterschiedliche Helizitäten¹³ ergeben sich dann aufgrund des unterschiedlichen Übergangoperators auch unterschiedliche Übergangsmatrixelemente [13]. Dadurch und durch die bereits oben erwähnte unterschiedliche Spin-aufgespaltene Zustandsdichte ergeben sich unterschiedliche Absorptionen und der XMCD-Effekt.

Da die Energie eines solchen Überganges von der Bindungsenergie abhängig ist, welche sich für verschiedene Elemente sehr stark unterscheidet, ist diese Methode intrinsisch elementselektiv.

¹³ Ohne Änderung der Probenmagnetisierung

2.2.2.1 Summenregeln

Nach Messung eines XMCD-Spektrums erhalten wir als Ergebnis eine Differenz in den Absorptionskoeffizienten. Um mit Hilfe dieser Differenz Aussagen über magnetische Momente einer Probe machen zu können, müssen wir dieses Spektrum mit Hilfe der so genannten Summenregeln auswerten. Diese Summenregeln wurden von Thole et al. und Carra et al. in den 90er Jahren aufgestellt [7,8] und ermöglichen, unter einigen Annahmen, eine Bestimmung von Spin- und Bahnmomentanteilen getrennt voneinander. Für die Bestimmung von 3d-Spin- und Bahnmoment und den dazugehörigen Übergang an den $L_{2,3}$ Kanten ergeben sich folgende Formeln:

$$m_{orb} = -\frac{4}{3} \cdot \frac{\int_{L_3+L_2} (\mu_+ - \mu_-) dE}{\int_{L_3+L_2} (\mu_+ + \mu_-) dE} \cdot n_h \cdot \mu_B \quad (2.27)$$

$$m_{spin} = -\frac{6 \cdot \int_{L_3} (\mu_+ - \mu_-) dE - 4 \cdot \int_{L_2+L_3} (\mu_+ - \mu_-) dE}{\int_{L_3+L_2} (\mu_+ + \mu_-) dE} \cdot n_h \cdot \mu_B \cdot \left(1 + \frac{7\langle T_Z \rangle}{2\langle S_Z \rangle}\right)^{-1} \quad (2.28)$$

Hierbei stehen n_h für die Anzahl der Löcher in der 3d-Schale, $(\mu_+ - \mu_-)$ ist das oben beschriebene Differenzspektrum¹⁴ und $(\mu_+ + \mu_-)$ ist die Summe der beiden Signale, in dem Einflüsse durch den XMCD-Effekt ausgeschlossen werden können. Aus letzterem Signal darf aber nur der resonante Anteil verwendet werden¹⁵.

Allerdings wurden bei der Herleitung der Summenregeln als Vereinfachung unterschiedliche Radialanteile der Wellenfunktionen, falls diese durch die Spin-Bahn-Energie aufgespalten sind, vernachlässigt. Diese Aufspaltung ist eine Folge von relativistischen Korrekturen [7,8]. Diese Summenregeln wurden von C.T.Chen *et al.* erstmals an Fe- und Co- $L_{2,3}$ -Kanten auch experimentell bestätigt [12].

Wu und Freeman hingegen konnten zeigen, dass insbesondere die Bestimmung von absoluten Momenten an Oberflächen und Systemen mit geringer d-Elektronenanzahl durchaus kritisch zu betrachten ist und die Fehlerquote bis zu mehreren 10% betragen kann [14]. Nichtsdestotrotz ist es durch den XMCD-Effekt in Verbindung mit den Summenregeln erstmalig möglich geworden, elementselektiv intrinsische Spin- und Bahnmomentanteile durch eine einfache Flächenbestimmung zu bestimmen. Hierbei muss allerdings insbesondere bei der Bestimmung des Bahnmomentes eine hohe Genauigkeit erreicht werden¹⁶, da das Bahnmoment im Fall der 3d-Übergangsmetalle in der Regel gequencht ist. Im Gegensatz zum Bahnmoment ist es für die Bestimmung des Spinmomentes von erheblicher Bedeutung, dass die Flächen unter der L_3 und der L_2 Kante klar getrennt werden können, da man für die Auswertung beide Flächen separat benötigt. Ist dies nicht der Fall, oder in anderen Worten, ist die Spin-Bahn-Aufspaltung klein gegenüber der Bandbreite des 3d-Bandes, so kann man mit den Summenregeln bestenfalls eine Abschätzung für das Spinmoment geben. Der Grund hierfür liegt in zwei Problemen:

¹⁴ Also das XMCD-Signal

¹⁵ Der so genannte Kantenhub, der nichtresonante Anteil, wird bei der Auswertung entfernt.

¹⁶ Hierbei sei schon einmal der Begriff des Offsets erwähnt, falls zum Beispiel unterschiedliche Intensitäten des Probenstromes aufgrund von Magnetfeldinhomogenitäten erzeugt werden. Hierauf wird im weiteren Verlauf noch eingegangen.

Zum einen werden Flächen, die eigentlich zur L_3 Kante gehören, zur L_2 Kante gezählt und umgekehrt. Dieses Problem der „Nichtzuweisbarkeit“ wurde in den letzten Jahren in unserer Gruppe behandelt und eine neue Methode, die so genannte Momentenanalyse, entwickelt. Diese bedient sich bei der Analyse nicht nur der Flächen unter den $L_{2,3}$ -Kanten, sondern auch der Spektrenform des Übergangs. Auf diese Methode soll im nächsten Kapitel eingegangen werden.

Das andere Problem liegt in der Quantenmechanik begründet. Ist die 2p-Spin-Bahn-Wechselwirkung klein und die Übergangsenergien von L_2 und L_3 Kante nähern sich aneinander an, so ist der Absorptionsprozess eine Mischung aus $j_{3/2}$ und $j_{1/2}$ Anregungen. Genauer gesagt, es handelt sich nicht nur um eine Ununterscheidbarkeit der Flächen, sondern die Übergänge sind bereits gemischt und reduzieren hiermit auch das gemessene Spinmoment. Für dieses Problem wurde noch keine abschließende Beschreibung gefunden, allerdings deuten erste systematische Untersuchungen darauf hin, dass für die leichten 3d-Elemente eine Korrektur der Summenregeln möglich ist.

Ein weiteres Problem ist im Falle des Spinmomentes die Trennung vom T_z -Term. Dieser ist spektroskopisch vom Spin-Moment nicht trennbar und kann nur für Pulverproben oder hochsymmetrische Kristallstruktur vernachlässigt werden [15,16]. Ist dies nicht der Fall, so kann man allerdings über die Vermessung der Asphärität des Spinmomentes das isotrope Spin-Moment vom magnetischen Dipolterm trennen [16].

2.2.2.2 Momentenanalyse

Wie bereits im vorigen Kapitel angedeutet ist die Momentenanalyse eine Erweiterung der herkömmlichen Summenregelauswertung. Ziel hierbei ist es, die spektrale Form der XMCD-Spektren mit in die Auswertung einfließen zu lassen, so dass man Aussagen über nicht separierbare Flächen zwischen den $L_{2,3}$ -Kanten und auch Aussagen über bestimmte Bereiche der Bandstruktur für ein Element machen kann. Hiermit ist es dann möglich, auch bisher nicht auswertbare $L_{2,3}$ Spektren der leichten Elemente zu untersuchen. Die Fit-Anpassung kommt hierbei durch eine Variation und Überlagerung von Sätzen von so genannten Grundzustandsmomenten zustande. Eine ausführliche Beschreibung dieser Methodik, zuerst an Natriumvanadat [17] und Seltenerd-Eisengranaten [18] durchgeführt, wurde von Goering et al. veröffentlicht [19], allerdings sollen die Grundzüge hier nochmals dargestellt werden.

Diese Grundzustandsmomente wurden erstmals von Gerrit van der Laan eingeführt, um zunächst einmal die unterschiedliche Spektrenform der XMCD-Spektren der kompletten 3d-Übergangsmetallreihe zu erklären [20,21].

Zunächst einmal werden die XMCD-Spektren als Überlagerung von einzelnen Momenten betrachtet, den Erwartungswerten einzelner Operatoren \underline{w}^{xyz} . Hierbei bezeichnet x ein Bahnmoment, das zusammen mit einem Spinmoment y zu einem Gesamtmoment z gekoppelt wird. Der Unterstrich wird benutzt, weil in diesem Modell Elektronenlöcher und keine Elektronen behandelt werden.

Es ergeben sich folgende wichtige Momente:

- \underline{w}^{000} steht für die Anzahl der Löcher,
- \underline{w}^{101} entspricht dem Bahnmoment $L_z/2$,
- \underline{w}^{011} dem Spinmoment $2 S_z$,
- \underline{w}^{110} der Spin-Bahnkopplung $-\sum_i l_i s_i$
- \underline{w}^{211} dem magnetischen Dipolterm $7T_z/2$ und
- \underline{w}^{202} dem Quadrupolmoment $-Q_{zz}/2$.

Allerdings wurde im Rahmen dieser Arbeit auf einige dieser Momente, nämlich den magnetischen Dipolterm¹⁷ sowie das Quadrupolmoment und auf alle höheren Momente verzichtet. Eine genaue Herleitung der Übergangswahrscheinlichkeiten kann in den Originalarbeiten von van der Laan nachgelesen werden [20]. Spektral ergeben die einzelnen Elemente folgenden Beitrag:

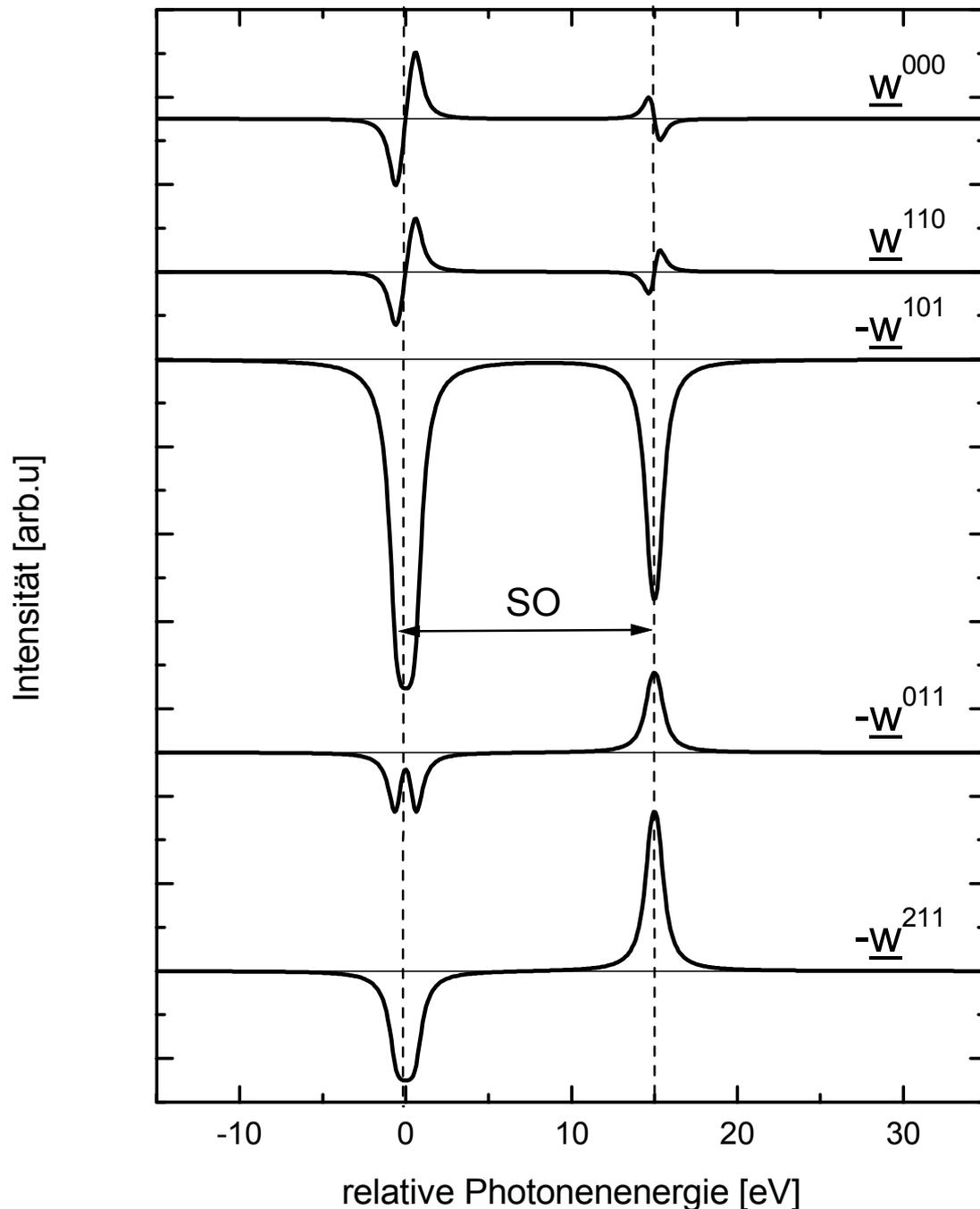


Abbildung 3: Darstellung der einzelnen spektralen Beiträge zur Momentenanalyse. Es gilt: $\underline{w}^{000} \propto n_h$, $\underline{w}^{110} \propto -\Sigma l^*s$, $\underline{w}^{101} \propto L_z/2$, $\underline{w}^{011} \propto 2 S_z$ und $\underline{w}^{211} \propto 7T_z/2$; Die Spin-Bahn-Aufspaltung beträgt 15 eV, die 2p-3d Austauschaufspaltung 1.2 eV und die Linienbreite der Lorentzlinien 1 eV (Aus Ref. [22])

¹⁷ Wegen seinem spektroskopisch identischen Verhalten wie das Spinnmoment werden diese für die Anpassung in einer Funktion zusammengefasst

Idee der Momentenanalyse ist es nun, einzelnen spektralen Beiträgen, am besten gewonnen aus Bandstrukturechnungen oder ähnlichem, einen Satz von Grundzustandsmomenten zuzuweisen. Dieser Datensatz wird dann mit der 2p-Spin-Bahn-Energie aufgespalten, mit einer ebenfalls aus einer Bandstrukturechnung gewonnenen Energie Gauss-Lorentz-verbreitert und die Einzelmomente mit unterschiedlichen Vorfaktoren versehen. Nun wird dieser Satz von Grundzustandsmomenten an der geeigneten Energie positioniert. Danach fährt man in diesem Stil weiter fort und baut einen weiteren Satz Grundzustandsmomente zusammen, wobei dann ab dem zweiten Satz auch die Relativenergien aus der Bandstruktur übernommen werden sollten. Dies, und die Einführung bestimmter Einschränkungen, wie das Gesamtbahnmoment und, wenn möglich, das Gesamtspinmoment, das man aus den Summenregeln bereits gewonnen hat, führt zu einer starken Einschränkung der freien Parameter. Als Zahlenbeispiel sei hier angefügt, dass bei einer Anpassung mit zwei Sätzen á vier Grundzustandsmomenten sich eine freie Parameterzahl von 6-7 ergibt, wobei für den Fit 96 Gaus-Lorentzlinien benutzt werden. Die Fitroutine ist somit auch robust genug ausgelegt, um ein XMCD-Spektrum zu fitten und nicht in ein Problem mit einem überbestimmten Parametersatz zu laufen. Weiters sei hier noch angefügt, dass das Lochmoment und das Spin-Bahn-Kopplungsmoment in einer Summenregelauswertung keinen Beitrag liefern, da die Integration über die L_3 oder L_2 Kante bereits jeweils null ergibt.

2.3 Erzeugung von Synchrotronstrahlung

Für Absorptionsmessungen, wie sie in den vorherigen Kapiteln beschrieben sind, ist es zwingend notwendig, eine Röntgenquelle zur Verfügung zu haben, die in ihrer Energie variierbar ist, hohe spektrale Reinheit und einen hohen zirkularen Polarisationsgrad besitzt. Solche Voraussetzungen sind nur an einem modernen Synchrotron gegeben. Alle im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Daten wurden an der Beamline SX700-I (PM1) der Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung BESSY II gemessen. Der Aufbau des Messplatzes und die Eigenschaften seiner optischen Elemente sollen im Folgenden kurz beschrieben werden (aus [23]).

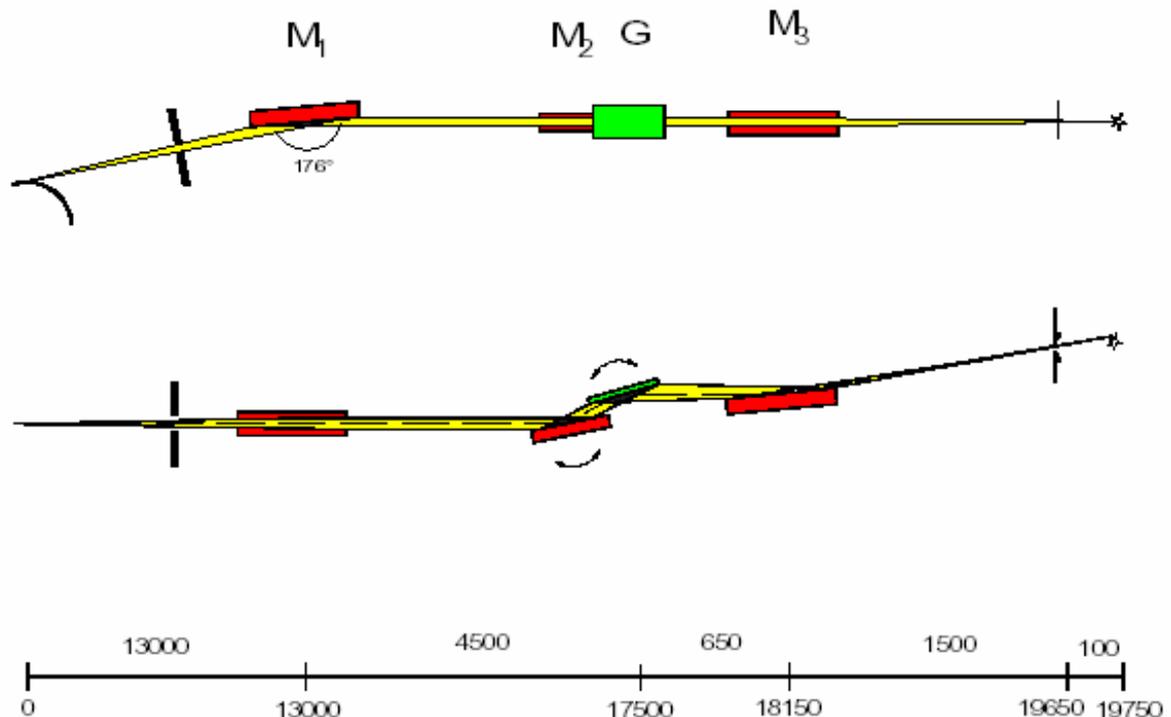


Abbildung 4: Systematische Darstellung der einzelnen optischen Elemente für den Synchrotronstrahlplatz PM1 bei BESSY II

Nach Ablenkung der hochrelativistischen Elektronen durch den zur Beamline gehörigen Bending-Ablenkmagneten entsteht aufgrund der Zentralbeschleunigung nach den Maxwell-Gleichungen eine Abstrahlung von Photonen. Das Licht durchläuft innerhalb des Strahlrohres verschiedene optische Elemente.

Zunächst einmal wird das „weiße“ Licht¹⁸ durch ein Eintrittsblendensystem geführt und trifft danach auf den ebenen Vorspiegel M1. Hier wird der Strahl horizontal abgelenkt auf den ebenen Spiegel M2, der zusammen mit dem Gitter G eine gemeinsame Vakuumeinheit bildet. Hier wird das Licht spektral zerlegt, es handelt sich hierbei um einen Petersen Monochromator (PM), mit einer Energieauflösung von $\Delta E \propto E^{3/2}$ [24]. Nachfolgend trifft das Licht auf den elliptischen M3 Spiegel, der für eine Refokussierung der Synchrotronstrahlung auf den Austrittsspalt sorgt. Das Licht verlässt mit einer Steigung von 4° bezüglich der Ringebene das Strahlrohr.

¹⁸ Also noch nicht monoenergetisch

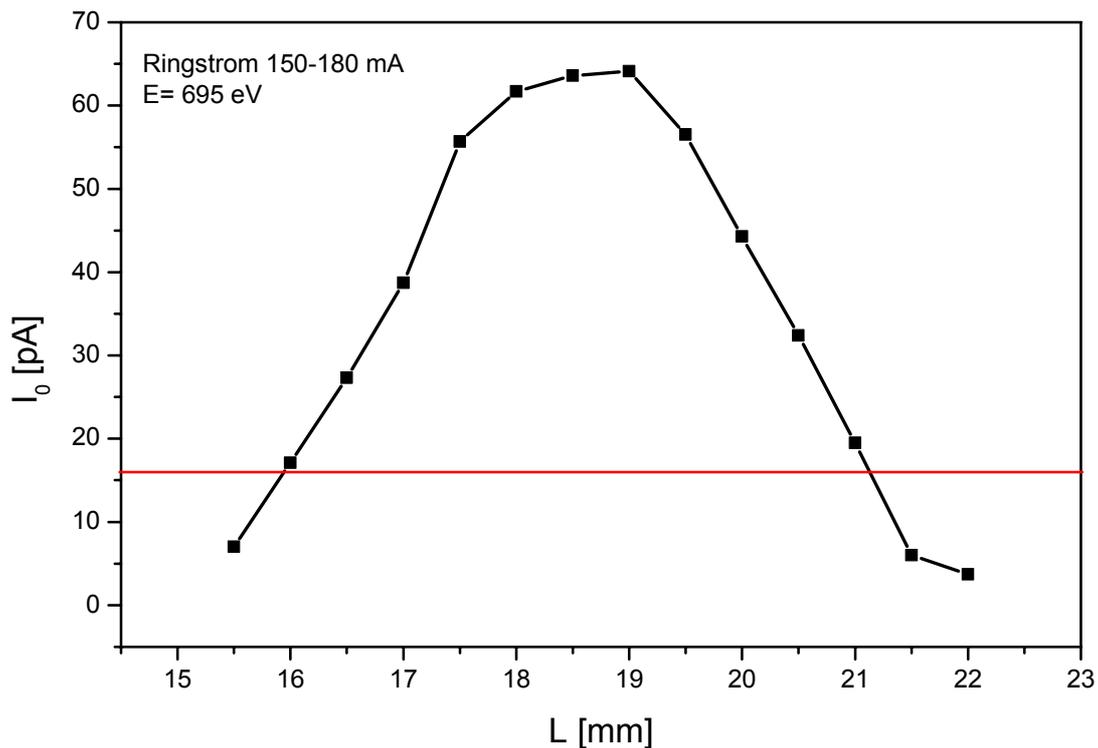


Abbildung 5: Der Verlauf des I_0 -Stromes, gemessen mit dem beschriebenen Goldgitter, in Abhängigkeit von der Kippung des Vorspiegels M1. Die x-Achsenbeschriftung entspricht der Skala des Linearschiebers, mit dem die Verstellung vorgenommen wurde.

In der Ringebene ist dieses Licht linear polarisiert, oberhalb und unterhalb der Ringebene zirkular. Es musste also dafür Sorge getragen werden, dass zirkulares Licht den Austrittsspalt verlässt. Hierzu wurde folgendermaßen vorgegangen:

Der Vorspiegel M1 kann über handbetriebene Durchführungen in seiner Lage verkippt werden, so dass Anteile des Lichtes oberhalb oder unterhalb der Ringebene, also zirkular polarisiertes Licht, die Bedingungen erfüllen, um den Austrittsspalt zu verlassen. Der Spiegel wurde derart verstellt, dass ein Abfall der Intensität auf 25% der Maximalintensität erreicht wurde. Dies ergibt einen zirkularen Polarisationsgrad von 95% [25], mit dem die nachfolgenden XMCD-Messungen durchgeführt wurden. Aufgrund der etwas flacheren Flanke wurde die Einstellung bei höheren Werten der manuellen Drehdurchführung vorgenommen.

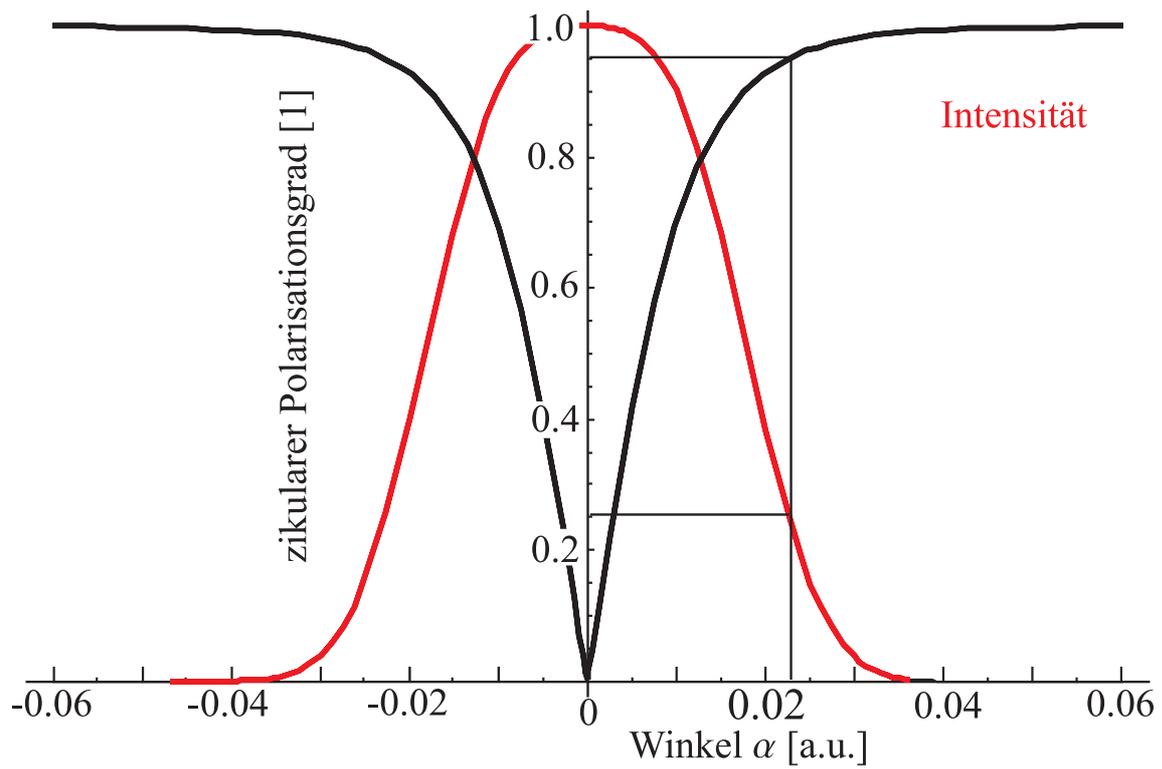


Abbildung 6: Gesamtintensität (auf Maximalwert normiert) und zirkularer Polarisationsgrad in Abhängigkeit des Winkels α zwischen der Ebene des Speicherrings und dem \vec{k} -Vektor des Lichts (Aus Ref. [22])

2.4 Messapparatur und Messprinzip

Für die Aufnahme der XMCD-Spektren, genauer der beiden magnetischen XAS-Spektren, werden unterschiedliche experimentelle Anforderungen gestellt. Zum einen benötigt man, da die Schwächung des weichen Röntgenlichtes an Luft eine Messung unmöglich machen würde, eine Ultra-Hoch-Vakuum-Apparatur (UHV), und zum anderen ein externes und variabel einstellbares Magnetfeld.

Dies wurde durch einen supraleitenden Magneten mit zwei in Helmholtzgeometrie der Firma CRYOVAC erzeugt. Es wurde eine Magnetfeldstärke zwischen ± 18 kOe erreicht. Alle Messungen wurden bei angelegtem Feld durchgeführt, und das Feld wurde, bei den XMCD-Messungen, an jedem Datenpunkt gedreht. Mit dieser etwas aufwändigeren Methode des Feldwechsels während jedem Datenpunkt konnte, im Vergleich zur Messung von zwei Spektren hintereinander mit jeweils konstantem Magnetfeld, eine Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses derart erreicht werden, dass man XMCD-Änderungen im Bereich von 0.05% bezüglich zum XAS-Signal nachweisen kann. Die Begründung hierfür liegt in der zeitlichen Nähe des jeweiligen Punkte-Paares¹⁹, welches einen Datenpunkt für ein XMCD-Spektrum bildet. Auf diese Weise können zeitabhängige Veränderungen, insbesondere der einfallenden Synchrotronstrahlung²⁰, deutlich reduziert werden.

Der Absorptionskoeffizient konnte, entgegen der Abbildung 1 nicht direkt als Schwächung des Lichtes gemessen werden, da die Eindringtiefe des Röntgenlichtes in diesem Energiebereich ($E_{\text{phot}} < 2\text{keV}$) nicht ausreichend groß ist, um herkömmliche Festkörperproben, die ohne aufwändige Dünnungsverfahren bearbeitet worden sind, zu durchdringen. Aus diesem Grund wurde der Absorptionskoeffizient mit einer indirekten Methode bestimmt, dem so genannten „Total electron yield“ (TEY), dem Messen des totalen (Elektronen-) Verluststromes. Hierbei wird die Probe über ein Präzisionselektrometer mit der Gehäusemasse verbunden, und es wird bestimmt, wie viele Elektronen die Probe verlassen²¹. Das Prinzip, in dieser Art den Absorptionskoeffizienten zu messen, basiert auf dem oben bereits erwähnten Photoeffekt. In der Regel verlassen mehrere Elektronen einen angeregten Atomkern, zum einen das erste Photoelektron sowie beim Zerfall des angeregten Zustandes weitere Elektronen durch den in diesem Bereich vorherrschenden Auger-Zerfallsprozeß. Diese Elektronen streuen nun mit weiteren Atomen und erzeugen somit eine Kaskade niederenergetischer Elektronen, die das Material verlassen und gemessen werden können. Die Anzahl der so erzeugten Elektronen ist direkt proportional zu Anzahl der 2p Löcher. Somit hat man eine indirekte Messmethode für den Absorptionskoeffizienten.

Hierbei gilt das weiter oben schon aufgeführte Lambert-Beer'sche Gesetz, woraus folgt:

$$I(E, d) = I_0(E) \cdot e^{-\mu(E) \cdot \frac{d}{\cos \varphi}} \quad (2.29)$$

Hierbei ist bereits berücksichtigt, dass die Synchrotronstrahlung unter einem Winkel φ bezüglich der Oberflächennormalen auf die Probe trifft. Ist der Abstand d klein bezogen auf die Eindringtiefe des Röntgenlichtes, so kann man die Exponentialfunktion in einer Taylor-Reihe entwickeln und enthält:

¹⁹ Das Punktepaar setzt sich aus den XAS-Daten des Nord- und des Südspektrums zusammen.

²⁰ Hiermit sind nicht unbedingt Intensitätsschwankungen gemeint, die im Rahmen der Normierung wieder verschwinden, sondern zum Beispiel auftretende Änderungen des Elektronenstrahlorsbits im Speicherring, der zu einer Änderung des zirkularen Polarisationsgrades führen kann.

²¹ Genauer gesagt wird bestimmt, wie viele Elektronen von der Gehäusemasse wieder zugeführt werden, bis die Gleichgewichtsbedingung wieder erreicht ist.

$$I(E, d) = I_0(E) \cdot \mu(E) \cdot \frac{d}{\cos \varphi} \quad (2.30)$$

Somit ist eine Bestimmung des Absorptionskoeffizienten durch die Bestimmung der beiden TEY-Signale²² möglich.

Um Einflüsse des einfallenden Synchrotronlichtes möglichst gut zu minimieren, wird diese Art der Messung am I_0 -Gitter²³, welches der Intensitätsbestimmung vor der Absorption dient, und an der Probe zeitlich identisch von zwei Elektrometern der Marke KEITHLEY 6517 A durchgeführt. Hierbei wird ein interner Triggermodus der Elektrometer genutzt, der sein zeitliches Steuersignal aus der Sinuswelle der Netzspannung erhält. Das Signal zu Rausch-Verhältnis ist während der Absorptionsmessung des Probenstromes dominant durch die Photonenstatistik bestimmt. Das Rauschen beträgt bei geschlossenem Beamshutter nur wenige Femtoampere. Beide Strommessungen erfolgten „floating“, also mit einem gegenüber der Gehäusemasse um 100 V erniedrigten Potential, um Effekte von auf die Probe zurückfliegenden Elektronen zu minimieren²⁴.

Die Messungen erfolgten auf einem selbstgebauten Kryomanipulator, der in einer früheren Diplomarbeit in unserer Arbeitsgruppe angefertigt wurde [26]. Mit diesem konnten, bei Durchfluss von flüssigem Helium, flüssigem Stickstoff oder normaler Pressluft, unter Gegenheizen mit einer Glühwendel, Temperaturen im Bereich von 20 K bis 330 K stufenlos und mit einer Genauigkeit von einem Kelvin erreicht werden. Sowohl der Azimutwinkel als auch der Einfallswinkel der Synchrotronstrahlung bezüglich der Probennormalen konnten variiert werden, womit Aussagen über unterschiedliche Probenorientierungen erst möglich sind. Abbildung 7 soll die Messgeometrie nochmals verdeutlichen:

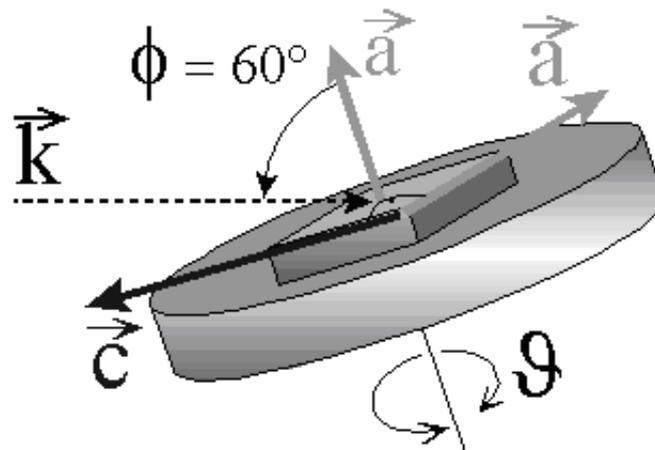


Abbildung 7: Darstellung der Probenorientierung während den Messungen an den epitaktischen CrO_2 -Filmen

²² Es gilt zwei TEY-Signale zu bestimmen, den I_0 -Strom sowie den Strom, der an der Probe selbst anfällt.

²³ Ein mit Gold bedampftes Kupfergitter, welches zur Minimierung von Magnetfeld-Effekten zusätzlich in einem μ -Metallzylinder eingebaut ist.

²⁴ Auf diesen Effekt wird im nächsten Kapitel nochmals genauer eingegangen.

3 Messmethodik und Auswertung

Nachdem im letzten Kapitel bereits einiges über verwendete Apparaturen, Messmethoden und zirkulares Licht zu lesen war, wird in diesem Kapitel nun ein typischer Messablauf skizziert, wie er für die später gezeigten Messungen durchgeführt wurde. Weiter wird in diesem Kapitel auf mögliche Probleme bei der Auswertung eingegangen und aufgezeichnet, wie man diese umgehen oder zumindest minimieren kann.

3.1 Ablauf einer Messung

Auch wenn einige der nachfolgenden Informationen an unterschiedlichen Stellen bereits erwähnt wurden, soll hier doch einmalig im Zusammenhang ein normaler Messzyklus skizziert werden.

Ein einzelner Absorptionspunkt wird über eine synchrone Messung eines I_0 -Stromes und eines I_1 -Stromes bestimmt. Durch die Verwendung eines eigenen und zeitlich identisch gemessenen Normierungssignals, und nicht beispielsweise des Ringstromes, kann die Abhängigkeit der einfallenden Röntgenstrahlung von der Abstrahlcharakteristik der optischen Elemente²⁵ sowie der Absorption an optischen Elementen eliminiert werden. Hierbei werden sowohl I_0 als auch I_1 mit einer negativen Konstantspannung versehen, um Probleme mit zurückfliegenden Elektronen zu minimieren.

Die Messung beider Absorptionskurven, für parallele und antiparallele Einstellung von Helizität und Magnetfeld erfolgt, aus oben genannten Gründen der Zeitabhängigkeit der Synchrotronstrahlung, in einem Spektrum, wobei für jeden Datenpunkt das Magnetfeld gewechselt wird. Hiermit kann gewährleistet werden, dass zeitliche Intensitätsänderungen sich identisch auf beide Spektren auswirken und daher im XMCD-Effekt nicht mehr auftreten. Ein weiteres Problem für magnetische Messungen ist der so genannte Nord-Süd Effekt.

Da nach der Differenzbildung der beiden Absorptionsspektren eine „Strom“-Differenz von einigen fA eine signifikante Aussage über den vorherrschenden XMCD-Effekt ermöglichen soll, spielen bereits geringe kapazitive Lasten, die nie vollständig beseitigt werden können, eine wichtige Rolle. Diese führen dazu, dass das Messsignal mehrere Sekunden benötigt²⁶, bis der gemessene Stromwert, nach dem Verändern des Magnetfeldes von positivem auf negatives Feld (und genauso natürlich zurück) und der damit verbundenen Stromänderung²⁷, wieder dem „echten“ Stromwert, der sich nach unendlich langer Wartezeit einstellen würde, entspricht. Natürlich kann während einer Messung nicht zu lange gewartet werden, weshalb sich eine alternierende Störung auf dem Messsignal ergibt. Dieses alternierende Verhalten entsteht, weil bei jedem Energiepunkt nur einmal das Feld gewechselt wird. Ein Beispiel soll das hier verdeutlichen.

Messabfolge: H positiv, Energiepunkt E1
 H negativ, Energiepunkt E1
 H negativ, Energiepunkt E2
 H positiv, Energiepunkt E2
 H positiv, Energiepunkt E3

²⁵ Die Reflektionseigenschaften der optischen Elemente sind, genauso wie eine Absorption, energieabhängig. Ein weiterer Punkt sind Verschmutzungen der optischen Elemente mit Sauerstoff oder Kohlenstoff, die für eine Erhöhung der Absorption und eine Erniedrigung der Reflexion sorgen (Laborsprache: „Dips“).

²⁶ Prinzipiell dauert es natürlich unendlich lang, bis sich ein neuer Wert eingestellt hat.

²⁷ Insbesondere beim Durchlaufen des „Null“-Feldes, also wenn kein Magnetfeld angelegt ist, ändert sich der Strom dramatisch, wir werden das im späteren Verlauf bei der Auswertung der XMCD-Hysteresen noch deutlich sehen.

Man kann erkennen, dass bei E1 der Messpunkt H negativ einen zu hohen Wert liefern würde, bei Energiepunkt E2 hingegen der Messpunkt H positiv²⁸. Dieses Verhalten kann man an der schwarzen Kurve in Abbildung 8 erkennen.

Dieses alternierende Verhalten kann man, unter der Annahme einer symmetrischen Abweichung, einfach eliminieren. Man misst hierzu mit einer kleineren Schrittweite verglichen mit der Monochromatorenergieauflösung oder der Energieauflösung, über die man Aussagen treffen möchte. Danach fasst man aus drei XMCD-Punkten einen jeweils neuen Punkt zusammen, indem man eine gewichtete Summe bildet. Der gewünschte Datenpunkt wird hierbei aus dem Punkt, den man an dieser Stelle gemessen hat, mit dem Gewicht $\frac{1}{2}$, und die beiden Nachbarpunkte mit dem Gewicht $\frac{1}{4}$ einbezogen. Mit dieser Methode hat man sich des Nord-Süd-Effektes entledigt. Ein Beispiel für diese Methode sei in Abbildung 8 gezeigt:

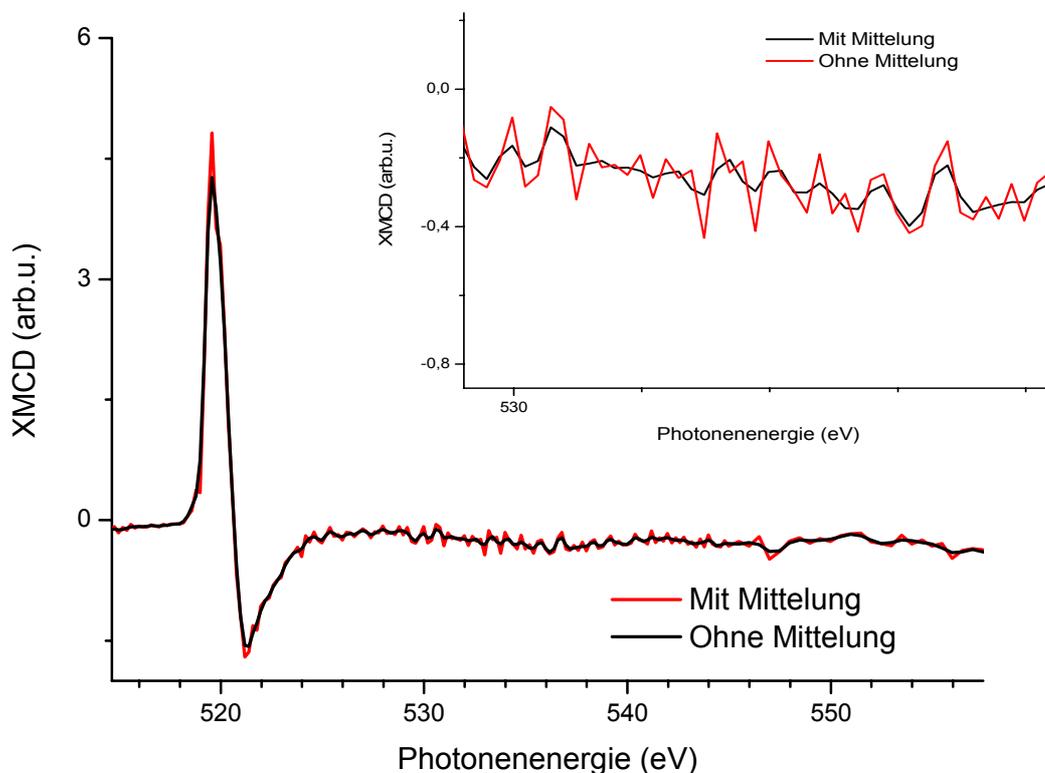


Abbildung 8: XMCD-Effekt an der Sauerstoff K-Kante von CrO_2 , mit und ohne Mittelung über mehrere Datenpunkte. Der Inset zeigt eine Vergrößerung im Bereich von 535 eV.

Es gelingt also auf diese Weise, den relativ kleinen Nord-Süd-Effekt nochmals deutlich zu reduzieren.

²⁸ Unter der Voraussetzung, dass aufgrund des Durchlaufs durch das Nullfeld das Messsignal erhöht wird und wiederum einige Sekunden braucht, bis es auf dem für diese Absorption richtigen Stromwert angekommen ist. Aber auch ein anderes Verhalten, sprich eine Erniedrigung des Messwerts, sofern es für beide Richtungen symmetrisch auftritt, ergibt die gleiche Schlussfolgerung mit umgekehrten Vorzeichen.

3.2 Einfluss von externen Magnet- und elektrischen Feldern

Ein weiteres Problem für die Messung eines TEY-Signales in einem extern angelegten Magnetfeld ist der Einfluss des Feldes auf die Elektronenbahnen. Verlässt ein Elektron die Probe, so wird es durch das Magnetfeld auf Spiralbahnen gezwungen, die dazu führen können, dass einige der Elektronen die Probe wieder treffen und damit nicht messbar sind. Dieser bereits weiter oben erwähnte Prozess soll in diesem Kapitel quantitativ erfasst werden.

Misst man das TEY-Signal an einer Energie weit entfernt von einer Absorptionskante, und damit auch nicht durch den XMCD-Effekt beeinflusst, so erhält man eine feldabhängige Funktion $f(H, M(H))$ und es gilt:

$$I_{\text{TEY gemessen}} = f(H, M(H)) * I_{\text{TEY}} \quad (3.1)$$

Diese feldabhängige Funktion ist nicht notwendigerweise symmetrisch zum Ursprung, sondern kann als Beispiel dem Verlauf, der in Abbildung 9 dargestellt ist, folgen.

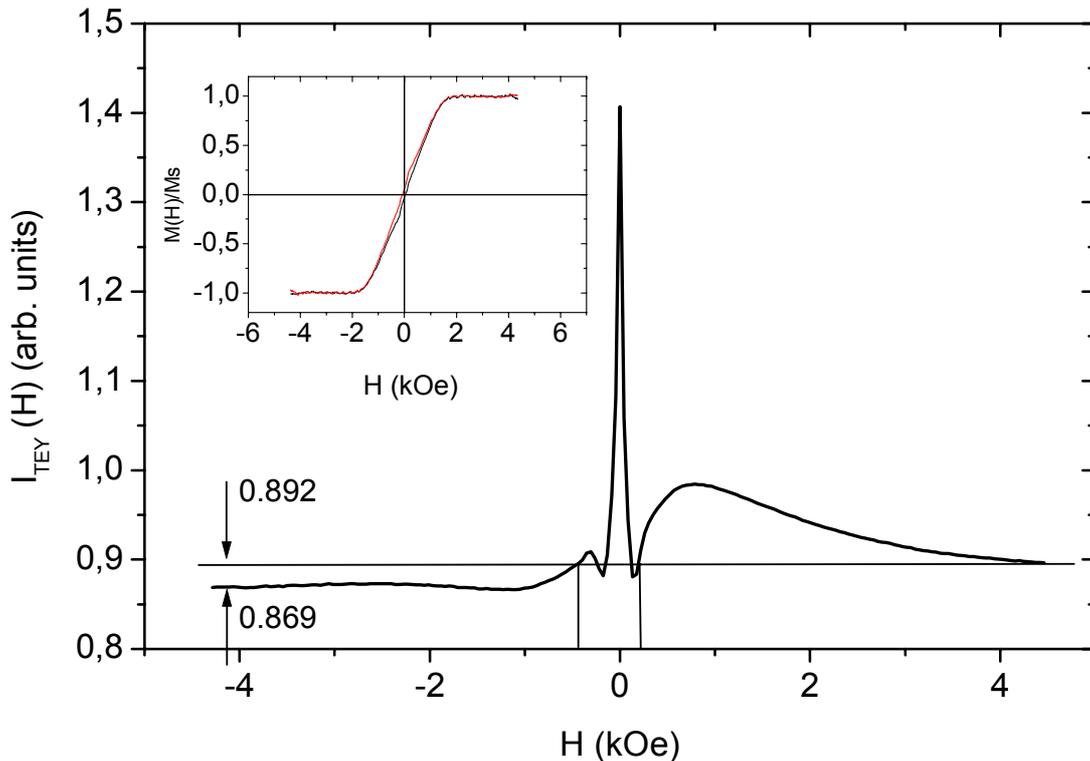


Abbildung 9: Darstellung des TEY-Stroms I in Abhängigkeit vom extern angelegten Magnetfeld. Man kann sehr deutlich die Asymmetrie zwischen den beiden Magnetfeldrichtungen beobachten. Da diese Messung in einem Bereich durchgeführt wurde, die keinen XMCD-Effekt zeigt, beruhen die Unterschiede auf Effekten, die für eine Auswertung wieder eliminiert werden müssen. (Bild aus Ref. [27])

Betrachtet man nun die Differenz der gemessenen Absorptionen μ_+ und μ_- , so ergibt sich:

$$\mu_{\pm} = \mu_+ - \mu_- = \mu_0 + \mu_C (\pm M) \quad (3.2)$$

Für den Strom gilt allerdings jetzt aufgrund der Feldabhängigkeit:

$$I^+ = f(+H, M(+H)) * [\mu_0 + \mu_c (+M)] \quad (3.3)$$

$$I^- = f(-H, M(-H)) * [\mu_0 + \mu_c (-M)] \quad (3.4)$$

Unter der Verwendung der Beziehung, dass $\mu_c (+M) = -\mu_c (-M)$ kann man folgendermaßen zusammenfassen:

$$\Delta I = I^+ - I^- = \mu_0 * [f(+H, M(+H)) - f(-H, M(-H))] + \mu_c * [f(+H, M(+H)) + f(-H, M(-H))] \quad (3.5)$$

Wäre die Feldfunktion $f(H)$ nun symmetrisch, so würde die erste eckige Klammer Null ergeben und die Differenz im Strom wäre nur durch den zweiten Teil der obigen Gleichung, und damit nur vom XMCD-Effekt, bestimmt.

Wie allerdings schon gezeigt ist dies nicht notwendigerweise der Fall. Damit bleiben in der Stromdifferenz Anteile zurück, die sich verhalten wie das normale Absorptionsspektrum. In einer Veröffentlichung von Goering et al. [27] konnte gezeigt werden, dass sich dies auch experimentell beobachten lässt.

In der identischen Veröffentlichung [27] konnte auch eine Möglichkeit aufgezeigt werden, wie man diesen Offset bereits bei der Messung eliminieren kann. Betrachten wir noch einmal das vorherige Bild. Im Falle einer Messung bei den Feldern ± 5 kOe ergeben sich deutliche Unterschiede für die Funktion $f(H)$. Diese würden verschwinden bei einer asymmetrischen Feldfahrt zwischen -4.05 kOe und $+5.95$ kOe. Solch eine Asymmetrie ist natürlich nur möglich, wenn bei beiden externen Feldern die Magnetisierung der Probe identisch ist, da ansonsten das Ergebnis des XMCD-Effektes verfälscht wird. Betrachten wir den Inset von Abbildung 9, so erkennen wir, dass bei beiden Feldern die Probe gesättigt ist und damit solche Effekte nicht befürchtet werden müssen. In diesem Fall wurde diese Methode auch angewandt und man kann in Abbildung 10 erkennen, dass der Offset dramatisch reduziert werden konnte. Das Signal ist, aufgrund der asymmetrischen Feldfahrt, fast vollständig offsetfrei, der „normale“ Offset, also bei symmetrischer Feldfahrt, ist als Linie mit eingezeichnet.

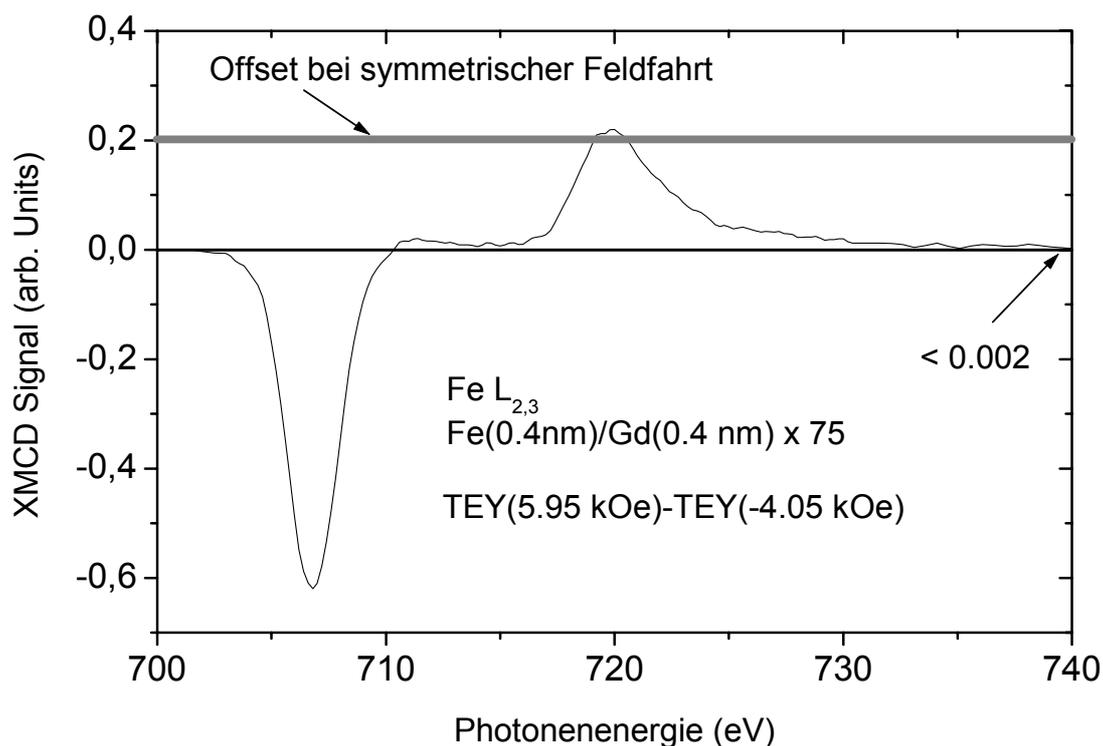


Abbildung 10: Offset-freies Spektrum, das mittels einer asymmetrischen Feldfahrt gewonnen wurde. Im „symmetrischen Fall würde sich der eingezeichnete Offset ergeben, der ca. einen Faktor 10^3 größer ist. (aus Ref. [27])

Kurz noch zu einer Erklärung dieser feldabhängigen Funktion $f(H)$. Wie bereits geschrieben ist die Ursache hierfür das Verhalten der Elektronenbahnen im angelegten Magnetfeld. Gründe sind hierfür alle Eigenschaften der Messanordnung, die nicht rotationssymmetrisch bezüglich des Magnetfeldes sind. Hierzu gehören elektronische Einrichtungen wie z.B. Druckmessröhren und Ionengetterpumpen genauso wie eine symmetrische Anordnung der UHV-Kammer, des Manipulators und der Probe und des Synchrotronstrahls selbst. Dies ist selbstverständlich in fast keinem experimentellen Aufbau möglich. Aber mit der oben angeführten Methodik hat man die Möglichkeit, auch nachträglich aus seinen Daten ein offsetfreies XMCD-Spektrum zu gewinnen.

Dieser Offset kann natürlich reduziert werden, wenn man die Probe mit einer negativen Spannung bezüglich der Gehäusemasse belegt, wodurch das elektrische Feld ein Wiederauftreffen der Elektronen vermindert und damit Asymmetrien teilweise auslöscht. Allerdings ist auch ein elektrisches „Vorspannen“ nicht einfach durchführbar. Wie weiter oben bereits geschrieben, ist das Signal/Rausch-Verhältnis sehr hoch und ist durch die Photonenstatistik vorgegeben. Somit muss gewährleistet werden, dass es keine Leckströme durch die Vorspannung gibt bzw. dass diese Leckströme eine kritische Größe nicht überschreiten. Nehmen wir in einem kurzen Beispiel an, die Spannung beträgt 100 V^{29} und der Leckstrom sollte 100 fA nicht überschreiten, so benötigen wir eine elektrische Isolation der Probe gegenüber der Gehäusemasse im Petaohmbereich ($> 10^{15} \text{ Ohm}$). Dies ist insbesondere bei Raumtemperatur nicht trivial zu erreichen, und es wird hieraus ersichtlich,

²⁹ Wie bereits gesagt ist das genau die Spannung, die auch während der Messungen angelegt war.

dass bei der Verkabelung, Signalführung und auch an die Rauschfreiheit der Spannungsquelle höchste Ansprüche gestellt werden müssen.

Kurz sei hier auch noch eine weitere Fehlerquelle erwähnt, mechanische Schwingungen. Obwohl es im ersten Augenblick den Anschein hätte, als würde es nicht in das Kapitel der Störungen durch magnetische und elektrische Felder gehören, spielt es doch, im elektronischen Sinn, eine wichtige Rolle. Ändert sich, durch eine mechanische Störung³⁰ die Kapazität zum Beispiel der zuführenden Leitungen, oder bewegt sich die Probe kurz durch eine Feldinhomogenität, so ändert dies den Probenstrom³¹. Auch hier sei eine kurze Abschätzung erlaubt. Da wir in diesem Fall keinen konstanten Leckstrom betrachten, sondern es sich um einmalige Ausreißer³² handelt, stört in diesem Fall bereits eine Stromänderung im 10-fA Bereich. Nehmen wir für den Fall der elektrischen Zuleitung an, dass dieser Strom für eine Sekunde fließt bei einer Spannung von 100 V, so stört uns also bereits eine Kapazitätsänderung von 100 Attifarad. Auch dies stellt eine Herausforderung an den experimentellen Aufbau dar. Als essentiell hat sich in diesem Zusammenhang herausgestellt, den Manipulator mittels UHV-Lineardurchführungen fest einzuspannen und weiters sämtliche Rauschquellen zu entfernen. War dies nicht möglich, so wurde immer darauf geachtet, die Amplituden der Störungen durch schwingungsdämpfende Maßnahmen zu reduzieren.

³⁰ Beispiele wären Pumpenvibrationen, Vibrationen durch Einkühlen mit kryogenen Flüssigkeiten, physischer Kontakt mit der Apparatur oder auch Fahren des Hallenkranes bei BESSY II.

³¹ Ein weiterer Punkt ist auch der Piezoeffekt der Kabelisolatoren.

³² In der Laborsprache „Spikes“ genannt.

3.3 Aufbereitung der Rohdaten

In diesem Kapitel wird eine typische Auswertungsprozedur beschrieben, wie es für ein einzelnes Spektrum notwendig ist. Im Folgenden wird auch auf manche Neuerungen bzw. notwendige Zusatzauswertungen eingegangen, ohne die eine Aussage über kleinste Änderungen der magnetischen Momente, insbesondere bei Spektrenserien mit geringen Unterschieden, nicht mehr möglich ist.

Doch beginnen wir mit einer herkömmlichen Auswertung, an deren Ende ein XMCD-Spektrum stehen soll. Wie bereits weiter oben erwähnt entsteht das XMCD-Spektrum aus der Differenz zweier Absorptionsspektren mit paralleler und antiparalleler Orientierung von Photonenhelizität und Magnetfeldrichtung. Diese werden im nachfolgenden als Nord- und Südspektren bezeichnet beziehungsweise mit N und S indiziert. Ein solches Einzelspektrum wiederum entsteht aus dem Quotienten des gemessenen Probenstromes zum gemessenen I_0 -Strom, der seinerseits ein Maß für die einfallende Photonenintensität ist.

In einer Formel dargestellt ergibt sich also³³:

$$\mu_{N/S} = \frac{I_{1,N/S}}{I_{0,N/S}} \quad (3.6)$$

Ein derartig normiertes Spektrum ist in Abbildung 11 dargestellt.

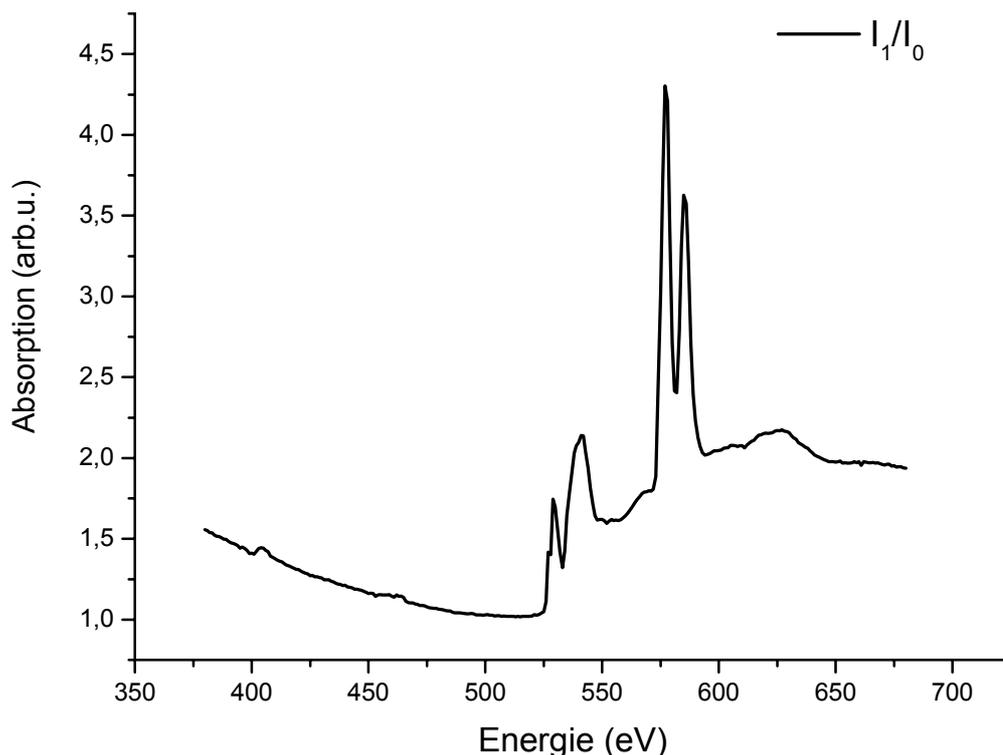


Abbildung 11: Normiertes Absorptionssignal eines epitaktischen CrO_2 -Films. Man kann bei von 530 eV die Sauerstoff K-Kante und bei 580 eV die Cr $L_{2,3}$ -Kanten erkennen.

³³ Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass bei einem Teil der Messungen kein verwertbares I_0 -Signal zur Verfügung stand und deshalb mit Hilfe des Ringstromes normiert wurde. Grund hierfür waren Sauerstoffverunreinigungen und Aufladungseffekte des Goldgitters. Allerdings konnte aus den Vergleichsmessungen im untersuchten Energiebereich der Photonenfluss der einfallenden Synchrotronstrahlung als linear abhängig vom Ringstrom erachtet werden.

Im Bereich bis 500 eV kann man ein Sinken des Absorptionssignals beobachten. Dieses kommt zustande, weil bei niedrigeren Energien eine Absorption³⁴ stattfindet, die im energiefernem Bereich stärker als linear abfällt [10,28].

In einem weiteren Schritt wird nun der Vorbereich der Absorptionskanten mit einer Gerade und der Nachkantenbereich mit einer Gerade mit identischer Steigung angefügt. Danach wird das Spektrum mit Hilfe der beiden Geraden derart normiert, dass der Vorkantenbereich auf Null liegt, und der Nachkantenbereich eins ergibt³⁵. Diese Darstellung, die eine Normierung auf den Kantenhub bedeutet, ist für Absorptionsspektroskopie sehr weit verbreitet.

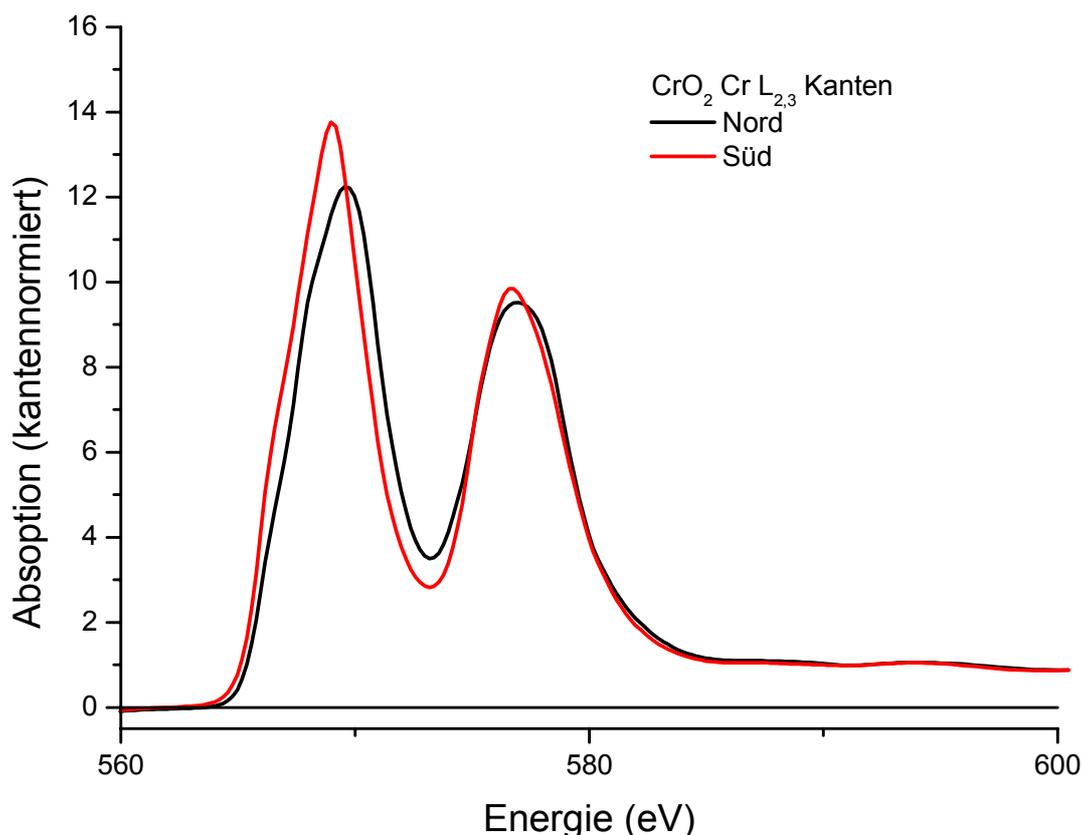


Abbildung 12: Kantennormierte Absorptionsspektren der Cr $L_{2,3}$ -Kanten, für parallele und antiparallele Orientierung von Magnetfeld und Photonenhelizität.

Es ist bei allen Auswerteschritten allerdings darauf zu achten, dass man Nord- und Südspektrum identisch behandelt, damit eine Veränderung des Differenzspektrums ausgeschlossen werden kann. Der einzige Schritt, an dem das XMCD-Spektrum selbst bearbeitet wird, ist das Extrahieren der Asymmetrie. Diesem werden wir uns im übernächsten Kapitel zuwenden.

Ein weiterer Punkt, der noch bearbeitet werden muss, ist die absolute Energieeichung.

³⁴ Es handelt sich um Absorptionen an Kohlenstoff-Kanten. Die Proben werden mit Graphit elektrisch kontaktiert und somit können Absorptionen nicht ausgeschlossen werden.

³⁵ In der Auswertung trennt man dies in zwei Teile auf, zunächst wird die Vorkante mit einer Gerade normiert und das gesamte Spektrum durch diese geteilt. In einem zweiten Schritt wird dann noch ein konstanter Wert für den Nachkantenbereich bestimmt, durch den wiederum geteilt wird.

Hierbei möchte ich nochmals kurz auf den verwendeten Petersen Monochromator zurückkommen. Wie bereits weiter oben beschrieben, müssen, um zirkular polarisiertes Licht zu erhalten, Anteile der Synchrotronstrahlung von oberhalb und unterhalb der Ringebene verwendet werden. Das Licht, welches also vom Vorspiegel M1 auf die weiteren optischen Elemente geführt wird, kommt mit einem unterschiedlichen Winkel, verglichen zum Π -Licht, für das eine Energieeichung vorgenommen wurde, auf den monochromatisierenden Elementen an. In einer Näherung kann dieser unterschiedliche Einfallswinkel wie eine Winkeldivergenz des ankommenden Synchrotronlichtes behandelt werden. Dies führt damit zu einer Änderung der Energie – identisch zur Auflösung des Monochromators – nach dem $E^{3/2}$ -Gesetz [24]. Man muss also sämtliche Energien nochmals nahezeichnen mit folgender Formel:

$$\Delta E_0 \cdot \left(\frac{E_1}{E_0} \right)^{3/2} = \Delta E_1 \quad (3.7)$$

Hat man also eine Eichenergie (E_0) gefunden, so muss man mit dieser den gesamten Energiebereich nachjustieren.

3.3.1 Fit-Normierung von unterschiedlichen Spektren

Da im Rahmen dieser Arbeit immer wieder Spektrenserien aufgenommen wurden, die sich zum Beispiel durch die Änderung der Kristallrichtung oder durch Temperaturvariationen ergeben haben, musste darauf geachtet werden, dass sich keine Unterschiede durch geringfügig andere Parameterwahl bei der Kantennormierung ergeben³⁶. Es wurde daher für die Auswertung von Spektrenserien eine andere Auswertemethodik genutzt. Man normierte zunächst ein Spektrum gemäß der im vorigen Kapitel beschriebenen Methode.

Auf dieses Spektrum werden nun alle anderen auszuwertenden Spektren angepasst, nachdem man allerdings an diesen schon eine Energienormierung, wie im letzten Abschnitt des vorhergehenden Kapitels beschrieben, vorgenommen hatte. Nun nutzt man folgende Fitroutine:

$$y = k_0 + k_1 \cdot (x - e_1) + k_2 \cdot (x - e_1)^2 + k_3 \cdot (x - e_1)^3 + k \cdot \text{Referenzspektrum}(x - e_0) \quad (3.8)$$

Hierbei sind die beiden ersten Terme identisch der Auswertung, wie sie oben beschrieben ist, nämlich der Subtraktion einer Geraden vom Absorptionsspektrum. Der zweite und dritte Teil wurde für fast alle Spektren vernachlässigbar klein gehalten und diente nur einer Anpassung, falls zum Beispiel eine andere Stelle der Probe getroffen wurde und damit eine höhere Absorption an energetisch tiefer liegenden Kanten vorliegt, die noch nicht mit einer Geraden angepasst werden können. Die Konstante e_1 wurde auf einen Wert in der Mitte des Spektrums festgelegt, womit verhindert werden konnte, dass bei der Verwendung eines kleinen quadratischen oder kubischen Anteils der lineare und der konstante Anteil sich stark verändern³⁷. Als letzter Term bleibt natürlich noch ein gewichtetes, bereits normiertes Spektrum.

³⁶ Leider bietet oft eine Vielzahl von Geraden eine hinreichend gute Darstellung des Kantenhubes, die dann zu einer leichten Über- bzw. Unterbetonung der Weißen Linien und damit zu einer Veränderung der XMCD-Daten führen. Der Absolutfehler, der durch solch eine derartige Auswertung entsteht, verhindert dann eine Aussage über kleinste Relativänderungen zum Beispiel bei Winkelvariationen.

³⁷ Bei jeder Anpassung bemüht man sich zunächst, nur mit einem linearen Untergrundverlauf auszukommen. Erst wenn das versagt, „schaltet“ man höhere Ordnungen mit ein.

Nachdem man diese Routine durchgeführt hat, rechnet man nun mit den erhaltenen Parametern rückwärts und erhält ein kantennormiertes Spektrum, das dem Referenzspektrum nahezu entspricht. Sollten allerdings sehr starke Änderungen, insbesondere der weißen Linien aufgrund des XMCD-Effektes eintreten, so darf man diesen Bereich selbstverständlich nicht zur Anpassung mit verwenden.

Ein weiterer Punkt ist die Energiekorrektur, und damit der bisher noch nicht besprochene Parameter e_0 . Wie bereits im vorherigen Kapitel beschrieben ändert sich, bei unterschiedlichem Einfallswinkel des Lichtes, die Energieposition mit einem $E^{3/2}$ -Gesetz. Nun ist es, aufgrund von Strahllageschwankungen oder thermischen Ausdehnungseffekten von optischen Elementen³⁸, durchaus möglich, dass es noch einige kleine Energiedifferenzen übrig bleiben. Diese lagen in der Größenordnung von 100 meV und wurden der Einfachheit halber linear entfernt³⁹.

Nach einer solchen Routine liegen die Spektren in einer sehr guten Übereinstimmung vor, so dass man auch Aussagen über kleinste Änderungen in den beobachteten Momenten treffen kann. Ein Beispiel sei in Abbildung 13 gezeigt.

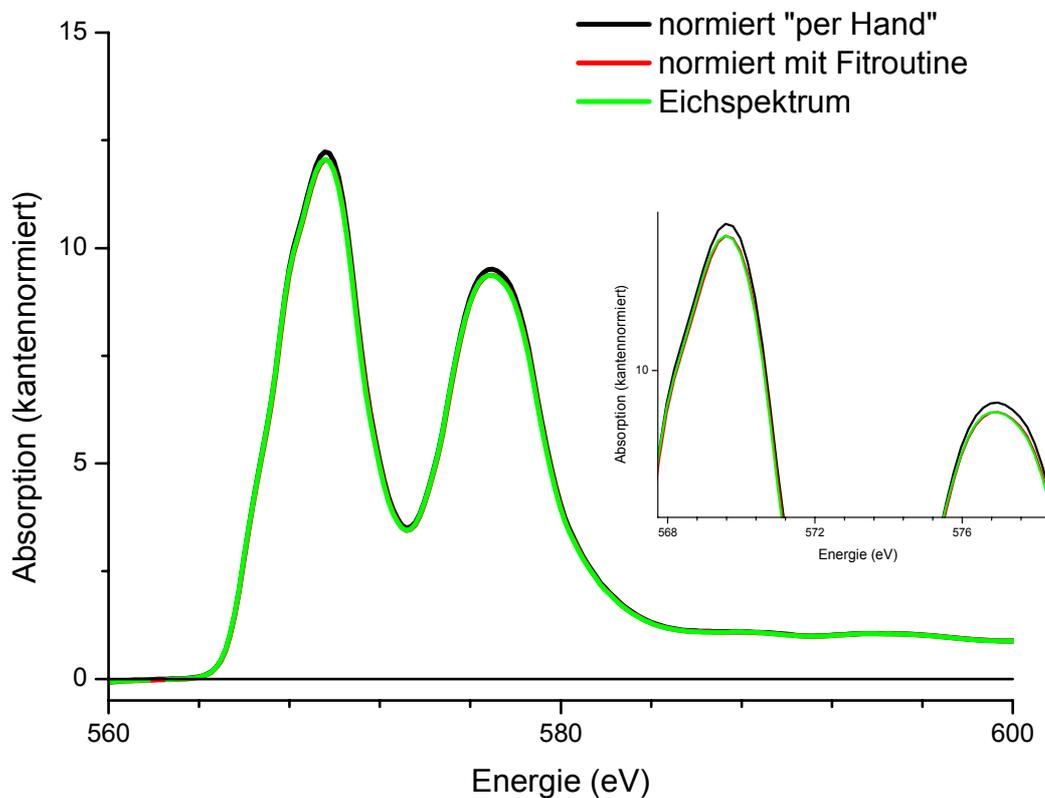


Abbildung 13: Vergleich eines Eichspektrums (grün) mit zwei unterschiedlich normierten Spektren, zum einen eine „normale Auswertung“ (schwarz) und zum anderen eine Auswertung mittels einer Fitroutine (rot). Im Inset sind die $L_{2,3}$ -Peaks nochmals vergrößert dargestellt. Man erkennt deutlich eine verbesserte Auswertung, wenn man eine Fitroutine verwendet.

³⁸ Eine thermische Ausdehnung erhält man zum Beispiel nach einer Injektion. Während derselben ist der Beam-Shutter geschlossen, und somit findet keine Absorption an den optischen Elementen statt und sie können abkühlen. Nach Wiederaufnahme der Messung findet natürlich der umgekehrte Prozess statt.

³⁹ Der Fehler zur „echten“ $E^{3/2}$ Korrektur lag - für die sowieso schon unwichtigeren Randbereiche der Spektren - bei 10 meV und war damit weit kleiner als die hier erreichte Energieauflösung.

Verglichen werden hier drei Spektren, ein „Eichspektrum“ (im Graphen grün dargestellt), das mit einer normalen Auswertung gewonnen wurde, sowie zwei verschiedene Auswertungen eines Spektrums, das bei identischen Bedingungen aufgenommen wurde. Wertet man dieses Spektrum ohne Anpassung aus, so ergibt sich das schwarze Spektrum. Man erkennt eine sehr gute Übereinstimmung im Vor- und Nachkantenbereich, aber im Bereich der Cr $L_{2,3}$ -Absorptionslinien gibt es leichte Unterschiede. Diese sind im Inset von Abbildung 13 nochmals deutlicher dargestellt. Wertet man das Spektrum allerdings mit der vorgestellten Fitroutine aus, ergibt sich das rote Spektrum. Bei diesem ist kaum noch ein Unterschied zum grünen zu erkennen und die Fehler in Aussagen über kleine Änderungen der beobachteten Momente sind reduziert.

3.3.2 Selbstabsorptionskorrektur

Ein weiterer Störeinfluss kommt durch so genannte Selbstabsorptions- und Sättigungsprozesse zustande.

Betrachten wir nochmals die verwendete Messmethodik, das Total-Electron-Yield-Verfahren. In diesem wird die Absorption indirekt nachgewiesen, indem der Verlustelektronenstrom gemessen wird. Es ist nun leicht nachzuvollziehen, dass dies natürlich nur bis zu der Probentiefe erfolgen kann, in der der Weg, den Elektronen in der Probe zurücklegen müssen, kleiner ist als eine kritische Wegstrecke, die von der mittleren freien Weglänge der Elektronen abhängt. Oder anders ausgedrückt, wenn die Elektronen nicht mehr in der Lage sind, die Probe aufgrund unterschiedlicher Streumechanismen zu verlassen, können diese für eine Betrachtung nicht mehr herangezogen werden. Dies führt dazu, dass man mit dieser Messmethode sehr oberflächensensitiv ist und man das Signal hauptsächlich aus den ersten zehn Angström erhält.

Erhöht sich nun im Bereich der weißen Linien der Absorptionskoeffizient so stark, dass die Eindringtiefe nicht mehr groß ist im Vergleich zur kritischen Wegstrecke, so spricht man von Selbstabsorptionseffekten. Das Licht wird in einem bestimmten Energiebereich also bereits vor Erreichen der kritischen Wegstrecke absorbiert und ist damit – im Vergleich zu anderen Bereichen des Spektrums – schwächer ausgeprägt. Ein vergleichbares Problem tritt bei sehr streifendem Einfall auf. Betrachten wir den Grenzfall des ideal streifenden Lichteinfall. Hier wird in einer unendlich langen Probe das gesamte Licht bereits in der Oberfläche absorbiert und damit ist eine Unterscheidung zwischen Erhöhungen an den Resonanzen nicht mehr feststellbar. In der Realität, also unter nicht perfekt streifendem Einfall, tritt natürlich nur eine Reduktion der weißen Linien auf.

In beiden Fällen ist also das Problem, dass die Näherung der Exponentialfunktion im Lambert-Beer'schen Gesetz (Gl. 2.21) nicht mehr gültig ist.

Leider ist dieser Effekt zusätzlich von der Größe des Absorptionskoeffizienten abhängig⁴⁰. Das Verhältnis der $L_{2,3}$ -Kanten wird durch solche Effekte anders gemessen als es in Wirklichkeit vorliegt, was auch nichtlineare Auswirkungen auf die gesamte XMCD-Spektroskopie hat.

Somit muss dieser Effekt vor der Summenregelauswertung oder einer Momentenanalyse aus den Spektren entfernt werden.

Korrekturmechanismen wurden quantitativ und qualitativ von Chakarian *et al* [29] untersucht. Hierzu muss zunächst noch einmal der Absorptionsprozess genauer beleuchtet werden.

Ein unter einem Winkel φ auftreffender Photonenstrahl der Intensität I_0 hat in der Tiefe d die Intensität:

⁴⁰ Je größer die Absorption ist, desto stärker ist auch die Dämpfung.

$$I(E, d) = I_0(E) \cdot e^{-\mu(E) \frac{d}{\cos \varphi}} \quad (3.9)$$

Dies ist natürlich nur für homogene Proben der Fall, für die der Absorptionskoeffizient μ nicht von der Tiefe abhängt⁴¹. Nun ist die Anzahl der in der Tiefe d direkt erzeugten Elektronen proportional zur Intensität des Lichtes und dem Absorptionskoeffizienten.

$$n(E, d) = kI(E, d) \frac{\mu(E)}{\cos \varphi} \quad (3.10)$$

Hierbei ist k eine energieunabhängige Proportionalitätskonstante. Betrachtet im Probenstrom werden dann aber nur die Elektronen, denen es auch gelungen ist, die Probe zu verlassen. Dies kann mit Hilfe der phänomenologischen mittleren Austrittslänge ξ ausgedrückt werden. Hierbei wird bereits der Winkel der Geschwindigkeit der Elektronen bezüglich zur Probennormalen berücksichtigt. Allerdings wird hierbei eine Tiefenabhängigkeit der Austrittslänge vernachlässigt. Selbst im Fall einer homogenen Probe ist diese Annahme nur eine Näherung, denn die Austrittslänge ist deutlich von der Energie der Elektronen abhängig [29].

$$n_{gem}(E, d) = n(E, d) \cdot e^{-\frac{d}{\xi}} \quad (3.11)$$

Das gemessene TEY-Signal ist nun proportional zu der Integration über n_{gem} von 0 bis zur Probendicke d und es ergibt sich:

$$I_{TEY} \propto \int_0^d n_{gem}(E, d') dd' = \frac{\mu(E)}{\frac{\cos \varphi}{\xi} + \mu(E)} \cdot \left[1 - \exp\left(-d \left(\frac{1}{\xi} + \frac{\mu(E)}{\cos \varphi}\right)\right) \right] \quad (3.12)$$

Unter der Annahme, dass $d \gg \left(\frac{1}{\xi} + \frac{\mu(E)}{\cos \varphi}\right)$ kann man die Exponentialfunktion annähern und erhält für das TEY-Signal folgendes Ergebnis:

$$I_{TEY} = \frac{1}{K} \cdot \frac{\mu(E)}{\frac{\cos \varphi}{\xi} + \mu(E)} \quad (3.13)$$

K ist hierbei wieder eine energieunabhängige Konstante. Löst man vorige Gleichung nun nach $\mu(E)$ auf, so erhält man:

$$\mu(E) = \frac{K \cdot I_{TEY}(E) \cos \varphi}{(1 - kI_{TEY}(E)) \xi} = \mu_{unkorr}(E) \cdot \frac{1}{1 - \frac{\mu_{unkorr}(E) \xi}{\cos \varphi}} \quad (3.14)$$

$$\text{unter Verwendung von } \mu_{unkorr}(E) \equiv \frac{K I_{TEY}(E) \cos \varphi}{\xi} \quad (3.15)$$

⁴¹ Im Gegensatz zu Schichtstapeln, bei denen in einer unterschiedlichen Schicht natürlich die Absorption eine völlig andere ist.

Somit kann man, unter Verwendung der oben beschriebenen Annahmen, aus dem unkorrigierten Absorptionskoeffizienten und der mittleren Austrittslänge den absoluten Absorptionskoeffizienten bestimmen.

3.3.3 Ausgleichen der Magnetfeldeinflüsse in den XMCD-Daten

Ein weiterer und sehr wichtiger Punkt für eine Aussage über kleinste Änderungen der beobachteten Momente ist das Abziehen von asymmetrischen Einflüssen in das XMCD-Spektrum aufgrund von Magnetfeld- und Aufladungseffekten.

Dieses Problem wurde bereits in Kapitel 3.2 behandelt und dort auch verschiedene Lösungsmöglichkeiten präsentiert.

Da die hier behandelten Materialien, wie wir später noch sehen werden, leider nicht mit einer asymmetrischen Feldfahrt gemessen werden konnten⁴², musste der vorhandene Offset nachträglich aus dem Spektrum entfernt werden.

Wie in Kapitel 3.2 bereits ausgeführt ist es hierbei außerordentlich wichtig, und darum sei an dieser Stelle erneut darauf hingewiesen, dass man auf keinen Fall eine Gerade von seinem XMCD-Spektrum abziehen darf, es muss immer das unmagnetische Absorptionsspektrum abgezogen werden, welches auch noch nicht auf I_0 normiert sein darf.

Bei der Auswertung muss darauf geachtet werden, dass der Vorkanten- und der Nachkantenbereich des XMCD-Spektrums, also außerhalb der durch den XMCD-Effekt beeinflussten Kanten, nach der Anpassung beiderseits sehr gut auf der Nulllinie liegt.

Ein Beispiel sei in Abbildung 14 gegeben:

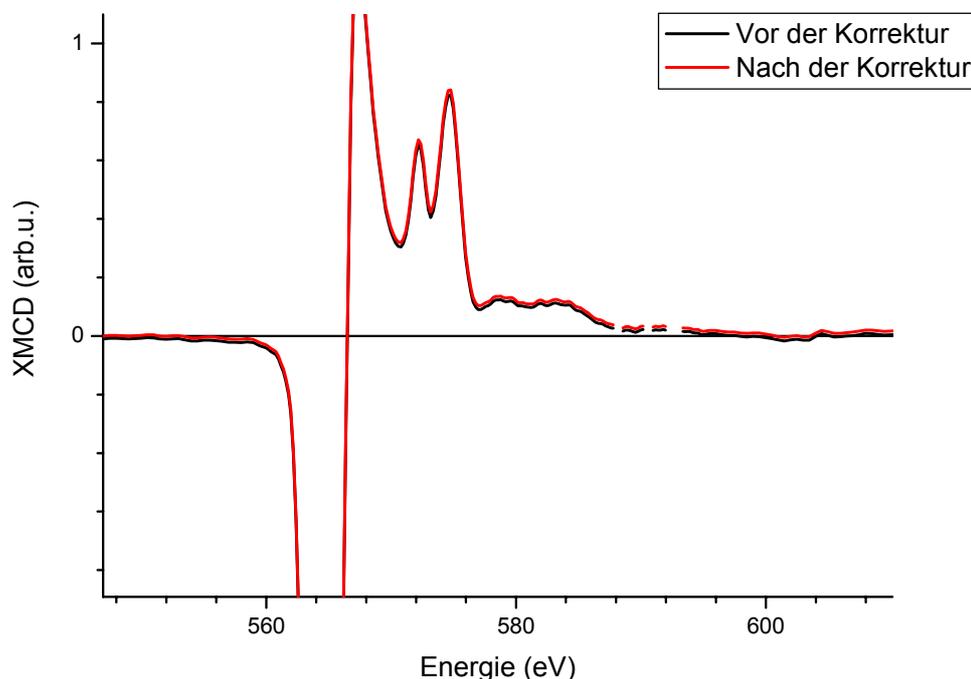


Abbildung 14: Exemplarische Darstellung der Auswirkung einer nachträglich vorgenommen Korrektur von asymmetrischen Einflüssen. Während das unkorrigierte Spektrum (schwarz) im Bereich bis 572 eV sehr deutlich von der Nulllinie abweicht (und damit das XMCD-Signal verfälscht), ist dieser Effekt nach der Korrektur deutlich verringert.

⁴² Ansonsten hätte man sich die deutlich größeren Probleme damit eingehandelt, weil die Probe in einer Anordnung nicht gesättigt gewesen wäre.

Man kann, besonders im Bereich vor der magnetisch relevanten Kante, erkennen, dass die rote Kurve deutlich näher an der eingezeichneten Nulllinie liegt. Leider ist für CrO₂ eine Aussage über Nachkantenbereiche aufgrund der auftretenden Oszillationen nur schwer möglich [30].

3.3.4 Messungen von Magnetisierungsverläufen

Eine wichtige Messmethode für die Untersuchungen von magnetischen Materialien ist die Aufzeichnung des Magnetisierungsverlaufes über das externe Magnetfeld wie über die Temperatur. Hierbei standen prinzipiell zwei Möglichkeiten zur Verfügung, zum einen eine Messmethode, die auf dem XMCD-Effekt beruht, sowie konventionelle Magnetometer, welche die gesamte Probenmagnetisierung erfassen (z.B: SQUID⁴³ oder AGM⁴⁴ Magnetometer).

Beide Messmethoden haben gewisse Vorteile wie auch Schwächen. Während man mittels XMCD-Messungen die Abhängigkeit der Magnetisierung vom externen Magnetfeld auch elementspezifisch und damit z.B. auch für einzelne Lagen eines Probensystems vermessen kann [31,32], ist die Möglichkeit, Temperaturverläufe M(T) mit hoher Punktdichte zu messen nur kaum möglich⁴⁵.

Anders bei SQUID-Messungen, mit Hilfe derer man sowohl M(H)- als auch M(T)-Verläufe sehr einfach und bequem bestimmen kann. Allerdings fehlt hierbei dann die Elementspezifität und man erhält nur eine Aussage über die Summe der magnetischen Momente.

3.3.4.1 Elementspezifische Hysteresen mittels XMCD im TEY-Modus

In unserer Gruppe konnte vor einigen Jahren eine Methodik entwickelt werden, mit deren Hilfe auch bei Messungen im TEY Hysteresekurven aufgezeichnet und ausgewertet werden können [33]. Der Vorteil dieser Methode gegenüber zum Beispiel der im nächsten Kapitel beschriebenen SQUID-Magnetometrie liegt zum einen natürlich in der Elementselektivität, die man wegen des zugrunde liegenden XMCD-Effektes erhält, aber auch in der Möglichkeit, Proben *in situ* vermessen zu können, in exakt der gleichen Geometrie und Probenqualität, in der zeitnah die XMCD-Spektroskopie erfolgt. Man kann also ohne mögliche Fehlerquellen die Magnetisierungskurven für jedes Element und möglicherweise zusätzlich noch für verschiedene Bereiche der Bandstruktur aufnehmen. Mögliche Fehlerquellen wären hierbei Veränderung von Probeneigenschaften durch Alterung, Passivierung an Luft, Fehlmessungen durch falsch eingebaute Proben, aber auch nicht einstellbare Probenpositionen in anderen Magnetometern

Das Messprinzip beruht dabei auf der Überlegung, dass das XMCD-Signal proportional dem Skalarprodukt aus Polarisation der einfallenden Strahlung und der Magnetisierung der Probe ist⁴⁶. Lässt man nun die Polarisation konstant und misst man, unter Anlegung eines externen Feldes H, bei einer konstanten Energie das XMCD-Signal, so hat man ein Maß für die Magnetisierung bestimmt und man kann, sofern man die Sättigungsmagnetisierung kennt⁴⁷,

⁴³ SQUID steht hierbei für „Superconducting Quantum Interference Device“.

⁴⁴ Alternating Gradient Magnetometer

⁴⁵ Für jeden Punkt müsste ein vollständiges XMCD-Spektrum aufgenommen werden.

⁴⁶ Dies wurde in Kapitel 2.2.2 bereits behandelt.

⁴⁷ Zum Beispiel über eine weitere Magnetisierungsmessung im SQUID-Magnetometer oder durch die Summenregelauswertung des XMCD-Signales.

diese qualitative Messung in eine quantitative umwandeln. Dies sei in Abbildung 15 nochmals verdeutlicht.

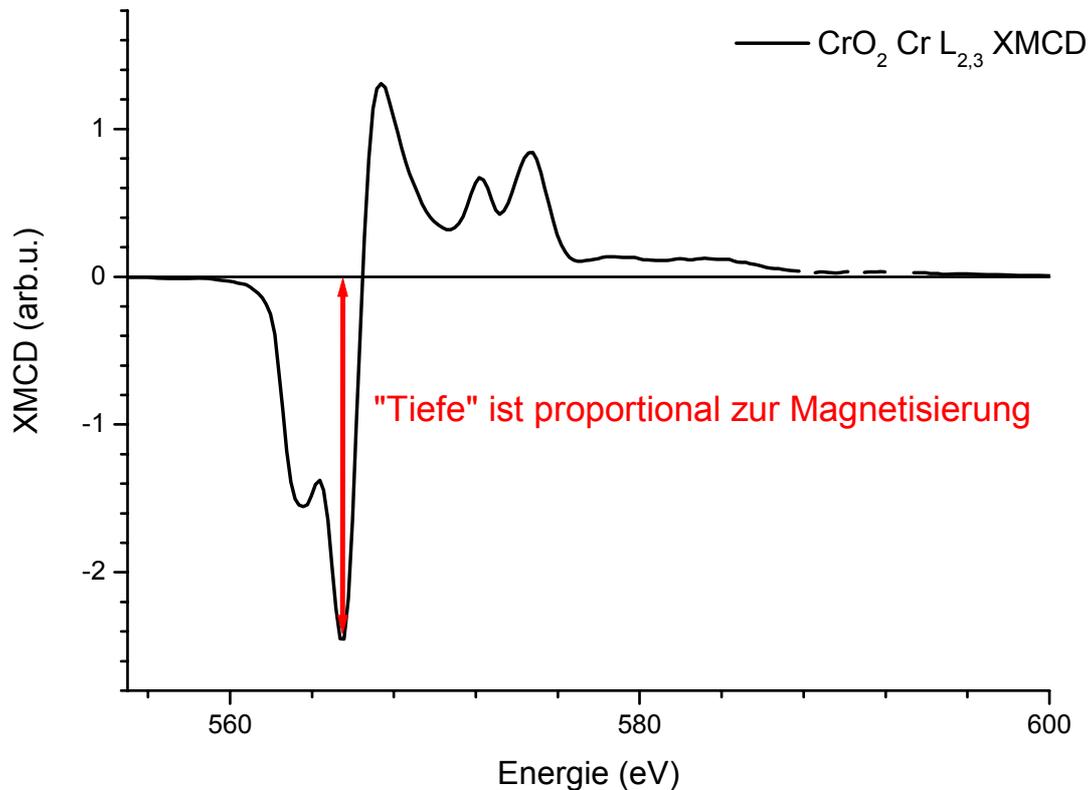


Abbildung 15: Erläuterung der Messmethodik für die elementspezifische XMCD-Hysteresenmessung: Der XMCD-Effekt, und damit in der Regel an einer festgelegten Energie die Peakhöhe des XMCD-Effektes, ist proportional zur Magnetisierung. Somit steht einem ein Instrument zur Messung des Magnetisierungsverlaufes zur Verfügung.

Gezeigt ist in Abbildung 15 ein CrO₂ Cr L_{2,3}-XMCD-Spektrum. Die Peakhöhe des XMCD-Spektrums, wie oben beschrieben ein gutes Maß für die Magnetisierung, ist an dieser Stelle das Messsignal.

Es gab hierbei jedoch ein schwerwiegendes Problem zu lösen.

Normalerweise führen die Abhängigkeiten des Elektronenverluststromes von einem externen Magnetfeld, wie wir sie bereits weiter oben diskutiert haben, dazu, dass sämtliche Aussagen über das Magnetisierungsverhalten nicht gut genug aufgelöst werden können.

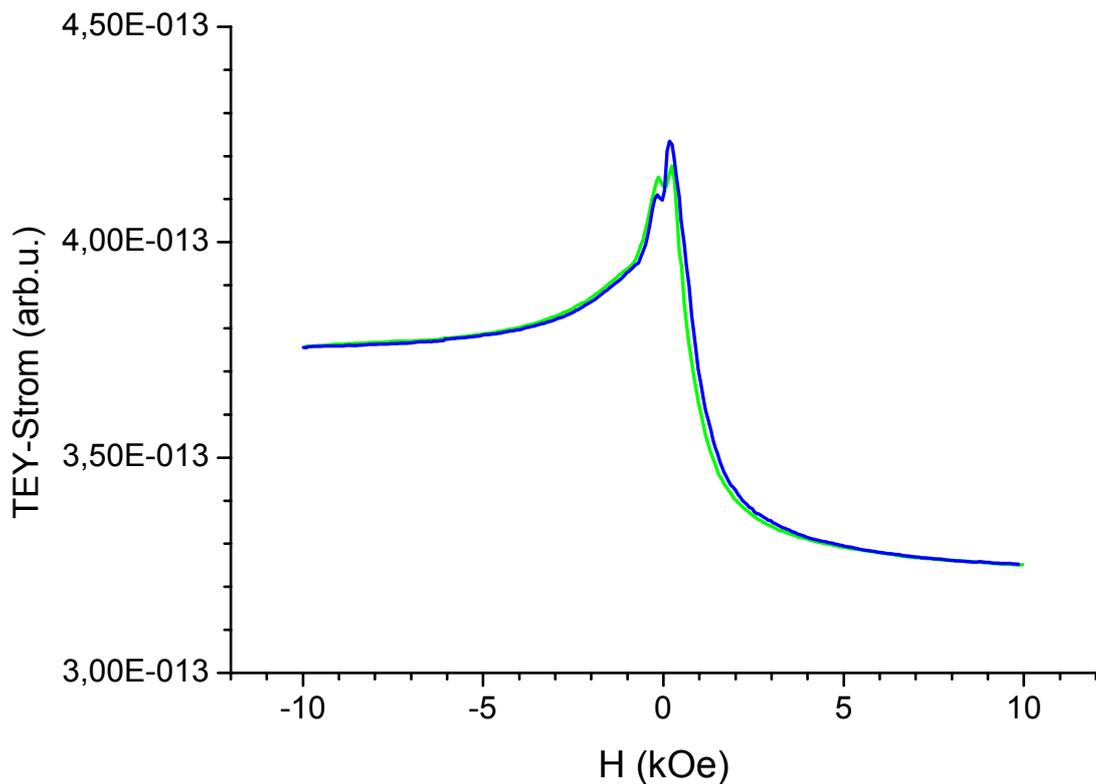


Abbildung 16: Abhängigkeit des TEY-Probenstromsignals vom externen Magnetfeld für einen CrO_2 -Film an der Cr L_3 -Kante (grün und blau für die unterschiedlichen Richtungen von plus nach minus und umgekehrt). Man kann zwei Dinge bereits mit bloßem Auge erkennen, der Magnetisierungsverlauf für höhere externe Felder und die Schwierigkeiten, die im Feldbereich zwischen -3 kOe und $+3$ kOe gelöst werden müssen.

Man erkennt in Abbildung 16 als Messgröße das XMCD-Signal bei einer festen Energie. Dem magnetischen Verhalten, das man dem Graphen natürlich bereits ansehen kann, sind einige Störeinflüsse, besonders ausgeprägt um das Nullfeld herum, überlagert. Diese entstehen, wie bereits in Kapitel 3.2 ausgeführt, durch Einfluss des Magnetfeldes auf die aus der Probe austretenden Elektronen.

Dieses unerwünschte Verhalten muss nun entfernt werden, damit man XMCD-Hysteresekurven erhält. Man misst hierfür zusätzlich an einer Energie, an der kein XMCD-Effekt erwartet wird, also zum Beispiel bei einer Energie vor oder nach der magnetisch relevanten Absorptionskante, den identischen Verlauf für das Verhalten des TEY-Stromes in Abhängigkeit des externen Feldes. Dieses sieht für den oben gezeigten Graphen folgendermaßen aus:

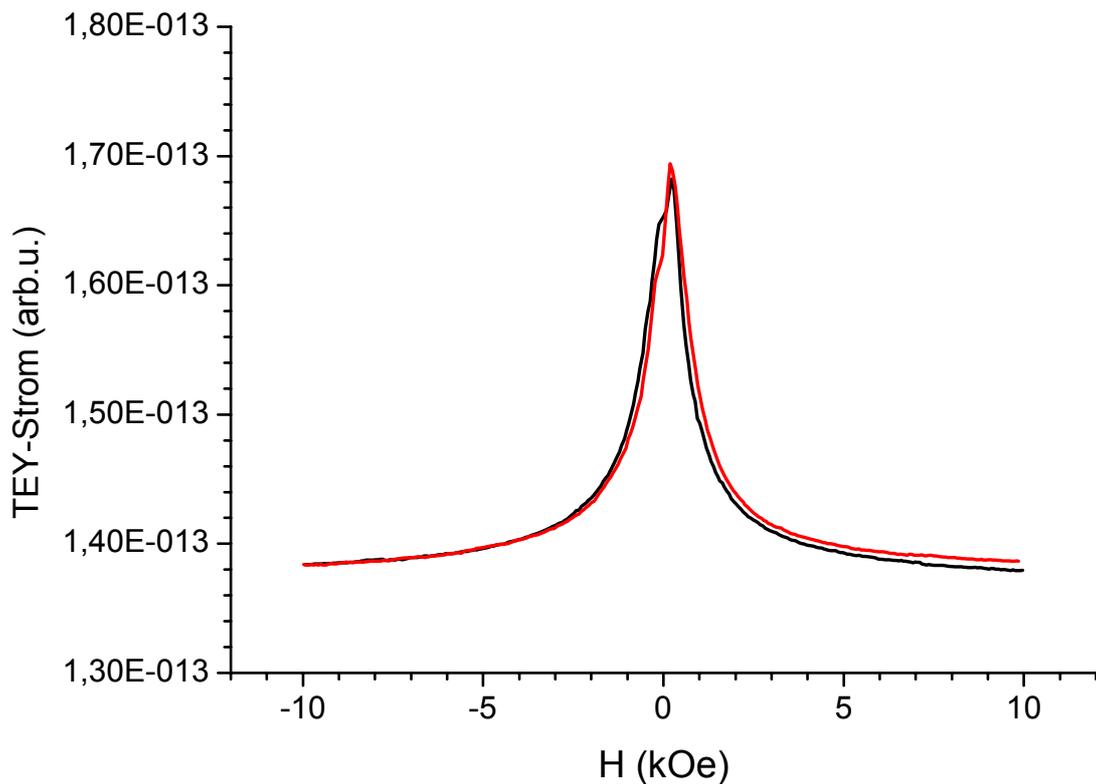


Abbildung 17: Abhängigkeit des Probenstromsignals vom externen Magnetfeld an einer Energieposition, an der keine Überhöhung durch eine weiße Linie und kein XMCD-Effekt vorliegt (rot und schwarz wieder für die unterschiedlichen Richtungen, plus nach minus und umgekehrt). Das magnetische Verhalten für hohe Felder (wie in Abbildung 16) ist verschwunden, das Verhalten bei kleinen Feldern ist weiterhin vorhanden.

Auch hier in Abbildung 17 ist um den Bereich des Nullfeldes wieder die identische Erhöhung zu bemerken. Man kann also festhalten, dass man durch die Messung an einer Energie, an der keine magnetisierungsbedingten Effekte zu erwarten sind, eine Art Eichung für das $I(H)$ -Verhalten gewinnen kann. Teilt man nun das Signal, in dem der magnetische Effekt enthalten ist, durch das Signal, in dem nur die Abhängigkeit des Stromes vom externen Feld enthalten ist, so kann man das rein magnetische Verhalten aus den Messdaten gewinnen⁴⁸. Dies ist, nach einer zusätzlichen Normierung auf Sättigungsmagnetisierung, in Abbildung 18 gezeigt.

⁴⁸ Man muss es teilen, weil es kein additives Verhalten ist. Die $I(H)$ Kennlinie geht multiplikativ in das Absorptionssignal ein.

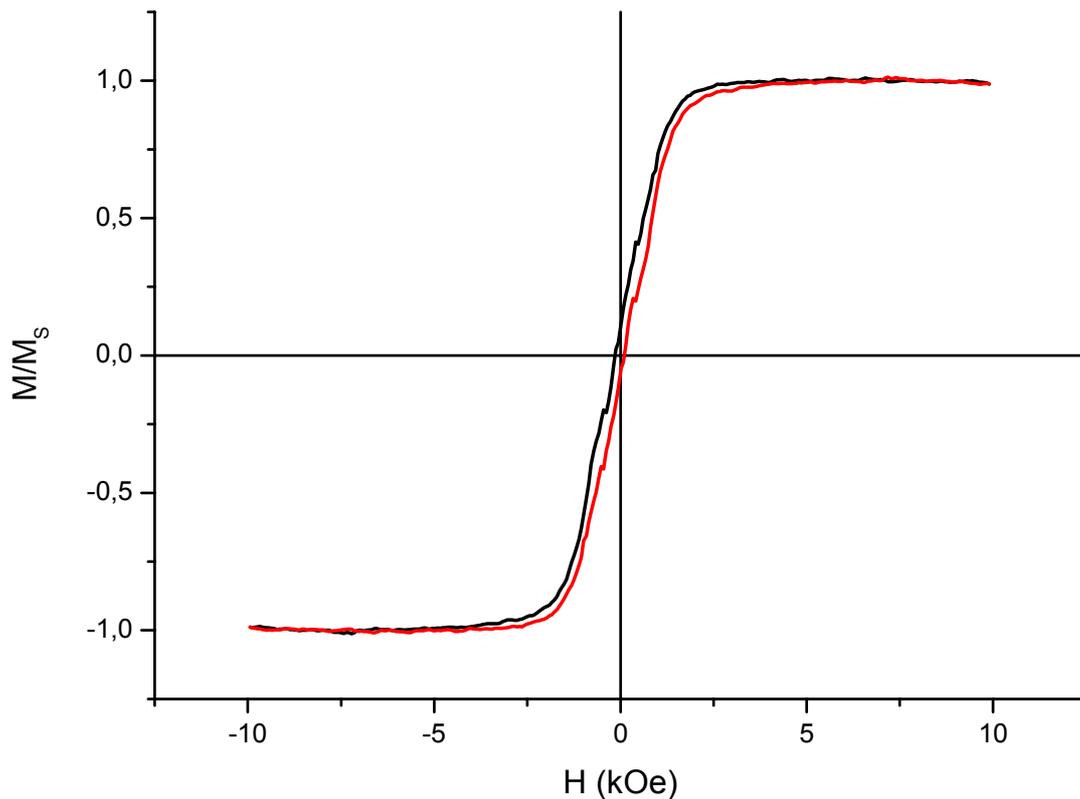


Abbildung 18: Ergebnis der vorgestellten Auswertemethodik. Die Erhöhungen im Feldbereich um 0 kOe konnten eliminiert werden und es verbleibt das elementspezifische Magnetisierungsverhalten von Cr (auf maximale Magnetisierung normiert).

Für weiterführende Fragen zu dieser Auswertemethodik sei nochmals auf die Veröffentlichung von Goering et al. verwiesen [33].

3.3.4.2 Magnetisierungsverläufe mittels SQUID-Messungen

Als weitere Möglichkeit Magnetisierungsverläufe aufzunehmen steht in unserer Gruppe ein SQUID-Magnetometer, Model MPMS der Firma Quantum Design zur Verfügung. Mit diesem konnten in einer *ex situ* Messung quantitativ, aber nicht elementselektiv, das magnetische Gesamtprobenmoment sowohl in Abhängigkeit der Temperatur als auch des externen Feldes vermessen werden. Auf die Funktionsweise eines SQUID-Magnetometers soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden. Hierzu sei der Leser auf weiterführende Literatur verwiesen (z.B. [34]).

4 Untersuchungen an CrO₂-Filmen

Halbmetallische Ferromagnete, eine Spinkomponente ist metallisch, die andere isolierend, wurden in den letzten Jahren in einer großen Anzahl von Veröffentlichungen und wichtigen Arbeiten untersucht. Dies ist in der Hoffnung begründet, mit derartigen Materialien eines Tages eine Spin-Elektronik, wie zum Beispiel den Quantencomputer, realisieren zu können [35,36]. Die oxidischen Halbmetalle Fe₃O₄ und CrO₂ spielen hierbei eine wichtige Rolle, da sie bei Raumtemperatur stabil oder zumindest metastabil sind und ihre Curie-Temperaturen weit oberhalb der Raumtemperatur liegen. Im Falle des CrO₂ ergibt sich eine Curie-Temperatur von ungefähr 390 K [37].

Für CrO₂ wurde schon frühzeitig theoretisch eine Spinpolarisation von 100% vorausgesagt [38,39,40,41]. Die Bandlücke beträgt im Minoritätsband ca. 1-2 eV, was sich in Abbildung 19 leicht ersehen lässt [42,43].

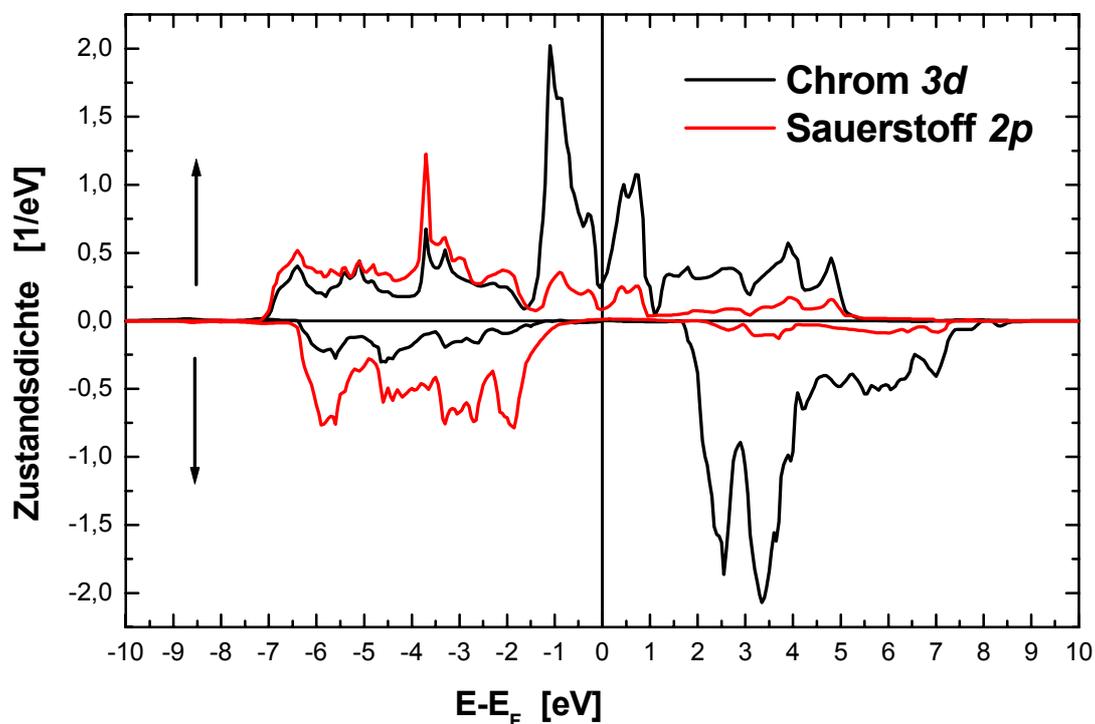


Abbildung 19: spinaufgelöste Zustandsdichte für CrO₂ (übernommen aus [22] und ursprünglich von [38])

Diese Berechnung ist inzwischen mit mehreren Messmethoden nachgewiesen, sowohl bei 1.8 K mittels supraleitender Tunnelspektroskopie [44,45] als auch bei hohen Temperaturen von 293 K mit spinpolarisierter Photoemissionsspektroskopie [46]. Vor einigen Jahren ist es auch gelungen, einen hochpolarisierten Tunnelstrom mithilfe von CrO₂ in ein weiteres Material zu injizieren [47].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Halbmetall CrO₂ mittels der in den vorherigen Kapiteln vorgestellten Methoden hinsichtlich seiner magnetischen Momente untersucht. Hierbei wurde das Augenmerk besonders auf zwei Abhängigkeiten gelegt. Die beim CrO₂ vorliegende Rutilstruktur äußert sich in deutlichen Unterschieden der Längen der Hauptachsen. Dieser Bruch der kubischen Symmetrie, oder anders ausgedrückt die Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von der ausgezeichneten c-Achse war eine der interessierenden Fragestellungen dieser Arbeit. Für den zweiten Teil muss hier bereits auf die Ergebnisse

vorgegriffen werden. Es wird sich ergeben, dass im CrO_2 große Bahnmomente und eine ausgeprägte magnetokristalline Anisotropieenergie (MAE) vorliegen und man erstmalig eine quantitative Übereinstimmung von magnetischen Momenten und der intrinsisch vorliegenden MAE nachweisen konnte [30]. Daraus folgte der zweite Teil dieser Arbeit, nämlich die Überprüfung der Gesetzmäßigkeiten zur Erzeugung der einzelnen Momente sowie der MAE in Abhängigkeit der Temperatur. Die winkelabhängigen Aussagen in den folgenden Kapiteln sind auf vollen Polarisationsgrad sowie auf $T=0\text{K}$ nachgeeicht [22].

4.1 Probeneigenschaften und Probenherstellung

Für die hier gezeigten Messungen wurden an mehreren epitaktisch gewachsenen CrO_2 -Filmen durchgeführt. Diese wurden von der Gruppe um Gernot Güntherodt, RWTH Aachen, auf TiO_2 -Substraten hergestellt. Da viele Details des Herstellungsprozesses und der Charakterisierung bereits von Rabe et al. veröffentlicht wurden [48], möchte ich hier nur noch einmal kurz den Herstellungsprozess beleuchten.

Es wird die Chemical Vapor Deposition (CVD-) Technik [49] eingesetzt, um das CrO_2 epitaktisch auf das TiO_2 -Substrat aufzubringen.

Hierbei wird während des Aufdampfprozesses das Substrat unter einem Winkel von 30° gegen die Horizontale eines Schmelztiegels geneigt. In diesem wird bei einer Temperatur von 260°C in einem Zwei-Zonen-Schmelztiegel CrO_3 zersetzt. Dieses wird mit einem Sauerstoffstrom auf das 285°C temperierte Substrat aufgebracht. Der Prozess, der einige Stunden in Anspruch nimmt, führte schließlich zu CrO_2 -Filmen mit einer Dicke von ca. 100nm. Da das TiO_2 -Substrat auch in einer Rutil-Struktur vorliegt, eine Struktur bestehend aus einem einfachen tetragonalen Bravais-Gitter mit zwei Formeleinheiten pro Einheitszelle [39] (siehe hierzu Abbildung 20), wird die Orientierung der CrO_2 -Achsen durch das Substrat vorgegeben.

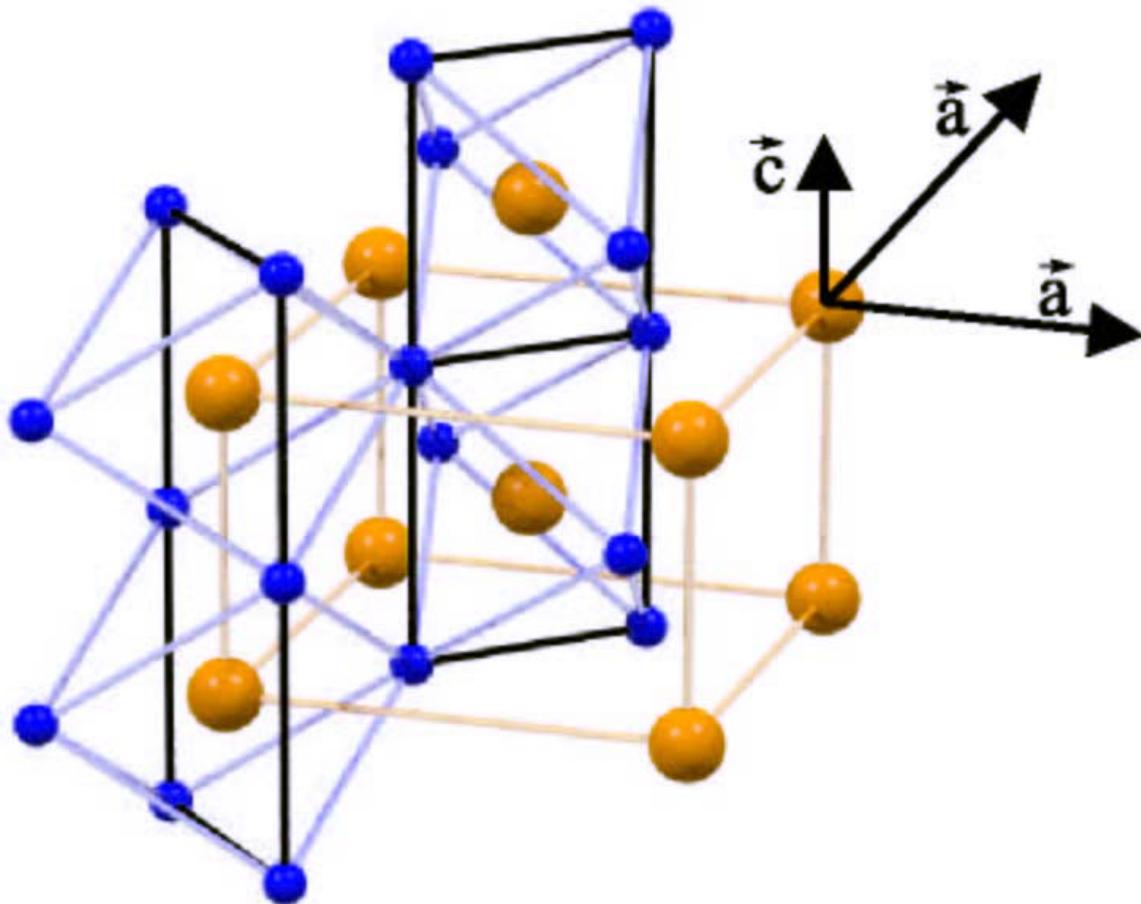


Abbildung 20: Kristallstruktur von CrO_2 . In gelb sind die Chrom-Atome eingezeichnet, in blau die Sauerstoff-Atome (aus Ref. [22]).

Hierbei waren die CrO₂-Filme so orientiert, dass eine der beiden a-Achsen entlang der Oberflächennormalen ausgerichtet war, und die beiden anderen Achsen, die zweite a-Achse sowie die c-Achse, in der Ebene entlang der Substratkanten verliefen.

Eine Untersuchung mit darstellenden Methoden, in diesem Fall mit einem Focused Ion Beam (FIB)-Mikroskop ergab ein Bild von Kristalliten, die in einer Richtung orientiert waren.

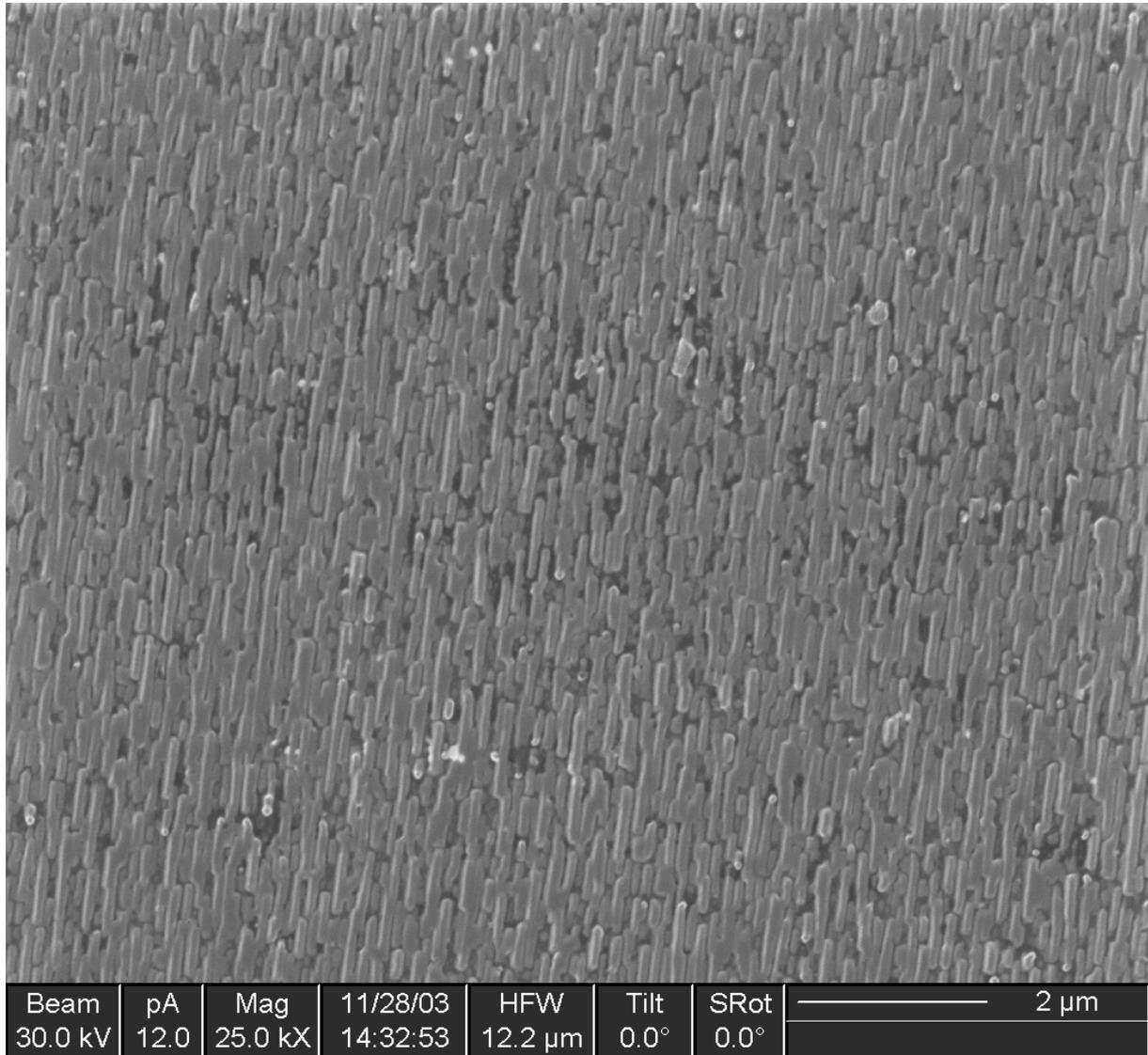


Abbildung 21: Aufnahme eines CrO₂-Filmes mit einem Focused Ion Beam (Messung von J. Schert).

Die beiden Achsen der Elementarzelle unterscheiden sich deutlich in der Länge und werden in der Literatur folgendermaßen angegeben [50,43,51]:

$$a = 4.421 \text{ \AA}$$

$$c = 2.961 \text{ \AA}$$

Diese deutlich nicht kubische Symmetrie wird sich später auch in den magnetischen Ergebnissen widerspiegeln. Grund hierfür ist die Tatsache, dass nicht nur der Kristall eine deutlich nichtkubische Symmetrie hat, sondern auch die lokale Kristallsymmetrie.

Mit Hilfe der Kristallparameter kann nun die Dichte von CrO_2 bestimmt werden, die benötigt wird, um die theoretisch erwartete Schwächung des Röntgenlichtes durch das Material zu bestimmen. Es ergibt sich, dass:

$$\rho_{\text{CrO}_2} = \frac{2 \cdot m_{\text{Cr}} + 4 \cdot m_{\text{O}}}{a \cdot a \cdot c} = 4.894 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3},$$

wobei die Massen $m_{\text{Cr}} = 51.9961 \text{ u}$ und $m_{\text{O}} = 15.9994 \text{ u}$ eingesetzt wurden.

4.2 Energieeichung und Selbstabsorptionsabschätzung

Wie bereits in dem Abschnitt über den verwendeten Petersen-Monochromator beschrieben, entsteht durch die Winkeländerungen des einfallenden Synchrotronlichtes eine Energieverschiebung mit der Potenz $3/2$. Diese wurde in einer nachträglichen Umeichung der Energieachse wieder entfernt. Als Referenz für die absolute Energieeichung diente hierzu eine Veröffentlichung der Gruppe um Stagaescu et al. [42], die mit linearem Röntgenlicht die Veränderung der Sauerstoff K-Kanten Absorption von CrO_2 in Abhängigkeit der unterschiedlichen a- und c-Achsen untersuchten.

Es wurde eine Übereinstimmung der ersten, energetisch sehr scharfen Struktur an der Sauerstoff K-Kante erreicht. Diese liegt bei 529.2 eV, und mit Hilfe dieses Stützpunktes konnten die gesamten Spektren mit Hilfe der nochmals aufgeführten Funktion (3.7) nachgeeicht werden:

$$\Delta E_0 \cdot \left(\frac{E_1}{E_0} \right)^{3/2} = \Delta E_1$$

Ein weiterer Punkt war die Abschätzung der Selbstabsorption und zu klären, ob eine Korrektur dieser vonnöten ist. Diese Abschätzung wurde bereits in einer früheren Arbeit unserer Gruppe vorgenommen [22], wobei ein weiteres Ergebnis ist, dass man auf eine Korrektur verzichten muss.

Es soll hier nochmals kurz auf die Vorgehensweise in Referenz [22] eingegangen werden. Mit der im letzten Kapitel bestimmten Dichte kann unter Zuhilfenahme von tabellierten Absorptionskoeffizienten [52] die „attenuation length“ bestimmt werden. Die Energieabhängigkeit von μ ist in Abbildung 22 dargestellt.

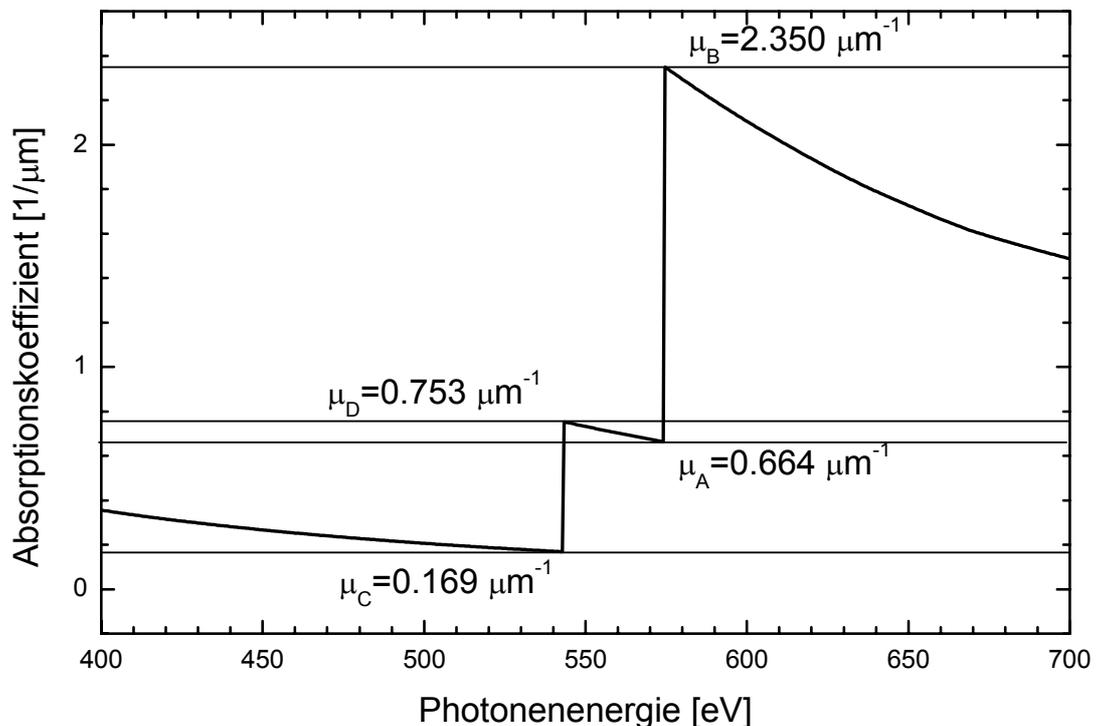


Abbildung 22: tabellierter Absorptionskoeffizient von CrO_2 (aus [22] und ursprünglich [52])

Unter Zuhilfenahme dieser Daten kann der Absorptionskoeffizient von CrO_2 im Vor- und Nachkantenbereich geeicht werden, und somit steht auch ein quantitativer Wert der Absorption an den weißen Linien zur Verfügung. Dieser Wert kann nun benutzt werden, um festzustellen, welchen Einfluss Selbstabsorptionseffekte auf die gemessenen magnetischen Momente haben werden.

Allerdings fehlt für die Korrektur der Selbstabsorption noch die Kenntnis über die mittlere freie Weglänge der Elektronen. Im Prinzip lässt sich diese durch zwei Messungen bestimmen, indem man zwei XAS-Kurven aufzeichnet, die bei unterschiedlichem Einfallswinkel, aber identischem Azimutal-Winkel durchgeführt werden. Dies ist im Falle von CrO_2 nur bei einem Wechsel von a- nach a-Achsenanteilen möglich. Beim Verändern des Einfallswinkels in einer anderen Geometrie würde, aufgrund der deutlich nichtkubischen Kristallstruktur das Signal soweit verändert, dass sich nicht klären lässt, welche Änderung durch Selbstabsorptionseffekte entstehen. Leider konnte allerdings auch für den geschilderten Übergang von a- nach a-Achsenprojektionen keine konsistente Selbstabsorptionskorrektur durchgeführt werden⁴⁹.

Aus diesem Grund wurde eine Abschätzung vorgenommen. Hierfür wurden die im späteren Verlauf gemessenen Spektren und die damit verbundenen Bahnmomente⁵⁰ mit unterschiedlichen mittleren freien Weglängen im Bereich von 0 – 30 Å künstlich korrigiert. Dies sollte den in der Literatur angegebenen Bereich von 10 – 20 Å komplett abdecken [53].

Korrigiert man nun die XAS-Spektren mit diesen Werten, so ergeben sich veränderte XMCD-Spektren, die mit den Summenregeln bezüglich ihres Bahnmomentes ausgewertet wurden. Somit konnte eine Abschätzung für die erwartete und auftretende Verschiebung durch die Selbstabsorption durchgeführt werden. Diese werden in Abbildung 23 dargestellt, wobei hier bereits auf die späteren XMCD-Ergebnisse zurückgegriffen wird:

⁴⁹ Genauer gesagt, die Ergebnisse waren an den L_3 und L_2 Kanten widersprüchlich.

⁵⁰ Auf die ja, wie bereits weiter oben ausgeführt, die Selbstabsorption die größten Einflüsse hat.

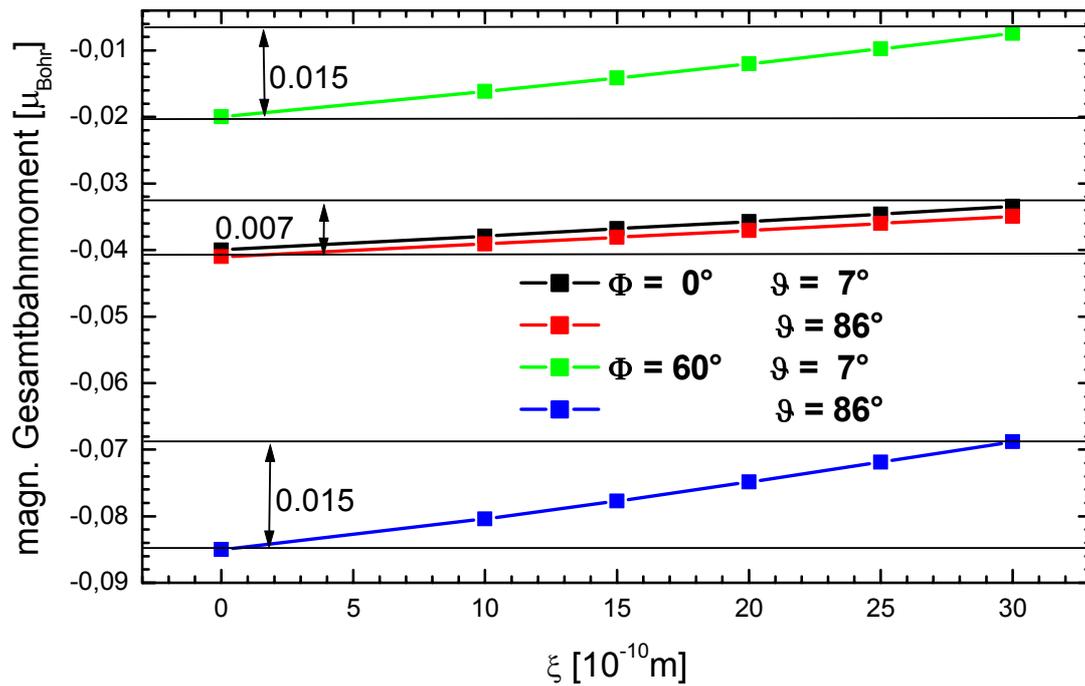


Abbildung 23: Bestimmung der Änderung des magnetischen Bahnmomentes für unterschiedliche mittlere freie Weglängen der Elektronen. Eine Bestimmung der mittleren freien Weglänge war nicht möglich (siehe Text und Ref. [22]).

Eine Berechnung mit $\xi=0$ entspricht hierbei den unkorrigierten Werten. Man kann hier sehr leicht feststellen, dass sich bei der Korrektur nur die Absolutwerte des Bahnmomentes ändern, wohingegen die Relativwerte konstant bleiben. Dies ermöglicht auch ohne die nicht durchführbare Selbstabsorptionskorrektur eine Aussage über die winkelabhängigen Relativänderungen der Bahnmomente, also deren Anisotropie, die im weiteren Verlauf noch eine wichtige Rolle spielen wird.

4.3 Winkelabhängigkeiten von Chrom $L_{2,3}$ XMCD-Spektren

In diesem Abschnitt wollen wir uns nun den Abhängigkeiten der magnetischen Momente der Cr 3d-Elektronen widmen und untersuchen daher den XMCD-Effekt an den Cr $L_{2,3}$ -Kanten⁵¹. Hierzu wurden bei einer Proben temperatur von ca. 80 K Messungen bei sieben unterschiedlichen Azimutal-Winkeln durchgeführt, an denen jeweils die XAS- und die XMCD-Spektren aufgenommen wurden.

Zunächst sei festgehalten, dass die Cr $L_{2,3}$ XAS-Kanten keinen merklichen Unterschied zeigen, weshalb auf eine vergleichende Darstellung verzichtet wurde. Wenden wir uns nun den Cr $L_{2,3}$ XMCD-Spektren zu. Diese zeigen eine außerordentlich ausgeprägte Abhängigkeit des XMCD-Signales vom Azimutal-Winkel. In Abbildung 24 sind drei der sieben XMCD-Spektren vergleichend dargestellt⁵², und man erkennt auf den ersten Blick die dramatischen Unterschiede, die durch die Winkeländerung entstehen.

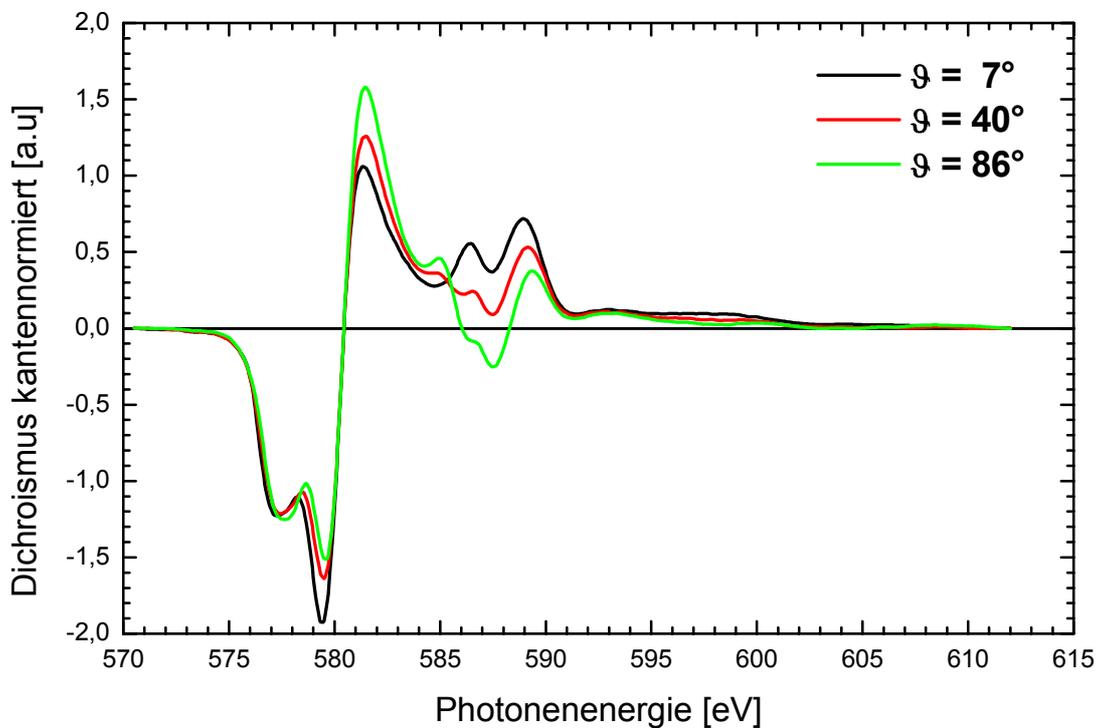


Abbildung 24: XMCD-Spektren von CrO_2 bei einem Einfallswinkel von 60° und unterschiedlichen Azimutalwinkeln (aus [22]).

Zusätzlich zu den winkelabhängigen Änderungen kann man hier auch gut erkennen, dass eine Auswertung mit den normalen Summenregeln für das Spin-Moment keinen Erfolg haben wird. Das XMCD-Spektrum lässt sich nicht in einen L_3 und einen L_2 Bereich zerlegen. Daher

⁵¹ Die folgenden Auswertungen zur Winkelabhängigkeit wurden größtenteils in der Diplomarbeit von A. Bayer durchgeführt [22].

⁵² Auf eine Darstellung aller Spektren wurde aus Übersichtlichkeitsgründen verzichtet. Die verbleibenden Spektren werden in einer späteren Graphik, dann gemeinsam mit ihren Momentenanalyse-Anpassungen, dargestellt.

kann an dieser Stelle nur das Bahnmoment mittels Summenregeln bestimmt werden. Dieses Gesamtbahnmoment⁵³ ergibt sich zu:

	a-Achse						c-Achse
θ [°]	7	28	32	40	62	70	86
L_{ges} [μ_B]	-0.085	-0.059	-0.077	-0.048	-0.049	-0.041	-0.020

Tabelle 1: Abhängigkeit des Gesamt-Bahnmoments aus Summenregeln an den Cr $L_{2,3}$ -Kanten vom Azimutalwinkel (aus Referenz [22]).

Zur Bestimmung der Fläche im nichtmagnetischen Spektrum wurde eine Stufenfunktion mit den Höhen 2/3 und 1/3 an den Maxima der L_3 und der L_2 Kanten subtrahiert und die so erhaltenen Werte wurden auf die Sättigungsmagnetisierung bei $T=0K$ und volle zirkulare Polarisation korrigiert.

In einem weiteren Schritt der Auswertung wurde nachfolgend eine Momentenanalyse entsprechend den oben bereits beschriebenen Schritten durchgeführt. Hierzu wurden zunächst die bereits veröffentlichten Bandstrukturechnungen untersucht. Eine solche findet sich in Abbildung 25, wobei bereits eine „Einfärbung“ vorgenommen wurde.

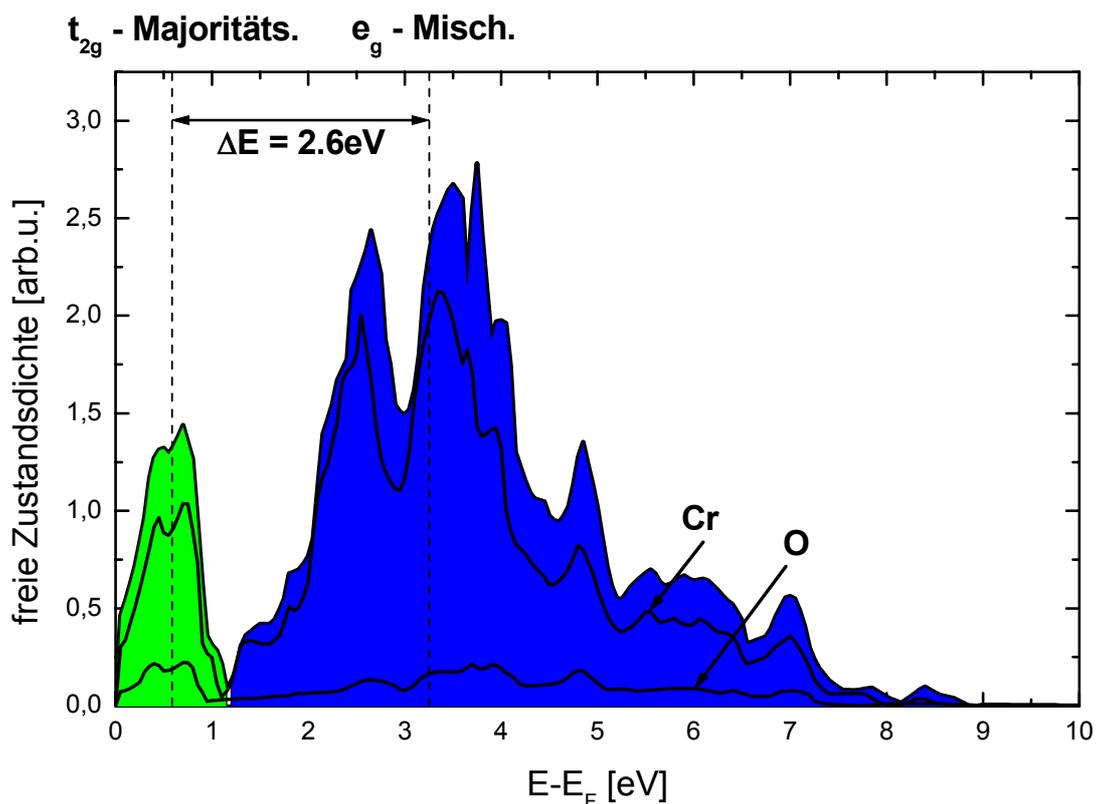


Abbildung 25: Totale Zustandsdichte von CrO_2 oberhalb der Fermi-Kante (aus [22] und ursprünglich [38]).

Man kann, durch die unterschiedliche Farbgebung betont, zwei verschiedene Bereiche der Bandstruktur ausmachen. Zunächst einen schmalen Bereich, grün eingefärbt, direkt oberhalb

⁵³ Man spricht hier vom Gesamtbahnmoment, weil man dieses später noch in unterschiedliche Teile zerlegen wird, die einzelnen Bereichen der Bandstruktur zugewiesen werden können.

der Fermi-Energie mit einer Breite von ungefähr 1 eV. Ein zweiter Bereich liegt ca. 2.6 eV oberhalb davon mit einer Breite von ca. 3.3 eV. Wie bereits in dem Kapitel über die Momentenanalyse ausgeführt, sind dies wichtige Informationen für die anschließende Wahl der Fitparameter. Ein weiterer Parameter, der als Bedingung in die Momentenanalyse mit eingeflossen ist, ist das bestimmbare Gesamtbahnmoment. Dieses wurde als fest gehaltene Bedingung mitgeführt. In der von Bayer durchgeführten Momentenanalyse [22] wurde zunächst versucht, auf diesen Abschätzungen „per Auge“ basierend eine Momentenanalyse durchzuführen. Bereits mit diesen doch sehr einfachen Annahmen konnten große Teile des XMCD-Spektrums bereits angepasst werden. Dies soll in Abbildung 26 nochmals deutlich werden.

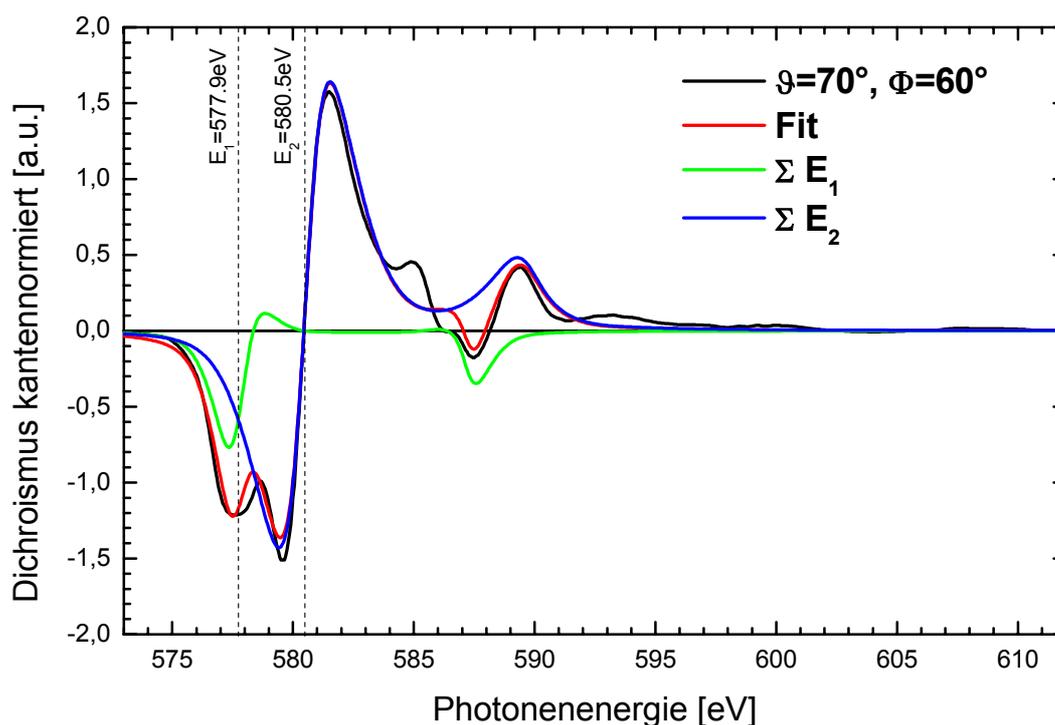


Abbildung 26: Anpassung eines CrO_2 -XMCD-Spektrums mit zwei Momentensätzen (aus [22]).

Es wird deutlich, dass nur noch zwei Bereiche nicht gut dargestellt werden können. Das eine ist der Bereich um 585 eV und das zweite ist der Bereich am Ende des Spektrums um 595 eV. In einem weiteren Schritt wurden dann zwei weitere Momentensätze eingeführt, wobei einer davon ein reines Spinnmoment darstellte, mit Hilfe dessen der Nachkanten-Bereich, in dem eine EXAFS⁵⁴-Schwingung enthalten ist [30,54], deutlich besser angepasst werden konnte. Der vierte Satz Grundzustandsmomente wurde am ersten Anstieg der XMCD-Spektren plaziert, also bei einer Energie von 575.5 eV. Dieser 4. Satz von Momenten wurde in der Diplomarbeit von Andreas Bayer eingebaut, um eine noch bessere Übereinstimmung der Messdaten mit der Anpassung zu erreichen. An den Ergebnissen für die einzelnen Momente, insbesondere der Gesamtmomente, ergaben sich im Vergleich zur Arbeit von Goering et al., in der dann zwei dieser Grundzustandssätze zu einem zusammengefasst wurden, keine signifikanten Unterschiede [22,30].

Für sämtliche Kristallrichtungen konnte eine hervorragende Übereinstimmung mit den Originaldaten erreicht werden, wie wir in Abbildung 27 erkennen können.

⁵⁴ EXAFS bedeutet Extended X-ray Absorption Fine Structure.

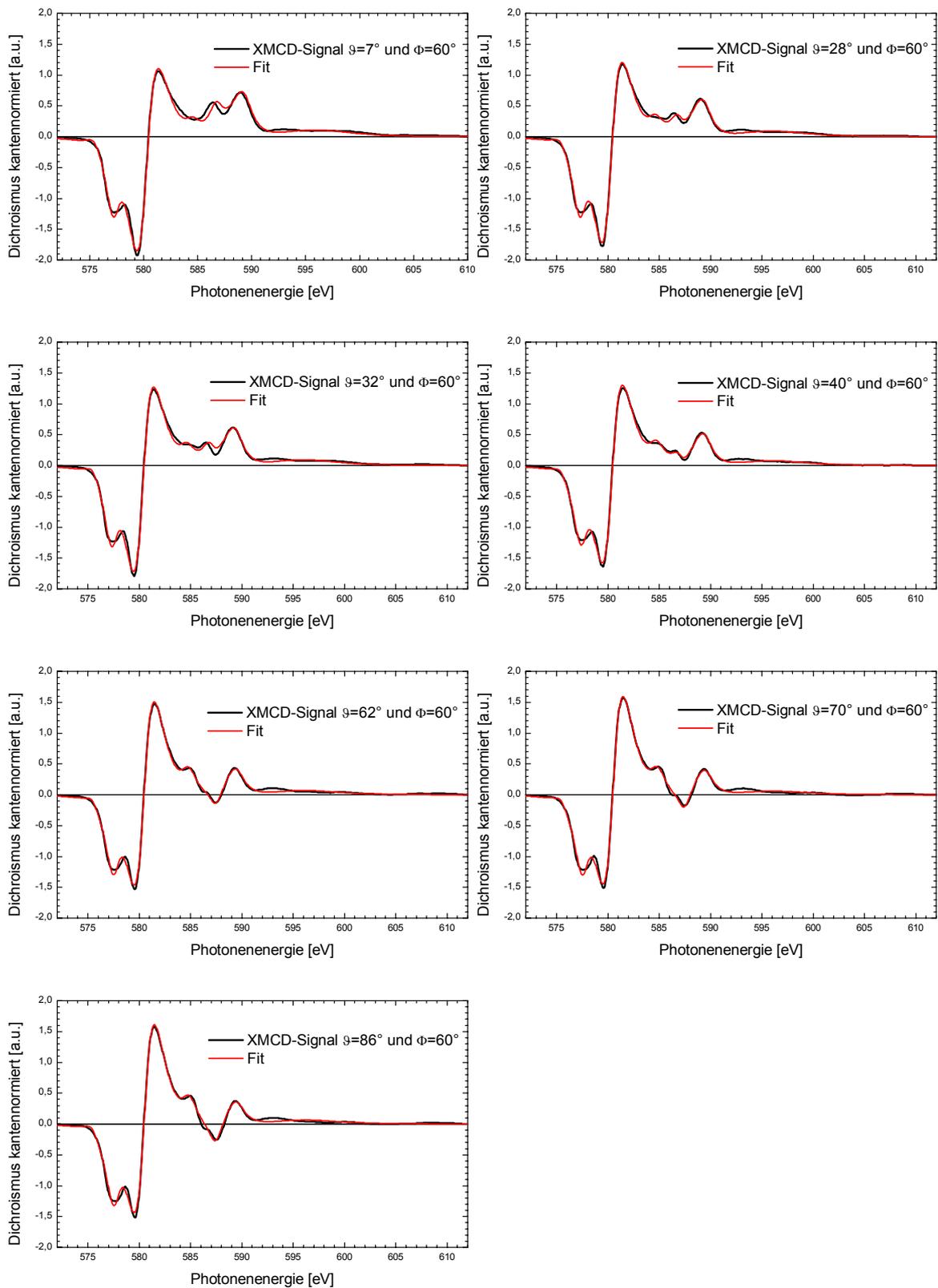


Abbildung 27: Übersicht über alle durchgeführten Momentenanalyse-Anpassungen mit den zugehörigen XMCD-Spektren.

Die Ergebnisse der Momentenanalyse, also die benutzten Fitparameter, können in tabellarischer Form in der Arbeit von Bayer [22] nachgelesen werden. Aus dieser Arbeit wollen wir auch noch eine Anpassung zeigen und diesen nach den unterschiedlichen vier Momentensätzen darstellen.

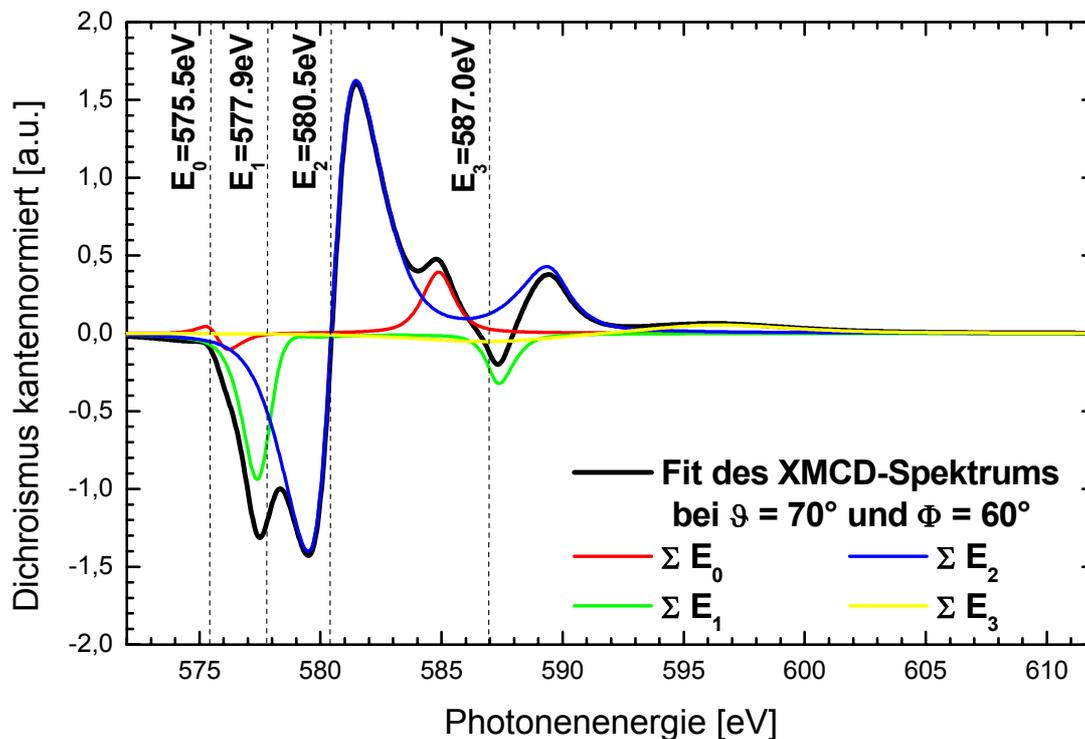


Abbildung 28: Fitspektrum zusammengesetzt aus vier Momentensätzen. Es werden nun alle Bereiche des Spektrums gut repräsentiert (aus [22]).

Wenden wir uns nun zunächst dem extrahierten Spinnmoment und dem darin enthaltenen T_Z -Term⁵⁵ zu.

Man kann sehr deutlich erkennen, dass der Gesamtspin, obwohl die Probe, wie die spätere Auswertung der Magnetisierungskurven ergeben wird, in alle Richtungen immer magnetisch gesättigt war, keineswegs eine isotrope Funktion darstellt, wie es für ein reines Spin-Moment der Fall sein sollte. Dieses überraschende Ergebnis wurde auch durch eine weitere Auswertung überprüft. Hierbei wurde, obwohl aus dem Spektrum eigentlich nicht ersichtlich, eine künstliche Trennung der $L_{2,3}$ -Kanten bei einer Energie von 585.5 eV durchgeführt und mit den Summenregeln nach Thole et al. und Carra et al. ausgewertet. Es ergab sich die identische Tendenz, wenn auch die Absolutwerte um bis zu $0.4 \mu_B$ zu kleineren Werten hin verschoben waren. Diese Verschiebung lässt sich durch die „falsche“ Trennung der $L_{2,3}$ -Linien erklären, wobei dann in der Flächenauswertung sich Einzelbereiche auslöschen und das Ergebnis vermindern.

⁵⁵ Wie bereits bei der theoretischen Abhandlung der Summenregeln beschrieben ist eine Trennung von Spinnmoment und T_Z -Term nur über eine Winkelauswertung, jedoch nicht im Falle eines Einzelspektrums möglich. Diese wird im weiteren Verlauf noch erfolgen.

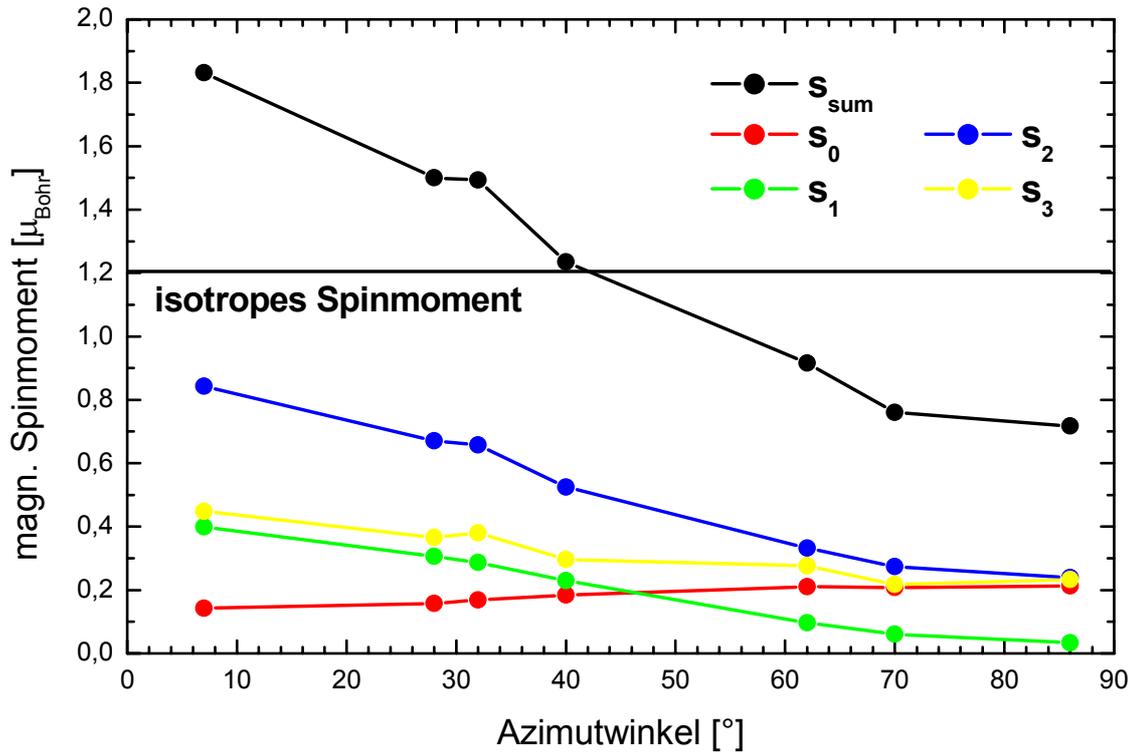


Abbildung 29: Winkelabhängigkeit der verschiedenen Spinmomente

Somit muss der anisotrope Anteil des extrahierten Spinmomentes von einem ausgeprägten T_Z -Term stammen. Dieser in kubischer Symmetrie verschwindende Anteil darf in dieser stark verzerrten Orientierung nicht vernachlässigt werden.

Dieser Anteil soll nun, mit Hilfe der Summenregeln für die T_Z -Momente nach Stöhr [16], quantitativ erfasst werden. Nach dieser gilt, dass die Summe über T_Z -Momente in die einzelnen Kristallrichtungen verschwindet. Oder, mathematisch ausgedrückt:

$$\langle T_Z \rangle_x + \langle T_Z \rangle_y + \langle T_Z \rangle_z = 0 \quad (4.1)$$

Im Falle von CrO_2 , bei dem ja zwei Kristallrichtungen einer identischen Achse zugehörig sind, vereinfacht sich dieses Formel zu:

$$2 \cdot \langle T_Z \rangle_a + \langle T_Z \rangle_c = 0 \quad (4.2)$$

Somit ist es möglich, aus den extrahierten Werten der Momentenanalyse sowohl das isotrope Spinmoment wie auch die Werte des T_Z -Terms in a- und c-Richtung des Kristalles zu bestimmen.

Aus den Summenregeln für das Spinmoment (Gl. 2.28) ergibt sich folgende Abhängigkeit:

$$-(2\langle S_Z \rangle + 7\langle T_Z \rangle) = -\frac{6 \cdot \int_{L_3} (\mu_+ - \mu_-) dE - 4 \cdot \int_{L_2+L_3} (\mu_+ - \mu_-) dE}{\int_{L_3+L_2} (\mu_+ + \mu_-) dE} \cdot n_h \quad (4.3)$$

Hierbei entspricht die rechte Seite den Werten des gemessenen Spinnomentes, die mittels der Momentenanalyse bestimmt wurden und in Abbildung 29 abgebildet sind. Auf der linken Seite sind das isotrope Spinnoment und das mit einem Vorfaktor versehen Dipolmoment zu finden. Unter Berücksichtigung der Winkelbeziehungen zwischen Probenorientierung und einfallendem k -Vektor des Röntgenlichtes kann man dies umformen zu:

$$s_{gem} = s_{iso} + 7T_{zc} \sin \theta \sin \varphi + 7T_{za} (\cos \varphi + \cos \theta \sin \varphi). \quad (4.4)$$

Nun kann man noch mit Hilfe der Bedingung, dass die Summe über die T_Z -Momente verschwindet eine weitere Umformung durchführen und es ergibt sich:

$$s_{gem} = s_{iso} + 7T_{zc} (\sin \theta \sin \varphi - \frac{1}{2} (\cos \varphi + \cos \theta \sin \varphi)). \quad (4.5)$$

Somit konnten sowohl das isotrope Spinnoment als auch der T_Z -Anteil mit bestimmt werden

$$s_{iso} = (1.2 \pm 0.1) \mu_B$$

$$7T_{za} = (0.5 \pm 0.1) \mu_B$$

$$7T_{zc} = -(1.0 \pm 0.2) \mu_B$$

Die Fehler entstehen hierbei durch die Mittelwertbildung bei verschiedenen Winkelmessungen.

Ein derartiges T_Z -Moment, wie wir es hier finden konnten, ist in der Literatur bis zu diesem Zeitpunkt weder in theoretischen noch in experimentellen Daten aufgetreten [55,56]. Allerdings geben neuere LSDA und LSDA+U Rechnungen aus der Gruppe um Herrn Fähnle eine vergleichbare Anisotropie des magnetischen Dipoltermes für CrO_2 , wenn auch noch um einen Faktor 2 kleiner als die experimentellen Daten [57].

Der Wert des isotropen Spinnomentes ist verglichen mit den erwarteten $(2.01 \pm 0.03) \mu_B$ [58,41] für die $3d_2$ -Konfiguration im Falle des Cr um einen Faktor $2.01/1.2 = 1.68 \pm 0.17$ zu klein.

Diese deutliche Abweichung kann mit zwei unterschiedlichen Ansätzen aufgeklärt werden und wurde schon häufiger bei Anwendung von Summenregeln an 3d-Übergangsmetalloxiden beobachtet. So ergaben sich bei Messungen von Spinnomenten an den jeweiligen Kanten der Übergangsmetallionen bei CrO_2 -Pulver [59], texturiertem CrO_2 [60], einem $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ -Film [61], an Pulvern von $REBaCo_2O_{5.5}$ ($RE=Dy, Gd$) [62] sowie bei Seltenerd-Eisengranten wie $Dy_3Fe_5O_{12}$ [63], $Ho_3Fe_5O_{12}$ [18] und $Gd_3Fe_5O_{12}$ [64,65] deutliche Reduktionen um einen Faktor 2 bis 2.5 gegenüber den erwarteten oder mit komplementären Methoden gemessenen Daten.

Kommen wir nun zu den zwei Ansätzen, mit deren Hilfe diese deutliche Reduktion erklärt werden kann. Ein wichtiger Punkt, der bei der Behandlung von oxidischen Systemen nicht außer Acht gelassen werden darf, ist die starke Hybridisierung der unterschiedlichen Orbitale, im Falle des CrO_2 der Chrom- und Sauerstoffzustände. Es wurde versucht, die Auswirkungen der Hybridisierung auf das Spinnoment abzuschätzen. Hierfür wurden zunächst die einzelnen Zustandsdichten bis zu einer variablen Energie integriert.

$$Int_u(E) = \int_{-10eV}^E DOS_u dE \quad (4.6)$$

Diese Integrale sind in Abbildung 30 dargestellt:

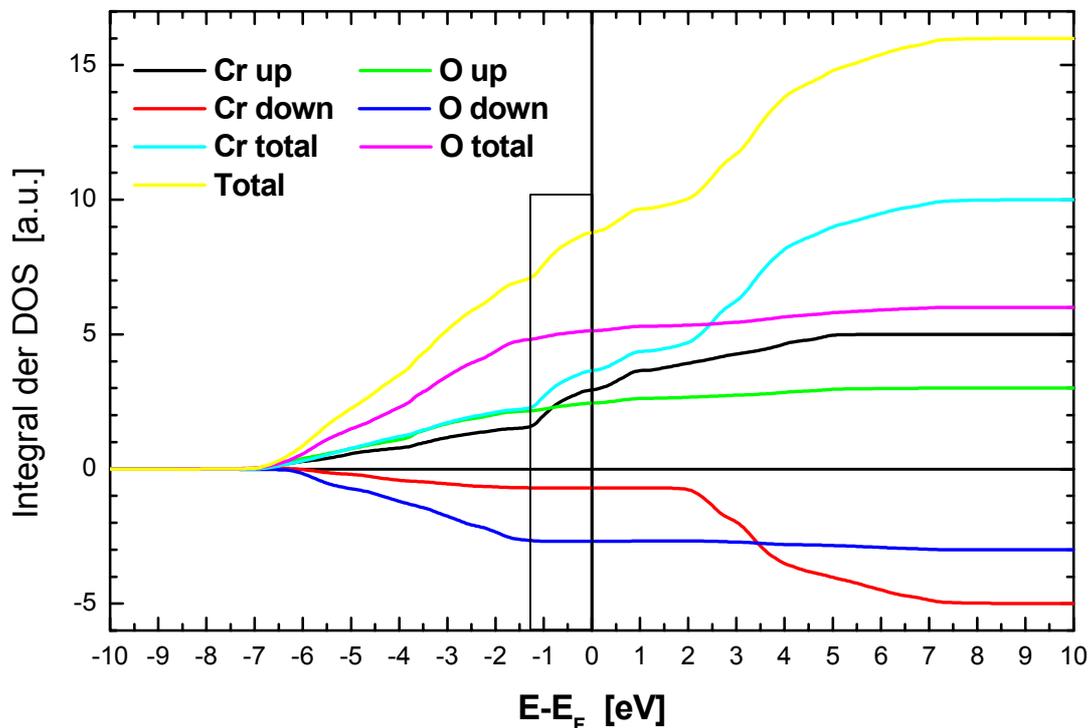


Abbildung 30: Integral über die verschiedenen Zustandsdichten aus Ref. [38].

Bei einer Bestimmung der Gesamtanzahl der Zustände bis zur Fermi-Energie ergeben sich für Chrom und Sauerstoff die Werte:

$$\begin{aligned} \text{Int}_{\text{CrTotal}}(0) &= 3.65 & \text{und} \\ \text{Int}_{\text{OTotal}}(0) &= 5.13. \end{aligned}$$

Man kann also erkennen, dass es sich nicht um eine reine $3d^2$ -Konfiguration im Falle des Cr von CrO_2 handelt, sondern eine Umverteilung von Sauerstoff nach Chrom stattfindet. Die Gesamtanzahl der Elektronen pro Formeleinheit allerdings ist wieder erhalten. Dieser Effekt wird durch die starke Hybridisierung der unterschiedlichen Atomorbitale erreicht. Ein weiterer Hinweis für diese Hybridisierung findet sich auch in der Form der Bandstruktur, die im Bereich $E = -1.3 \text{ eV}$ bis zur Fermienergie für beide Elemente sehr ähnlich aussieht [66,67]. Dieses Hybridorbital setzt sich in einer Abschätzung aus folgenden Chrom und Sauerstoffanteilen zusammen:

$$\begin{aligned} \text{Int}_{\text{CrTotal}}(0) - \text{Int}_{\text{CrTotal}}(-1.3) &= 3.65 - 2.27 = 1.38 & \text{Cr } 3d\text{-Zustände} \\ \text{Int}_{\text{OTotal}}(0) - \text{Int}_{\text{OTotal}}(-1.3) &= 5.13 - 4.81 = 0.32 & \text{O } 2p\text{-Zustände} \end{aligned}$$

Da jedoch für die Bestimmung des Spins aufgrund der Elementselektivität nur die Cr 3d-Zustände untersucht werden, kann man in einem sehr vereinfachten Hybridisierungsbild eine Korrektur einfordern um den Faktor

$$\frac{1.38 + 2 \cdot 0.32}{1.38} = 1.46.$$

Korrigiert man den erhaltenen Wert für das Spinnmoment, so erhält man ein Spinnmoment von

$$s_{\text{iso}} = 1.9 \pm 0.1 \mu_{\text{B}}.$$

Dies ist in guter Übereinstimmung mit den theoretisch erwarteten Werten für eine $3d^2$ -Konfiguration [38,39,40,41], sowie mit anderen experimentellen Daten [58].

Dieser Betrachtung allerdings steht eine aktuelle Arbeit von Komelj *et al.* entgegen [57]. In dieser kommen die Autoren in einer quantitativen Betrachtung auf deutlich kleinere Werte für den Sauerstoffanteil und zusätzlich auf ein unterschiedliches Vorzeichen zwischen Cr- und O-Momenten. Daher muss der Ursprung für das verringerte Gesamtmoment auch an anderer Stelle gesucht werden.

Eine weitere Möglichkeit für die Reduktion des Spinnmomentes liegt in der quantenmechanischen Überlagerung der $j_{1/2}$ und der $j_{3/2}$, und damit einer nicht klaren Trennung der L_2 von der L_3 Kante. Diese Überlagerung kann sich in zwei unterschiedlichen Möglichkeiten äußern. Die erste dieser beiden Möglichkeiten ist, aufgrund der hohen Bandbreite verglichen mit der Spin-Bahn-Kopplungsenergie, eine spektrale Überlagerung der beiden Kanten. Diese wird allerdings durch die verwendete Momentenanalyse umgangen⁵⁶, mit deren Hilfe ja spektrale $L_{2,3}$ Anteile voneinander getrennt werden können.

Eine zweite Möglichkeit ist die quantenmechanische Vermischung der beiden Übergänge. Dieses Problem, im Jahr 1988 von Thole und van der Laan für die Röntgenabsorptionsspektroskopie aufgezeigt [68], hat auch Auswirkungen auf die XMCD-Spektroskopie. Es gilt hierbei, dass bereits bei einer mittelstarken Spin-Bahnwechselwirkung, die für die Aufspaltung in den $j_{3/2}$ und den $j_{1/2}$ Zustand sorgt, die beiden j -Zustände keine guten Quantenzahlen mehr darstellen und diese beiden Zustände vermischen. Im Falle des CrO_2 kann man sogar eher von einer schwachen Spin-Bahn-Kopplungsenergie ausgehen, so dass hier dieses Phänomen sicherlich auftritt. Die von Thole und van der Laan beschriebene Auswirkung ist das so genannte „branching ratio“.

Dieses ist definiert als

$$\frac{I(L_3)}{I(L_3) + I(L_2)}, \quad (4.8)$$

oder anders ausgedrückt, der Anteil des Überganges, der auf die L_3 -Kante entfällt.

Die Auswirkungen auf die XMCD-Spektroskopie sind im Bereich der Spin-Summenregel folgendermaßen zu betrachten. Ein Wechsel der Intensitäten von Teilen der L_2 -Kante auf die L_3 -Kante und zurück vermindert die auszuwertende Fläche für die Spinsummenregel. Dies ist in Abbildung 31 kurz dargestellt.

⁵⁶ Hier sei nochmals auf den um $0.4\mu_{\text{B}}$ geringeren Spinnmomentenwert aus der „herkömmlichen“ Summenregelauswertung verwiesen.

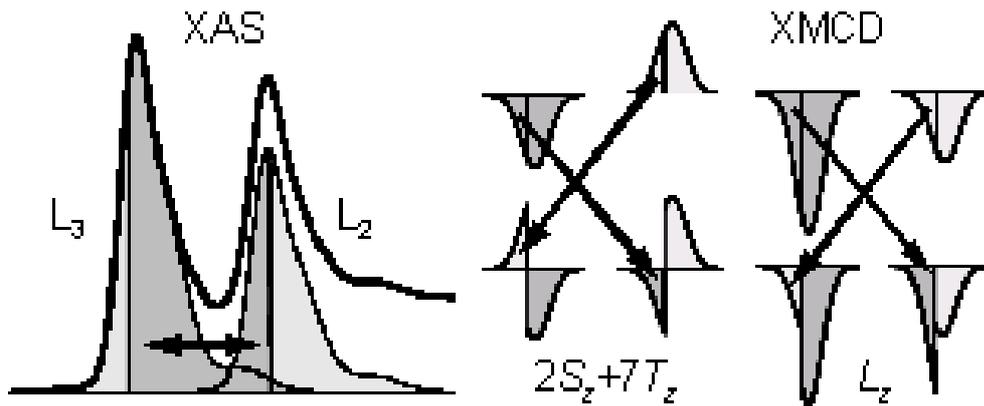


Abbildung 31: Schematische Darstellung der Flächenänderung im Falle von quantenmechanischer Durchmischung.

Ein Transfer von L_2 nach L_3 Anteil und umgekehrt ist für eine Bahnmomentauswertung ohne Belang, da ja nach den Summenregeln das Gesamtintegral betrachtet werden muss, allerdings vermindert sich das Spinnmoment. Kann man nun das „branching ratio“ der XAS-Spektren extrahieren, so lassen sich laut einer Veröffentlichung von E. Goering [69] die Spinnmoment-Werte, unter Zuhilfenahme einer empirischen Korrekturformel, wieder korrigieren. Laut Goering erhält man, unter Verwendung des Korrekturfaktors, der für Cr-XMCD Spinnmomente ungefähr bei zwei liegt, und des Sauerstoffmomentes mit unterschiedlichem Vorzeichen [57], ein Gesamtmoment für CrO_2 von $2.15 \mu_B$ [70], was eine gute Übereinstimmung mit den Magnetometriedaten liefert [69].

Kommen wir nun zur Winkelabhängigkeit des beobachteten Gesamtbahnmomentes und der unterschiedlichen Teilbahnmomente. Zunächst einmal wurde mittels der Summenregel für das Bahnmoment eine Auswertung der Spektren vorgenommen. Diese ist möglich, da weder eine Durchmischung der $j_{1/2}$ und $j_{3/2}$ Zustände, noch ein spektraler Überlapp der $L_{2,3}$ -Kanten das Gesamtbahnmoment verändert. Die Bahnmomente in Abhängigkeit des Azimut-Winkels können

Tabelle 1 entnommen werden (aus Referenz [22]):

Allerdings kann auch hier mittels der Momentenanalyse eine deutlich genauere Aussage getroffen werden. Betrachtet man die mittels der Momentenanalyse gewonnen Daten, so ergibt sich, dass das Gesamtbahnmoment hauptsächlich durch zwei gegenläufige Teilbahnmomente bestimmt wird. Es handelt sich hierbei um die Momente, die auf die beiden, in der Bandstruktur erkennbaren und bereits eingeführten, Hauptanteile des Spektrums basieren. Stellt man den Verlauf der Einzelmomente zusammen mit dem Gesamtmoment dar, so ergibt sich folgendes Bild:

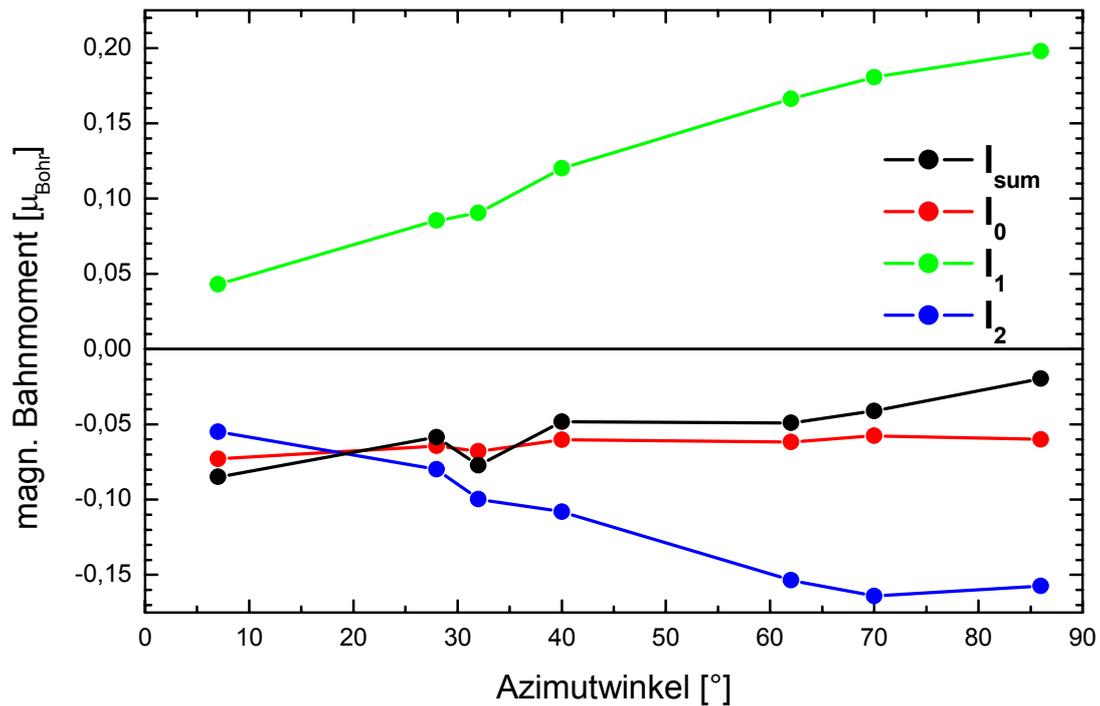


Abbildung 32: Winkelabhängigkeit der unterschiedlichen Bahnmomentanteile der Cr L_{2,3}-Kante

Man kann sehr deutlich erkennen, dass die beiden Momente l_1 und l_2 sehr stark winkelabhängig sind, und die Winkelabhängigkeit des Gesamtbahnmomentes durch diese beiden Momente gegeben ist.

Trägt man diese beiden Momente als Polarplot auf⁵⁷, so ergeben sich folgende Verläufe für die Bahnmomente l_1 und l_2 :

⁵⁷ Mit einer Spiegelung der Werte an den beiden Koordinatenachsen.

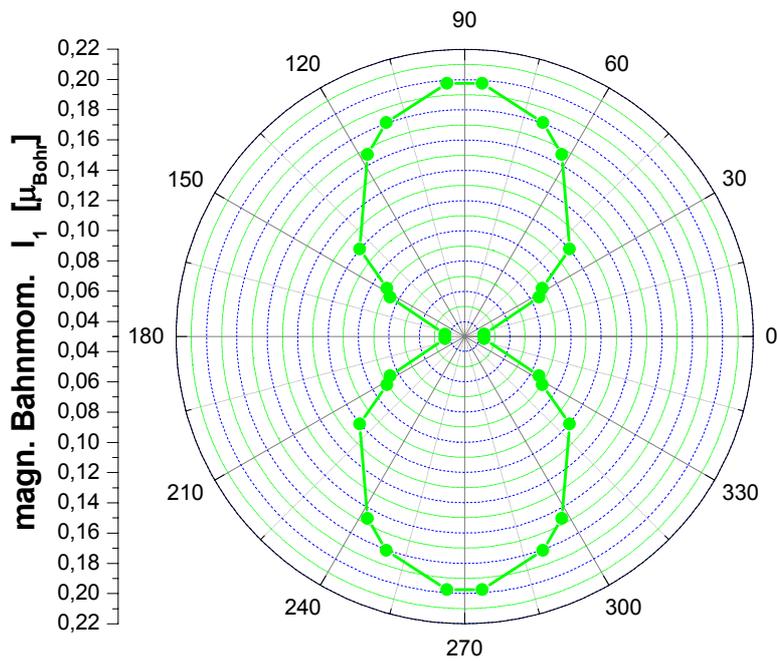


Abbildung 33: Abhängigkeit von L_1 im Polarplot.

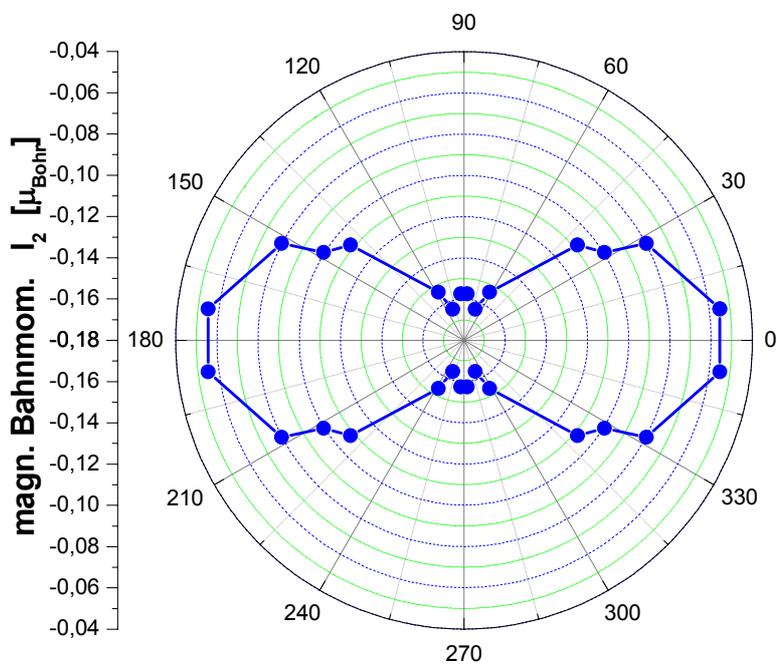


Abbildung 34: Abhängigkeit von L_2 im Polarplot.

Diese Ergebnisse, die man erst durch die Anwendung der Momentenanalyse und ein Zerlegen des Gesamtspektrums in zwei Hauptanteile gewinnen kann, sind sicherlich außerordentlich

spektakulär, aber auch mit einem durchaus kritischen Blick zu betrachten. In den weiteren Kapiteln werden diese Ergebnisse überprüft, um das Risiko einer möglichen Fehleinschätzung, bei der Anwendung einer neuen Auswertemethode immer vorhanden, zu minimieren. Hierfür sind zwei Überprüfungen vorgesehen. Zum einen soll untersucht werden, ob die Sauerstoff-K-Kanten das Ergebnis der Bahnmomentenanalyse unterstützen, und mittels der elementspezifischen Hystereskurven kann zum anderen ein Vergleich der Anisotropieenergie und der Modelle von Patrick Bruno [71] und der Erweiterung durch Gerrit van der Laan [9] erfolgen.

4.4 Winkelabhängigkeiten von Sauerstoff K-Kanten XAS- und XMCD-Spektren

Im Falle des Sauerstoff, im Gegensatz zu den Messungen an den Cr $L_{2,3}$ -Kanten, konnte auch bereits bei den XAS-Ergebnissen eine deutliche Winkelabhängigkeit und ausgeprägte Anisotropie gefunden werden. Dies war bereits vorher in einer Arbeit von Stagaescu et al. [42] beobachtet worden, wobei in deren Arbeit kein zirkulares Licht benutzt wurde, sondern linear polarisiertes Licht.

Betrachten wir aber zunächst die eigenen XAS-Spektren in Abbildung 35.

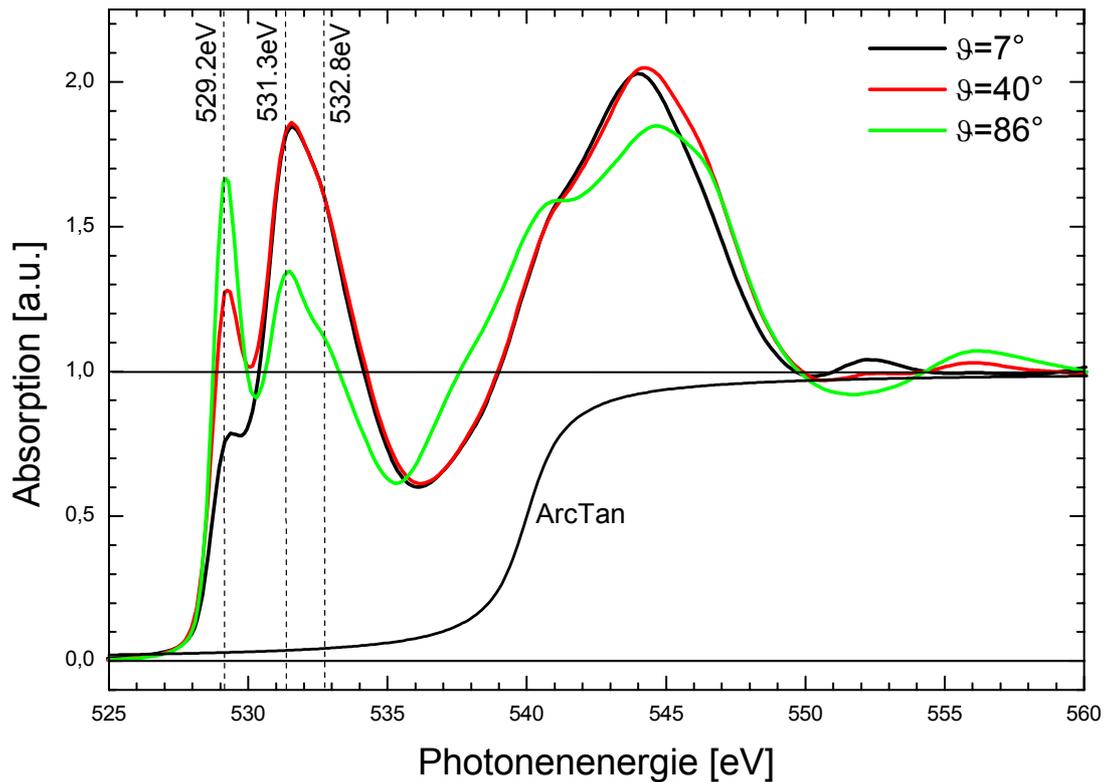


Abbildung 35: Sauerstoff K-Kanten XAS-Spektren für unterschiedliche Azimutalwinkel mit zirkularem Licht aufgenommen.

Die Ursache und die Herkunft der unterschiedlichen Strukturen der Sauerstoff-Absorption wurde von mehreren Autoren bereits beschrieben [66,67,42,72] und soll hier noch einmal zusammengefasst werden.

Eine erste Struktur, bei einer Energie von 529.2 eV, ist sehr stark anisotrop, und halbiert ungefähr ihren Wert von einer c-Achsenprojektion hin zur a-Achsenprojektion. Dies wurde, aufgrund der Verwendung des linear polarisierten Lichtes noch deutlich stärker ausgeprägt⁵⁸, auch von Stagaescu et al. gesehen. Deren Absorptionsspektrum soll zum Vergleich hier auch gezeigt werden.

⁵⁸ Der Grund hierfür ist folgender: In der Absorption werden Zustände abgetastet, die eine nicht verschwindende Projektion auf den E-Feld-Vektor des eingestrahnten Lichtes haben. Bei zirkularem Licht bedeutet dies, dass wir O 2p-Orbitale mit senkrechter Orientierung bzgl. des einfallenden k-Vektor untersuchen.

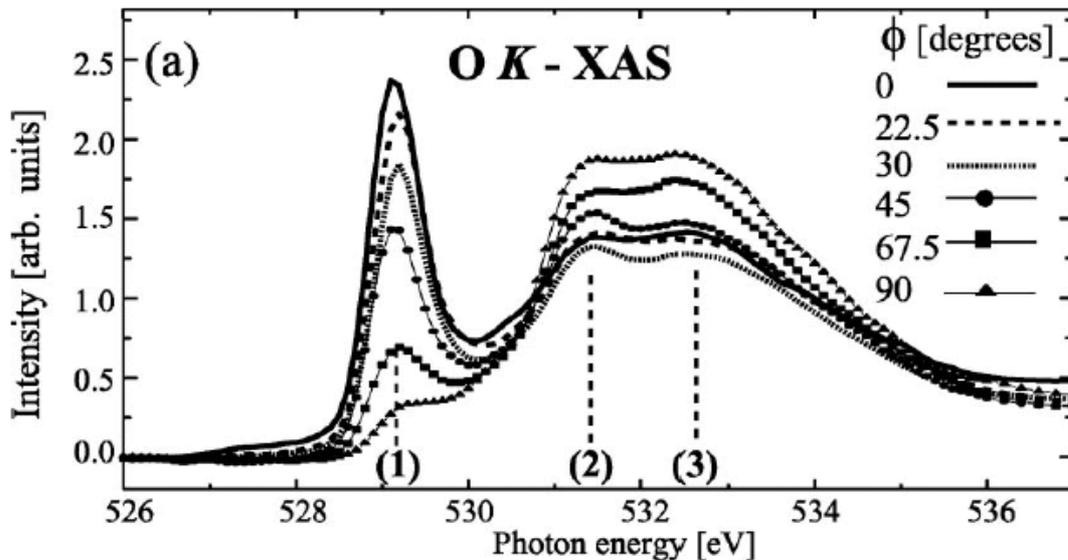


Abbildung 36: Absorptionsspektren an der Sauerstoff K-Kante, diesmal mit linearem Licht gemessen (aus Ref. [42]).

Man erkennt in Abbildung 36 sehr deutlich das fast vollständige Verschwinden der ersten Struktur bei Absorptionsspektroskopie mit linear polarisiertem Licht.

Stagarescu et al. erkannte eine Änderung der Peakhöhe der ersten Struktur von 90% und konnte eine klare $\cos^2\phi$ - Abhängigkeit feststellen (siehe Abbildung 37), womit geklärt wurde, dass die Sauerstoff 2p-Orbitale, die für diese Absorption verantwortlich sind, zu 95% senkrecht zur c-Achse liegen [73].

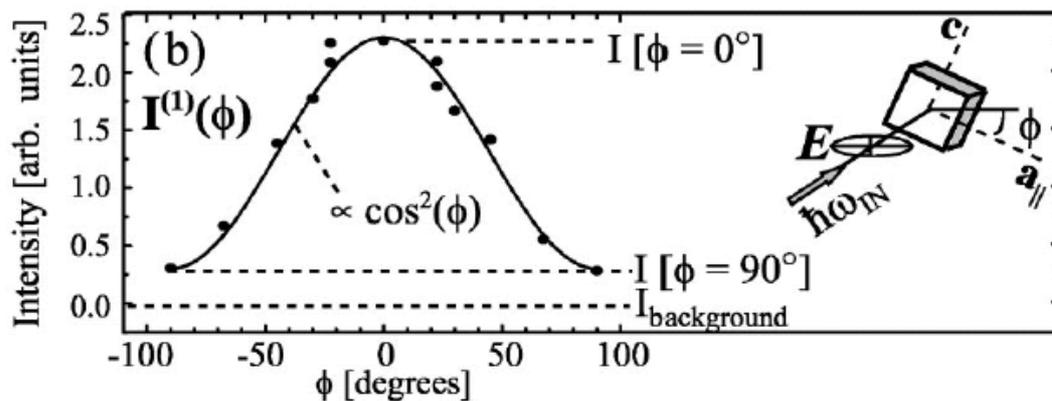


Abbildung 37: Abhängigkeit der Peakhöhe der ersten Sauerstoffstruktur vom Azimutalwinkel (aus Ref. [42]).

Da in unserem Fall, also unter Verwendung von zirkularem Licht, man keinen reinen c-Anteil untersuchen kann⁵⁹, sondern immer auch ein bestimmter a-Achsen-Anteil mit untersucht werden muss, ist die Peakhöhenänderung der ersten Struktur deutlich geringer. Weiters gilt natürlich zu beachten, dass bei Verwendung von zirkularem Licht und einer parallelen Orientierung von k-Vektor und c-Achse, also bei einem Winkel von 90°, man Anteile misst, die parallel zur a-Achse liegen. Dies ist natürlich anders, wenn man, wie in der Arbeit von

⁵⁹ Da man zirkuläres Licht als eine Überlagerung aus zwei um 90° gegeneinander gedrehte Lichtanteile darstellen kann, ist eine reine c-Achsen Absorption in diesem Fall nicht möglich.

Stagarescu et al., linear polarisiertes Licht verwendet, weswegen die Abhängigkeiten vom Azimut-Winkel verändert sind.

Die beiden nächsten Strukturen, in den vorherigen Graphen mit (2) bei einer Energie $E=531.3$ eV und (3) bei $E=532.8$ eV bezeichnet, verhalten sich umgekehrt zur Struktur 1, aber mit einer deutlich abgeschwächten Anisotropie. In der Arbeit von Stagarescu et al. wird eine Abweichung von 28% zwischen der a- und c-Achse diskutiert. Allerdings wird aufgrund der umgekehrten Proportionalität deutlich, dass diese Absorptionen einen Hauptbeitrag von Zuständen parallel zur c-Achse haben [73].

Stagarescu et al. führen weiterhin aus, durch welche Orbitale die einzelnen von ihnen unterschiedenen Peaks gebildet werden. Auf diese Bestimmung soll hier verzichtet werden, sie kann bei den Referenzen [73] und [22] nachgelesen werden. Ich werde hier nur kurz die Ergebnisse zusammenfassen. Der erste Peak konnte als eine Hybridisierung von O-2p_y Zuständen zusammen mit Cr 3d_{xz-yz} t_{2g} identifiziert werden, was auch durch Bandstrukturrechnungen belegt wurde (siehe Referenz 17 in [73]), die in den ersten 2 eV oberhalb der Fermienergie nur Zustände findet, die senkrecht zur c-Achse sind. Somit sollten, da ja dieser Bereich auch in der Cr-Zustandsdichte 100% spinpolarisiert ist, aufgrund der Hybridisierung deutliche messbare XMCD-Signale auch am Sauerstoff entstehen. Dies wird später in diesem Kapitel noch betrachtet werden.

Kommen wir zunächst noch zur Zusammensetzung der beiden weiteren Peaks (2) und (3). Diese bestehen, bestimmt unter Zuhilfenahme der Zustandsdichte von Referenz [74], aus einer Mischung aus O-2p-Cr-3d-e_g-Majoritäts- und O-2p-Cr-3d-t_{2g}-Minoritätszuständen [42]. Dieser Vergleich zwischen den experimentellen Absorptionsspektren und den theoretischen Rechnungen ist im Folgenden gezeigt.

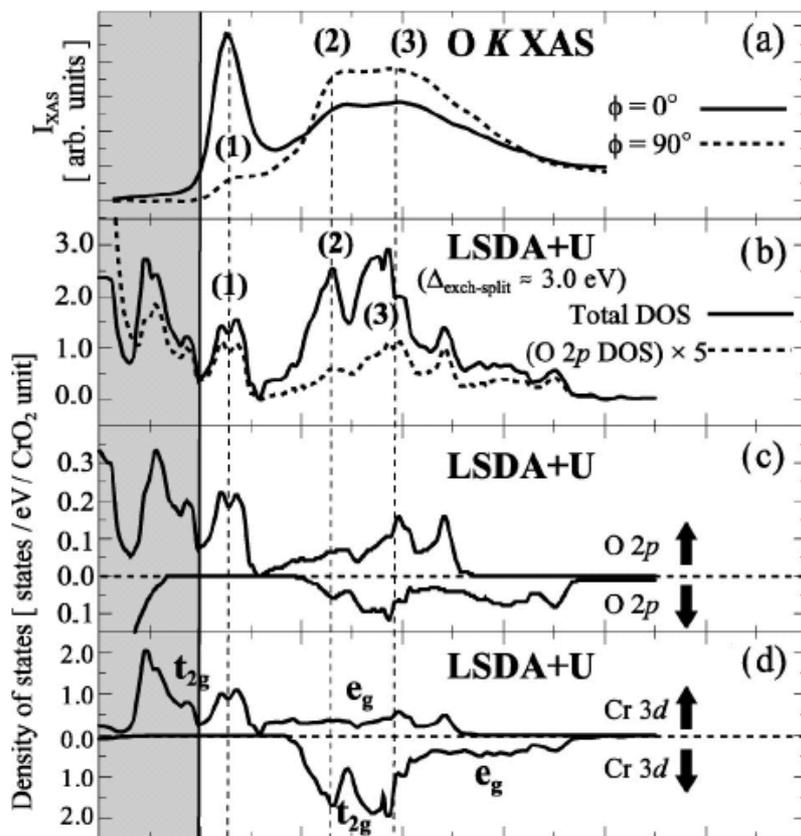


Abbildung 38: Bandstrukturrechnungen für CrO₂ (aus Ref. [38])

Betrachten wir nun im zweiten Teil dieses Kapitels zunächst die zu den XAS Spektren in Abbildung 35 zugehörigen XMCD-Messungen an der Sauerstoff-K-Kante. Auch hier konnte, wenn auch nicht so ausgeprägt, eine Anisotropie verschiedener Bereiche des XMCD-Spektrums gefunden werden. Diese sind zunächst einmal für drei Winkel in Abbildung 39 dargestellt, wobei aufgrund der Übersichtlichkeit auf eine Auftragung aller Spektren verzichtet wurde.

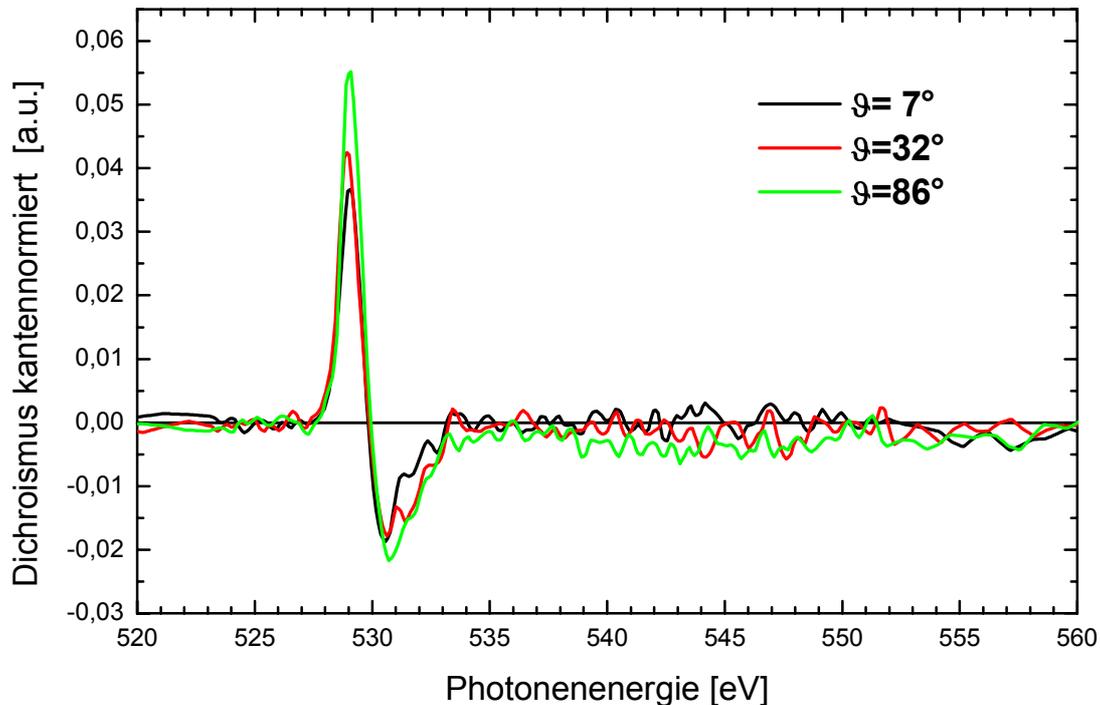


Abbildung 39: Sauerstoff-K-Kanten XMCD-Daten für unterschiedliche Azimutalwinkel

Betrachten wir die Entstehung des XMCD-Signales, so wird klar, dass, aufgrund der fehlenden Spin-Bahn-Aufspaltung innerhalb der O K-Schale, nur Bahnmomente beobachtet werden⁶⁰, welche für dieses XMCD Signal verantwortlich sind, und daher wird das XMCD-Signal theoretisch als eine Darstellung der projizierten Bahnmomentanteile der unbesetzten 2p-Zustände angesehen [13,75]. Da nun aber, wie auf den letzten Seiten immer wieder betont, es eine starke Hybridisierung zwischen den Cr und den O Zuständen gibt, wird auch daraufhin untersucht, ob sich diese beiden Auswertungen korrelieren lassen.

Betrachten wir zunächst einmal unfokussiert die eben gezeigten XMCD-Spektren, so kann man erkennen, dass sich diese hauptsächlich aus zwei Strukturen zusammensetzen, die antiparallel zueinander orientiert sind. Zum Zweiten ist die erste Struktur energetisch schmaler als die zweite und zeigt ein deutlich mehr ausgeprägtes anisotropes Verhalten im Vergleich zur zweiten Struktur.

Es wurde nun versucht, diese zwei Strukturen mittels einer Fit-Routine anzupassen. Hierzu wurden zwei Lorentz-Linien an die Kurven angepasst, um das Spektrum darzustellen. Ein Ergebnis sei exemplarisch in Abbildung 40 gezeigt.

⁶⁰ Die beiden Anteile des Spinmoments zum Beispiel einer L_2 und einer L_3 Kante, die ja gleich groß und antisymmetrisch sind, geben addiert (da sie ja ohne Spin-Bahn-Kopplungsaufspaltung an gleicher energetischer Stelle sitzen) einen verschwindenden Beitrag.

Ein Vergleich mit den Daten aus der Momentenanalyse zeigt viele Übereinstimmungen. Beide Spektrentypen können im Wesentlichen mit zwei Hauptstrukturen angepasst werden, die bei der O-K-Kanten (Cr-L_{2,3}-Kanten) ungefähr 1.5 eV (2.6 eV) auseinander liegen und eine Breite von 1.1 und 2.0 eV (1.0 und 2.6 eV) haben. Die niedrigeren Werte der Aufspaltung der beiden Peaks und der Breite des zweiten Peaks für die Sauerstoff-Kanten kann man durch eine deutlich erniedrigten Überlapp bei höheren Energien erklären, der aus den Bandstrukturrechnungen ersichtlich wird [74]. Dadurch können in den höherenergetischen Bereichen deutlichere Unterschiede erklärt werden.

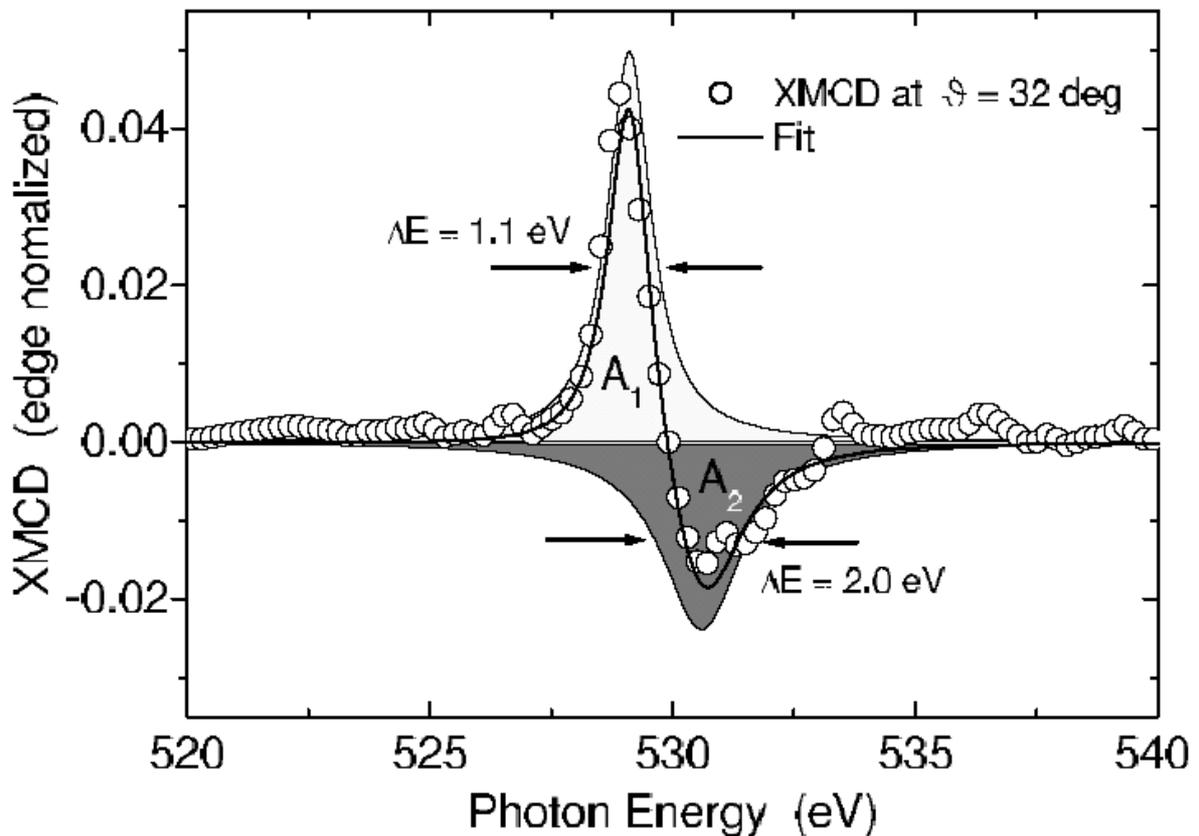


Abbildung 40: Sauerstoff-XMCD-Spektrum (Kreise) zusammen mit der Anpassung (durchgezogene Linie) und den zugehörigen Lorentzkurven (aus [76]).

Trägt man nun die Flächen (α , β) der angefitzten Lorentzlinien auf und vergleicht diese mit den erhaltenen Bahnmomenten der Cr-L_{2,3}-Kanten, so ergibt sich, dass man diese mit den Funktionen

$$\alpha \propto u \cdot l_1 + c_1 \qquad \beta \propto u \cdot l_2 + c_2 \qquad (4.10) \text{ und } (4.11)$$

hervorragend aufeinander abbilden lassen.

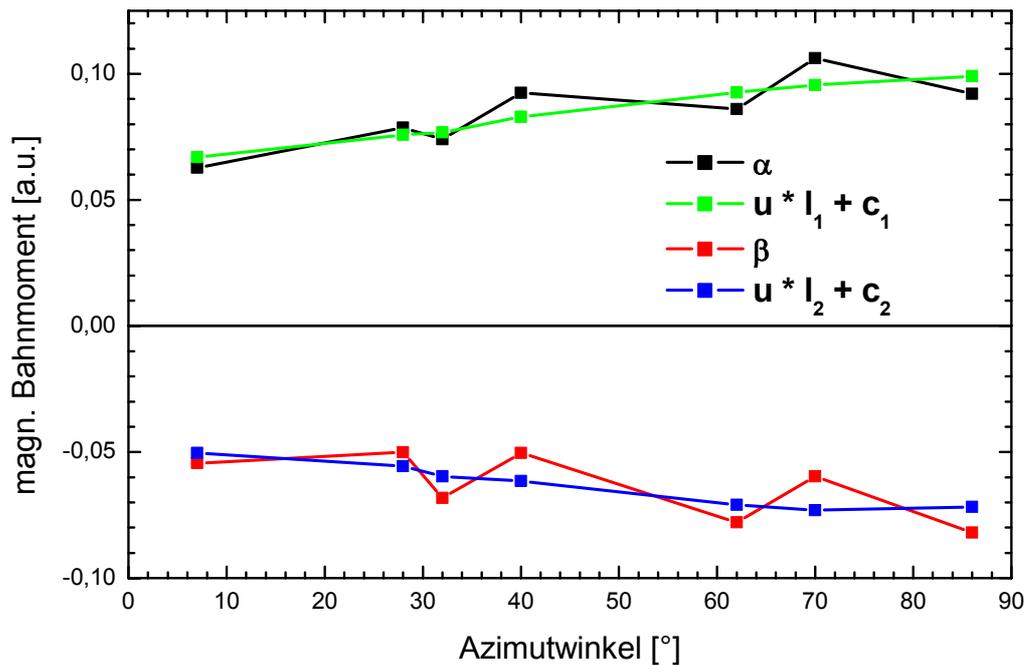


Abbildung 41: Vergleich der Flächen der Sauerstoff-XMCD-Daten (wie in Abbildung 40 gewonnen) mit den Bahnmomenten der Cr $L_{2,3}$ -Kanten-Auswertung.

Somit lässt sich zusammenfassend festhalten, dass sich viele der, wie bereits besprochen, ungewöhnlichen Eigenschaften der Bahnmomente an den Cr $L_{2,3}$ -Kanten auch an der O-K-Kante wieder finden lassen und sich eine konsistente Beschreibung zu den mit Momentenanalyse interpretierten Cr $L_{2,3}$ -Spektren erzielen lässt. Somit kann abschließend gefolgert werden, dass das Verhalten der Bahnmomente an diesen Kanten korrekt wiedergegeben wurde.

4.5 Änderung der magnetokristallinen Anisotropieenergie

In einem weiteren Teil der Arbeit wurde nun die Änderung der magnetokristallinen Anisotropieenergie behandelt. Diese stellt, wie bereits in der Einleitung diskutiert, eine der wichtigsten Eigenschaften eines magnetischen Stoffes dar. Deren Ursachen zu verstehen und die Wechselwirkungsmechanismen mit den mikroskopischen magnetischen Momenten zu erkennen ist ein wichtiges Ziel für die Herstellung neuer Bausteine für magnetische Speichermedien. Sie konnte in unserem Fall mittels in situ aufgenommenen Hysteresekurven⁶¹ an den Cr L₃-Kante bestimmt werden [33] und wurde dann mit den einzelnen theoretischen Modellen verglichen.

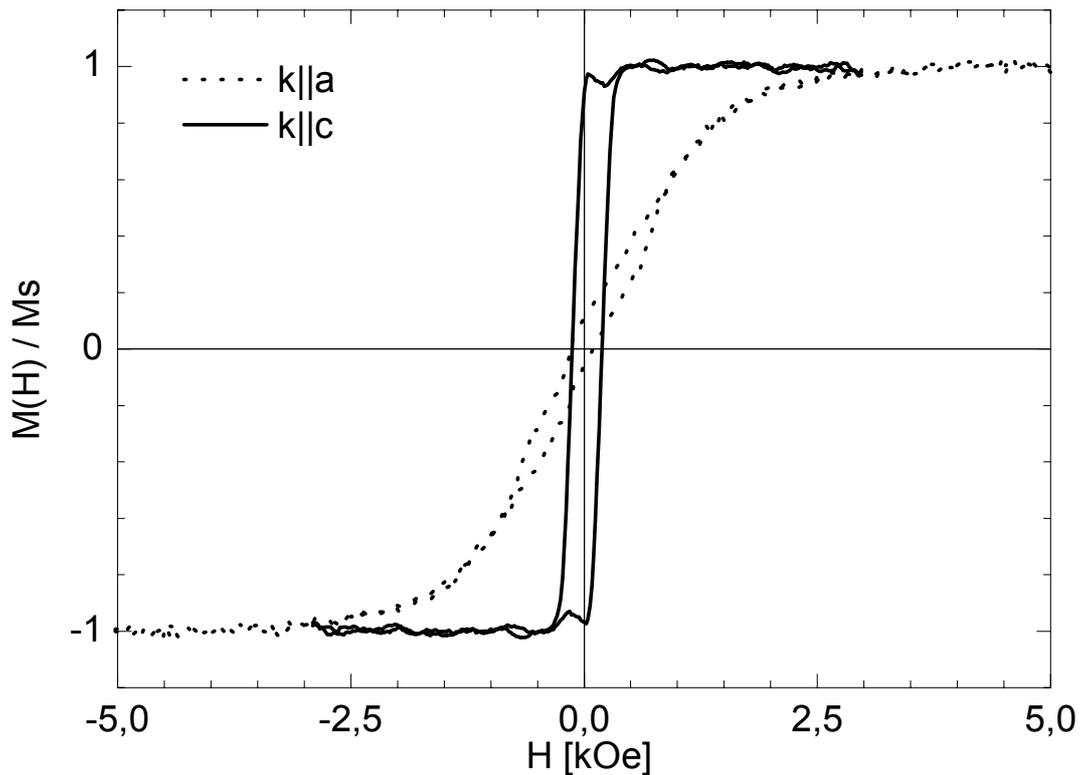


Abbildung 42: Magnetisierungskurven bei 80 K für a- und c-Achsenanteile von CrO₂.

⁶¹ Diese wurden durch ex situ Messungen von M. Rabe noch bestätigt.

4.6 Überprüfung des Bruno- und van der Laan-Modells der MAE

Bereits in den Arbeiten von P. Bruno [71] und der Erweiterung von G. van der Laan [9] wurden Theorien über den Einfluss des magnetischen Bahnmomentes und des Dipoloperators auf die magnetokristalline Anisotropieenergie aufgestellt. Hierbei wurde zunächst in der Arbeit von P. Bruno ein Modell für 3d-Übergangsmetalle erarbeitet, die eine mehr als halb gefüllte 3d-Schale besitzen.

In seiner Arbeit berechnet Bruno mit einem störungstheoretischen Ansatz die Abhängigkeit

der MAE vom vorliegenden Bahnmoment zu $K = \frac{\xi}{4\mu_{Bohr}} \Delta m_l$ [4].

Dieser erste Ansatz zur Bestimmung der magnetokristallinen Anisotropieenergie kann allerdings in unserem Fall aus folgendem Grund nicht genügen. CrO₂ ist mit durchschnittlich zwei Elektronen pro Cr-Atom⁶² kein 3d-Übergangsmetall, das eine mehr als halbgefüllte Schale besitzt. Daher müssen wir in unserem Fall die Arbeit von G. van der Laan [9] betrachten, die eine Erweiterung in zwei Bereichen darstellt. Zum einen werden in dieser Arbeit auch Fälle berechnet, deren Schalen weniger als halbgefüllt sind und es wird eine weitere Ordnung in ξ bestimmt, wodurch eine Abhängigkeit der MAE von einem vorkommenden magnetischen Dipoloperator entsteht.

Aus dieser Arbeit [9] ergibt sich die bereits in den ersten Kapiteln beschriebene Formel (2.20)

$$\delta E \approx -\frac{1}{4}\xi \hat{S} \cdot [\langle L^\downarrow \rangle - \langle L^\uparrow \rangle] + \frac{\xi^2}{\Delta E_{ex}} \left[\frac{21}{2} \hat{S} \cdot \langle T \rangle + 2 \langle (L_\zeta \cdot S_\zeta)^2 \rangle \right] \equiv E_L^\downarrow + E_L^\uparrow + E_T + E_{LS}$$

Die Anisotropieenergie, die aus den oben gezeigten Hystereskurven extrahiert wurde, kann also nun mit den aus den XMCD-Messungen gewonnenen Werten verglichen werden.

Hierbei ergeben sich für die Formel noch einige Vereinfachungen. Zunächst einmal verschwindet bei CrO₂, aufgrund der komplett leeren Minoritätsladungsträgerschale, auch ein Unterschied des Minoritätsbandes (\downarrow). Weiterhin wurde die quadrierte Spin-Bahn-Wechselwirkung vernachlässigt.

Aus den vorher diskutierten XMCD Messungen können nun die meisten Größen dieser Formel [30] eingesetzt werden, nämlich:

1. Die uniaxiale Anisotropieenergie aus den Hystereskurven mit $\delta E = (5.8 \pm 0.5) \cdot 10^4 \text{ J/m}^3$
2. $\Delta \langle \mathbf{L} \rangle = 0.083$
3. $\hat{S} = 0.98$
4. $\Delta \langle 7 \langle \mathbf{T} \rangle \rangle = -1.5$

Aus den Bandstrukturechnungen erhält man noch eine mittlere Austauschenergie $\Delta E_{ex} = 3 \text{ eV}$ [38]. Mit diesen Daten konnten wir nun aus obiger Gleichung eine Spin-Bahn-Kopplungsenergie bestimmen zu $\xi = 28.2 \text{ meV}$ [30], was in hervorragender Übereinstimmung zu theoretisch bestimmten Daten für die 3d-Übergangsmetalle ist [5].

Betrachtet man allerdings nun die neueren Erkenntnisse aus den Arbeiten von Komelj *et al.* und Goering [69,57], so ergibt sich, insbesondere aufgrund des Korrekturfaktors von ungefähr zwei, der sich für das T_Z-Moment ergibt, eine reduzierte Spin-Bahn-Kopplungsenergie. Diese beträgt in diesem Fall 14.7 meV und ist zwar nicht mehr mit den theoretischen Berechnungen übereinstimmend, liegt aber immer noch in deren Größenordnung.

Der van der Laan Formel für die magnetische Anisotropie folgend ergibt sich also folgendes Bild im Fall von CrO₂.

⁶² Zumindest im Falle eines ionischen Bildes, von dem die Realität nicht so weit abweicht, um der Aussage zu widersprechen.

Die Bahnmomente bevorzugen eine magnetisch leichte Richtung in der a-a-Ebene, wohingegen das magnetische Dipolmoment eine Ausrichtung in der c-Achse bevorzugt. Beide Energien sind fast gleich groß, jedoch hat das magnetische Dipolmoment einen etwas stärkeren Einfluss und bestimmt damit das magnetische Verhalten.

Diese Aussagen konnten vor kurzem auch durch theoretische Rechnungen der Gruppe um M. Fähnle bestätigt werden [57], welche auch ein sehr großes magnetisches Dipolmoment finden sowie eine große Bahnmomentanisotropie. Diese Ergebnisse konnten allerdings erst durch die Berücksichtigung der lokalen Korrelation in einer LDA+U Rechnung gewonnen werden. Ebenfalls erhalten sie ungefähr gleich große und entgegen gesetzte Beiträge für die MAE, können aber aufgrund von Unsicherheiten keine Aussage über die Größe der MAE machen.

Mit den hier gewonnenen Erkenntnissen hat man auch eine mögliche Erklärung für den Wechsel der magnetisch leichten Richtung für CrO₂-Filme, die eine kritische Dicke unterschreiten. In einer Arbeit von Li et al. [37] konnte gezeigt werden, dass ultradünne Filme einen Übergang der leichten Richtung von der c-Achse in die a-Achse vollziehen. Eine mögliche Erklärung ist eine, durch fehlende Nachbaratome, bedingte Reduktion der Koordinationszahl und einer damit einhergehenden Erhöhung des Bahnmomentes [4,6]. Dadurch würde sich das Verhältnis zwischen den beiden Anisotropieanteilen, das Bahnmoment und die Spin-Anisotropie, verschieben und in so einem Fall wird dann das Bahnmoment die magnetisch leichte Richtung bestimmen. Die magnetisch leichte Richtung wäre in diesem Fall die a-Achse.

4.7 Temperaturabhängigkeit der magnetischen Momente von CrO_2 : Cr $L_{2,3}$

Nachdem in einem ersten Teil der Arbeit nun bei einer Temperatur von 80 K eine vollständige Winkelserie aufgenommen wurde und ein sehr umfassendes Bild gegeben werden konnte, war die zweite Herausforderung, auch temperaturabhängige Spektren im Bereich 20 K – 350 K aufzuzeichnen. Hierfür gab es insbesondere zwei wissenschaftliche Zielsetzungen.

Zum einen wurde im letzten Abschnitt gezeigt, dass mit Hilfe der van der Laan-Formel für die MAE eine sehr gute, quantitative Übereinstimmung erreicht werden konnte. Allerdings musste für diese Aussage auf den Vergleich mit theoretisch berechneten Werten zurückgegriffen werden, die eine genauere Untersuchung verhinderten.

Zum zweiten hat man, aufgrund der außerordentlich großen Teilbahnmomente im Falle von CrO_2 ein ideales System, um die Abhängigkeit der Bahnmomente vom Spinnmoment zu untersuchen und damit das Modell von P. Bruno [71], demzufolge ein Restbahnmoment aufgrund der Spin-Bahnkopplung und damit abhängig vom Spinnmoment auch in gequenchten Systemen erhalten bleibt, zu überprüfen.

Um diese Fragestellungen zu klären, wurden bei acht unterschiedlichen Temperaturen zwischen 23 K und 330 K XMCD-Messungen an den Cr $L_{2,3}$ -Kanten für eine a- und c-Achsenprojektion durchgeführt. Diese wurden, identisch zu den Messungen in Abhängigkeit vom Azimutalwinkel, wieder mittels der Momentenanalyse ausgewertet und die Abhängigkeiten der einzelnen magnetischen Momente und der MAE untersucht.

Die Messungen bei 80 K stimmen sehr gut mit den Daten überein, die in der Winkelabhängigkeit an einem anderen CrO_2 -Film aufgenommen wurden. Es sind hier nochmals kurz die Messungen für reine a-Achsen und reine c-Achsen-Anteile bei 23 K gezeigt.

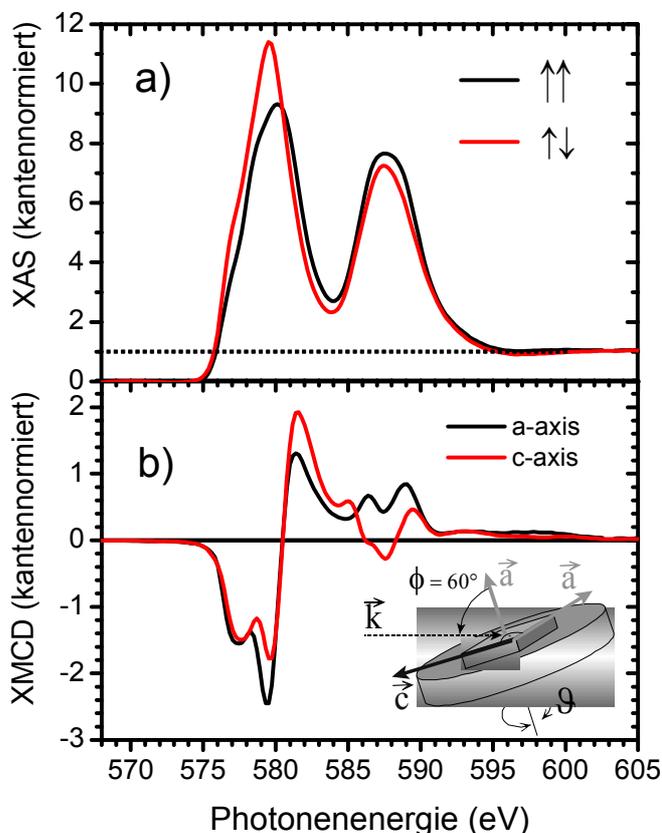


Abbildung 43: XAS-Kurven (oben) an den Cr $L_{2,3}$ -Kanten sowie XMCD-Spektren für a- und c-Achsen-Anteil. Im unteren Bild ist zusätzlich die Messgeometrie nochmals dargestellt.

Ein Überblick über die Temperaturabhängigkeit kann in Abbildung 44 gegeben, allerdings wurden hier, der Übersichtlichkeit wegen, einige der Spektren weggelassen.

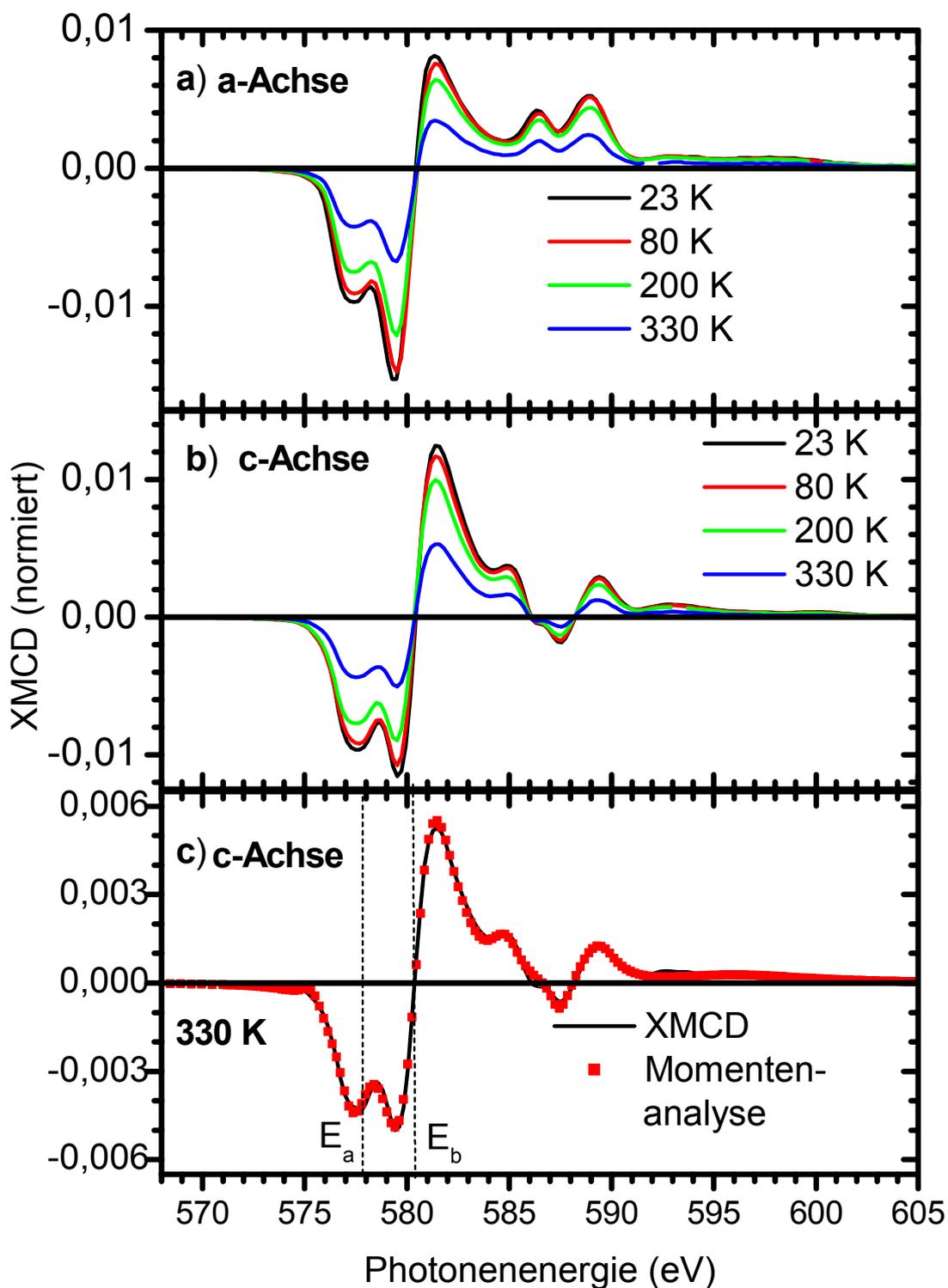


Abbildung 44: a) XMCD-Daten bei unterschiedlichen Temperaturen entlang der a-Achse gemessen; b) XMCD-Daten bei unterschiedlichen Temperaturen entlang der c-Achse gemessen; c) XMCD-Spektrum gemeinsam mit einem Momentenanalyse-Fitspektrum

Die Auswertung erfolgte analog zu den vorherigen Kapiteln mittels der Momentenanalyse. Es wurden die identischen Parametersätze benutzt, die bei der Winkelabhängigkeit extrahiert werden konnten. In Abbildung 44 ist exemplarisch ein Momentenanalyse-Fit gemeinsam mit dem zugehörigen Spektrum gezeigt. Hierbei konnte wieder eine hervorragende Übereinstimmung erreicht werden.

Extrahiert man nun die einzelnen Momente, analog zur weiter oben ausgeführten Analyse, so erhält man zum einen die Temperaturabhängigkeit der einzelnen Momente, oder aber, und dies ist aufgrund der besseren Vergleichbarkeit aufgetragen, die Abhängigkeit der einzelnen Momente zueinander.

Beginnen wir aber mit dem extrahierten Spin-Moment, die T_Z -Anteile sind bereits extrahiert.

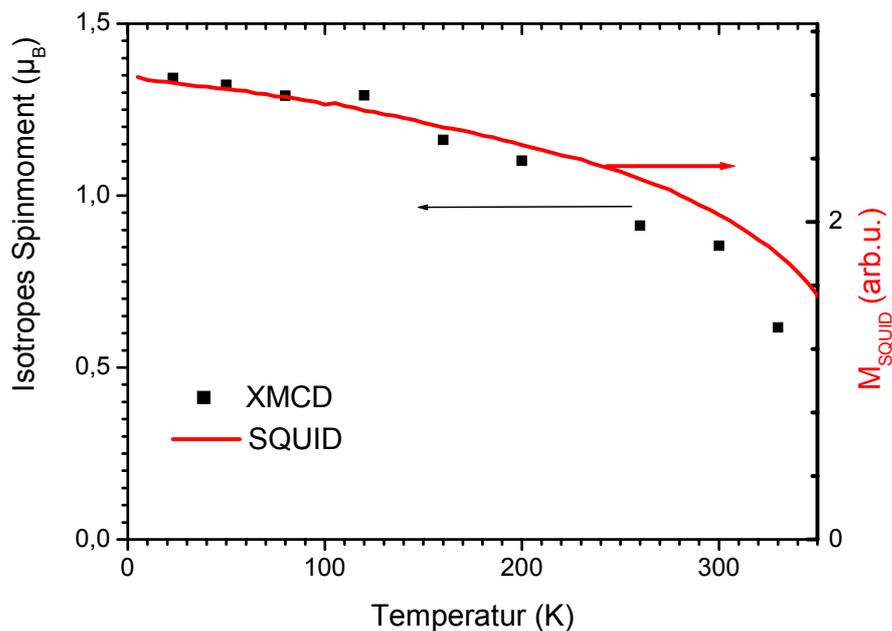


Abbildung 45: Extrahiertes XMCD-Spinmoment im Vergleich mit SQUID-Daten

Das Spinmoment folgt im Wesentlichen der Gesamtmagnetisierung, weicht aber insbesondere bei höheren Temperaturen vom SQUID-Signal ab. Eine mögliche Erklärung hierfür ist der unterschiedliche Bereich, der von SQUID-Magnetometer und XMCD-Aufbau untersucht wird. Während im SQUID die gesamte Probe mit beiden vorhandenen Elementen vermessen wird, insbesondere vor allem die Bulk-Eigenschaften bestimmt werden, wird mittels der XMCD-Methode nur elementselektiv die Cr-Atome, vor allem die an der Oberfläche, untersucht. Allerdings wird für die weiteren Untersuchungen zwischen magnetischen Momenten und Magnetisierung immer der Vergleich zwischen XMCD-Hystereskurven und XMCD-extrahierten Momenten gezogen. Dies garantiert, dass keine Fehleinschätzungen aufgrund unterschiedlicher Untersuchungsbereiche gezogen werden.

Ein quantitativer Vergleich zwischen SQUID und XMCD-extrahierten Magnetometriedaten kann leider nicht stattfinden, da sich die Dicke der CrO_2 -Schicht verglichen mit dem TiO_2 -Substrat nicht feststellen lässt.

Das T_Z -Moment wurde ebenfalls wieder mit der winkelabhängigen Summenregel von Stöhr und König [16] aus den Daten gewonnen und die Temperaturabhängigkeit verglichen mit dem Spin-Moment geprüft.

In einer Arbeit von van der Laan wird der T_Z -Term als Ergebnis einer Tensorgleichung von Spin und quadrupolarer Ladungsverteilung beschrieben [9]:

$$T_Z \approx -\frac{2}{7}Q \cdot \hat{S} \quad (4.12)$$

Hierbei ist \hat{S} der Einheitsvektor entlang der Spinrichtung und Q das Quadrupolmoment der Ladungsverteilung. In einem reinen Spinsystem folgt der Erwartungswert von \hat{S} der normierten Magnetisierung $\langle \hat{S} \rangle = M(T)/M(0) \propto S(T)$ [77]. Daher sollte das Verhältnis von T_Z /Spin entlang einer Hauptachse für alle Temperaturen konstant sein. Davon kann man sich in der nächsten Auftragsung überzeugen.

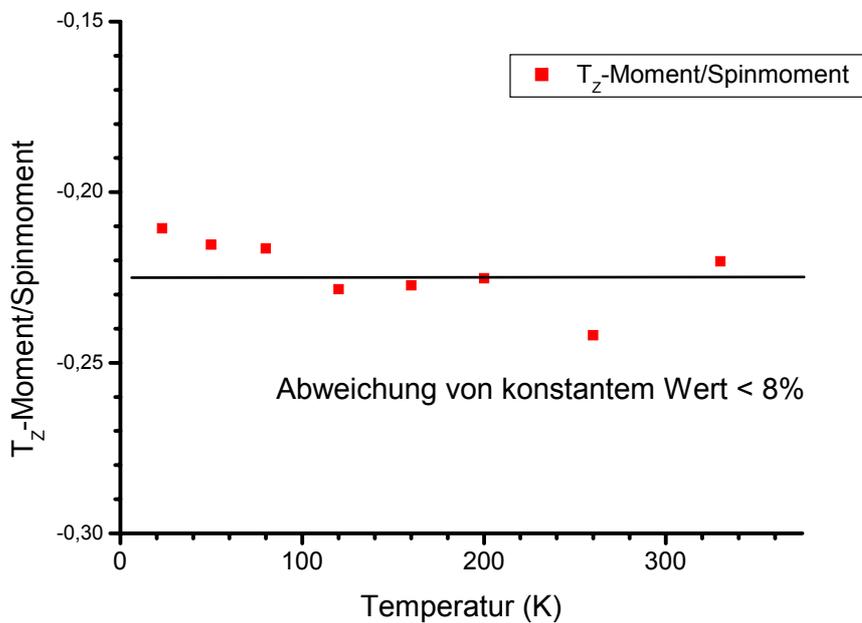


Abbildung 46: Abhängigkeit des T_Z -Terms pro Gesamtspin von der Temperatur.

4.8 Erzeugung von Bahnmomenten nach dem Brunomodell

Auch das Bahnmoment wird, ähnlich wie das von Gerrit van der Laan für das T_Z -Moment beschrieben wird, durch das Spinnmoment erzeugt. Diesem Modell von P. Bruno folgend ergibt sich: $\bar{L} = \underline{O}\bar{S}$ [71,9]. Hierbei steht \underline{O} für eine Bahnsuszeptibilität, deren Temperaturabhängigkeit mit dem Vergleich der einzelnen Bahnmomente verglichen zum Spin-Moment geprüft werden kann. In Abbildung 47 ist gezeigt, dass auch das Bahnmoment/Spinnmoment eine konstante Größe darstellt, womit der Beweis für die Gültigkeit des Modells angetreten wurde und auch gezeigt wurde, dass diese Bahnsuszeptibilität keine Abhängigkeit von der Temperatur zeigt. Für alle vier Teilbahnmomente⁶³ ergibt sich ein konstantes Verhältnis.

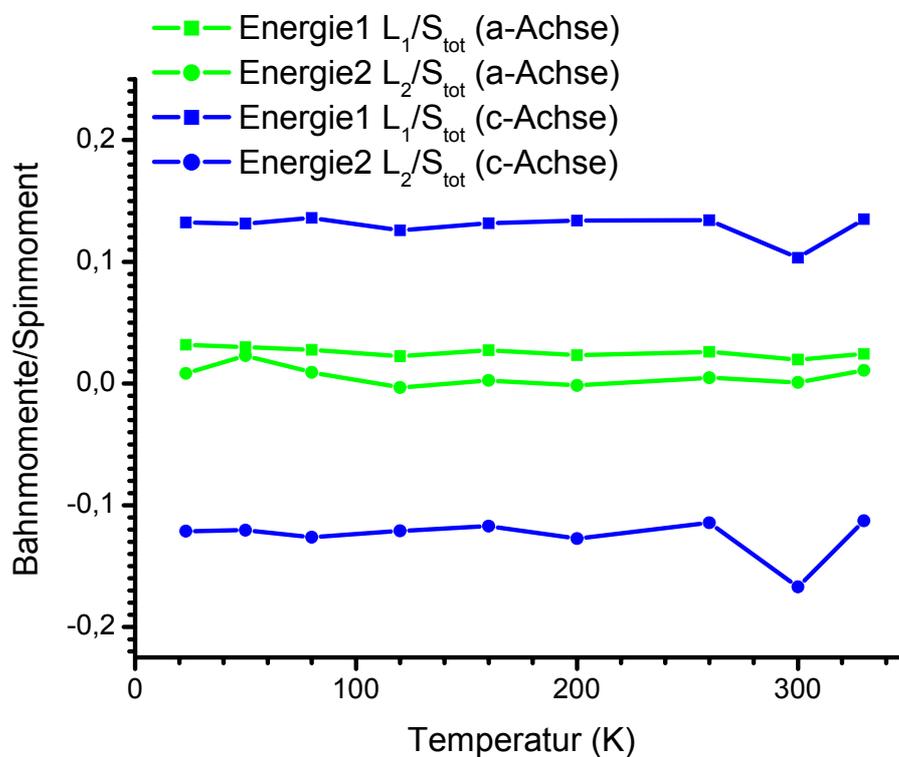


Abbildung 47: Verhältnis der Bahnmomente zum Gesamtspinmoment in Abhängigkeit der Temperatur.

⁶³ Es handelt sich um jeweils zwei Momente, wie weiter oben bereits beschrieben, für den schmalen und den breiten Bereich der Bandstruktur, und das für jeweils zwei Achsen getrennt voneinander.

4.9 Überprüfung des van der Laan Modells der MAE

In einem letzten Auswerteschritt soll nun noch die extrahierte MAE und ihre Temperaturabhängigkeit untersucht werden. Hierbei soll nochmals eine Überprüfung des bereits weiter oben beschriebenen Modells von van der Laan stattfinden [9]. Grund hierfür ist nun die Möglichkeit, ohne die Verwendung von Werten, die nicht im Rahmen dieser Arbeit bestimmt wurden, wie zum Beispiel die Austauschspaltung und die Spin-Bahn-Kopplungsenergie, die Temperaturabhängigkeiten beider Seiten folgender Formel zu untersuchen.

$$\delta E \approx -\frac{1}{4}\xi \hat{S} \cdot [\langle L^\downarrow \rangle - \langle L^\uparrow \rangle] + \frac{\xi^2}{\Delta E_{ex}} \left[\frac{21}{2} \hat{S} \cdot \langle T \rangle \right] \quad (4.13)$$

Bestimmen wir zunächst einmal die erwartete Temperaturabhängigkeit, bzw. die erwartete Abhängigkeit der MAE vom Spinnmoment. Da bereits weiter oben diskutiert wurde, dass sowohl $T_z \propto S$ und auch $L \propto S$, so folgt eine Abhängigkeit der MAE in einer quadratischen Potenz von S: $\delta E \propto S^2$. Dies ist nicht im Widerspruch zu der berühmten Arbeit von Callen und Callen [78], die eine Abhängigkeit der MAE mit einer $1*(1+1)/2$ Potenz von der Magnetisierung bestimmen, was einer quadratischen Abhängigkeit widerspricht. Man sollte aber an dieser Stelle beachten, dass die Arbeit von Callen und Callen sich mit ferromagnetischen Isolatoren beschäftigt und in der Originalarbeit haben sie sich auf Materialien mit lokalisiertem Spin beschränkt. Dies schließt eine Gültigkeit ihres Gesetzes für die meisten Bahnmagnete der 3d-Metalle aus. Und auch in dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass eine Beschreibung mit Bändern sehr gut die gemessenen Daten reproduzieren konnte.

Die MAE wurde wieder aus *in situ* gemessenen Hysteresekurven bestimmt, indem das Integral $\int M \cdot dH$ gemessen wurde. Einige dieser Kurven sind in Abbildung 48 gezeigt⁶⁴.

⁶⁴ Aufgrund der besseren Übersichtlichkeit wurde auf eine Darstellung aller Daten verzichtet

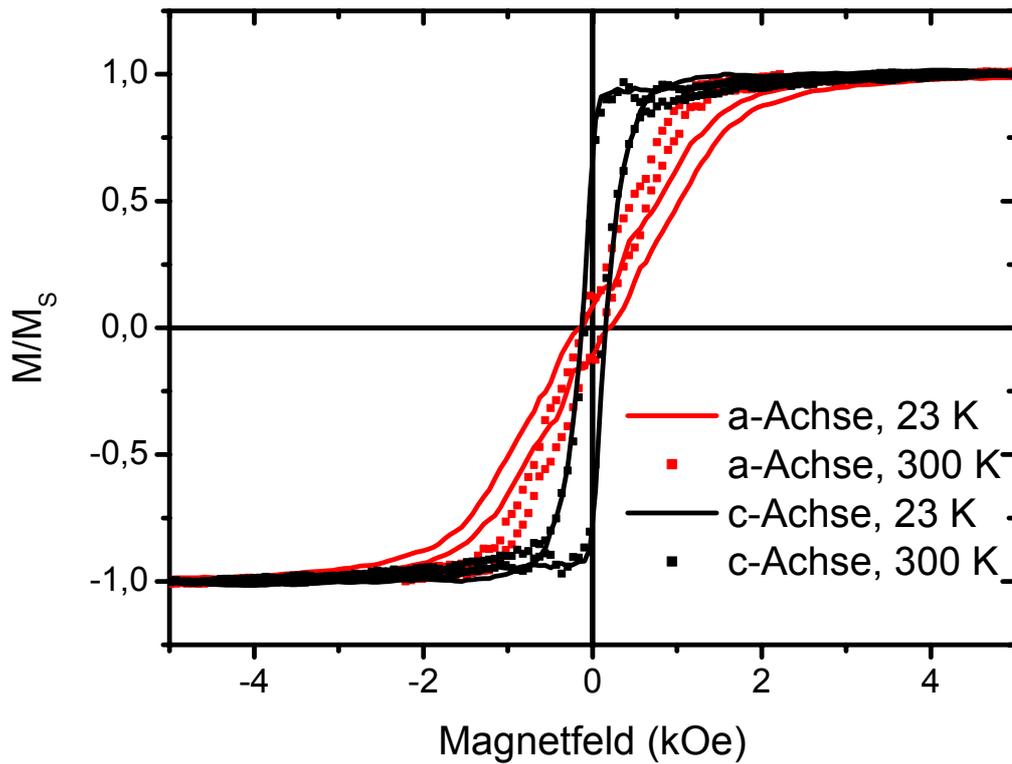


Abbildung 48: Magnetisierungsverläufe von CrO₂.

Mit der so gewonnenen MAE wird nun das Verhältnis MAE/Spin bestimmt, das in Abbildung 49 aufgezeigt ist.

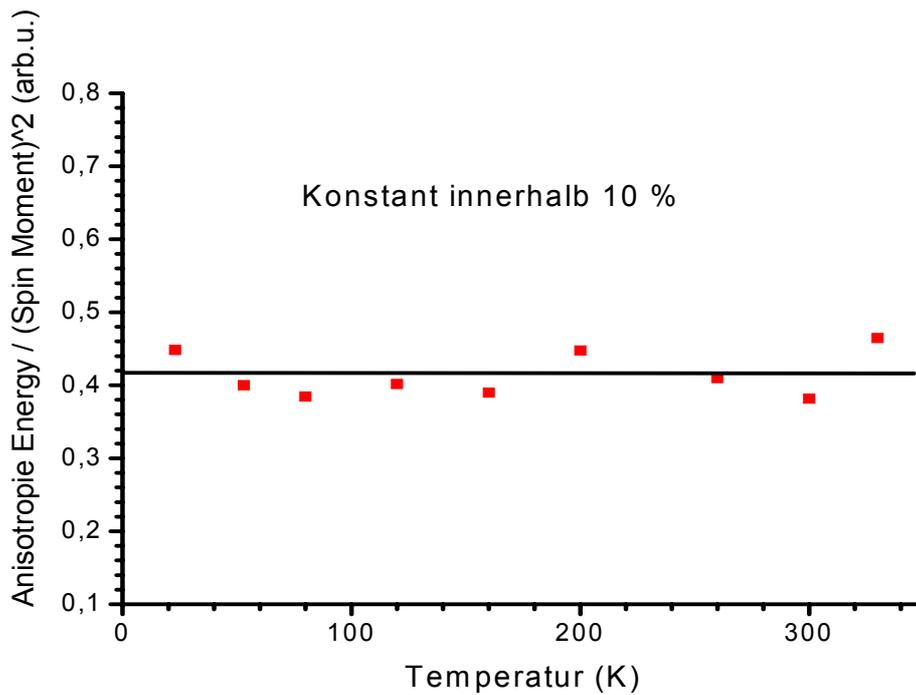


Abbildung 49: Verlauf der Anisotropieenergie in Abhängigkeit der Temperatur

Auch hier konnte nun also gezeigt werden, dass die van der Laan Formel für die MAE deren Verlauf in guter Qualität bestimmen kann. Somit wurde in dieser Arbeit der Beweis erbracht, dass man die MAE der 3d-Übergangsmetalle sehr gut mit der hier aufgezeigte Formel beschreiben kann, sowie dass nicht nur das magnetische Bahnmoment, sondern auch der magnetische Dipolterm einen deutlich Einfluss auf das Verhalten magnetischer Stoffe haben kann.

4.10 Diskussion

Zusammenfassend sollen nun noch einmal die Ergebnisse, die in den vorherigen Kapiteln aufgezeigt wurden, dargestellt und in ein Gesamtbild eingefügt werden. Wir konnten mittels einer aufwändigen Mess- und Auswertemethodik zunächst einmal CrO₂-XMCD Spektren aufnehmen, die eine dramatische Winkelvariation beim Wechsel von a-Achsen-Anteilen nach c-Achsen-Anteilen durchlaufen. Die wichtigsten Strukturen der Spektren konnten dann verschiedenen Bereichen der Bandstruktur zugeordnet werden. Hiermit war es möglich, nicht nur Gesamtmomente zu bestimmen, sondern zusätzlich zwei weitere Sätze von Momenten von zwei deutlich unterscheidbaren Bereichen der Bandstruktur. Es wurden im weiteren sowohl die Winkel- wie auch die Temperaturabhängigkeit aller magnetischen Momente und der MAE von CrO₂ bestimmt. Im Falle der Winkelabhängigkeit wurde auch ein Vergleich der extrahierten Bahnmomente und spektralen Informationen der Cr L_{2,3}-Kanten mit der Sauerstoff K-Kante vorgenommen.

Betrachten wir zunächst die Winkelabhängigkeit der einzelnen Momente:

- Das Bahnmoment

Mit einer Summenregelauswertung konnte das Bahnmoment an den Cr L_{2,3}-Kanten bestimmt und eine Änderung von ca. 0.08 μ_B zwischen a-Achsen- und c-Achsen-Projektion gezeigt werden.

Mit Hilfe der Momentenanalyse konnte dann das Winkelverhalten zweier weiterer Teilbahnmomente gewonnen werden, die einem energetisch schmalen und einem energetisch breiten Bereich der Bandstruktur zugeordnet werden konnten. Diese zeigen gleiches Verhalten unter Winkeländerung (beide sind maximal in der a-Richtung), aber haben unterschiedliches Vorzeichen. Gleichzeitig konnte an den Sauerstoff K-Kanten XMCD-Spektren nachgewiesen werden, dass zwei nahezu identisch breite Strukturen mit nahezu identischem Abstand ein Verhalten zeigen, auf das man das der beiden Bahnmomente abbilden kann.

- Das Spinmoment und der T_Z-Term

Im Falle des CrO₂ ist nicht nur das Bahnmoment, sondern auch die Summe aus Spin-Moment und T_Z-Term deutlich anisotrop. Die Summe der beiden konnte, aufgrund des spektralen Überlappens zwischen L₂- und L₃-Kantenanteilen, quantitativ mit Hilfe der Momentenanalyse gewonnen werden. Allerdings zeigen Abschätzungen mit einer herkömmlichen Summenregelauswertung identisches Verhalten, wenn auch mit einem reduzierten Moment.

- Die magnetokristalline Anisotropieenergie

Es konnte, mittels *in situ* gemessenen, elementspezifischen Hysteresekurven gezeigt werden, dass es eine deutliche magnetisch leichte Richtung in der c-Richtung gibt. Mittels des van der Laan-Modells konnte diese auch quantitativ in guter Übereinstimmung mit den aus den XMCD-Spektren extrahierten Daten für Spin-, Bahn- und T_Z-Moment bestimmt werden.

In der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der einzelnen Momente ergab sich, dass Spin-, Bahn- und T_Z-Moment ein identisches Temperaturverhalten zeigen, wohingegen die MAE sich quadratisch mit dem Spinmoment verändert. Dieses Verhalten für Bahn- und T_Z-Moment wurde von P. Bruno und G. van der Laan mit Hilfe eines Bandmodells so vorhergesagt. Gemäß dem van der Laan Modell für die MAE ergibt sich auch in der Temperaturabhängigkeit eine hervorragende Übereinstimmung mit dem Experiment. Im

Gegensatz dazu kann zum Beispiel das Modell von Callen und Callen nicht die quadratische Abhängigkeit vom Spin und damit von der Gesamtmagnetisierung erklären. In ihrer Arbeit geben sie eine Abhängigkeit der MAE von der Magnetisierung mit einer Potenz von $l \cdot (l+1)/2$ mit ganzzahligem l an. Somit kann dieses Modell, das auf lokalisierte Spins beruht, das gemessene Ergebnis nicht erklären.

Zusammenfassend ergibt sich Folgendes:

Für die XMCD-Spektren konnte durch die gemeinsame Verwendung von Bandstrukturrechnungen und der Momentenanalyse ein Bild entwickelt werden, in dem nicht nur Gesamtmomente, sondern auch schon Spektrenformen verstanden werden konnten. Die so gewonnenen Bahnmomente und das vergleichbare Verhalten der XMCD-Spektren an den Sauerstoff K-Kanten sowie die hervorragende Übereinstimmung der MAE aus den Hysteresekurven und der van der Laan-Formel können als Beweise angesehen werden, dass für die Betrachtung des oxidischen Systems CrO_2 unbedingt ein Bandstrukturbild benutzt werden muss. Das Verwenden eines lokalisierten, ionischen Bildes führt, wie man im Bereich der Temperaturabhängigkeit der MAE sehen konnte, zu falschen Ergebnissen, wohingegen auch hier das Bandstrukturbild richtige Ergebnisse liefert.

5 Aufbau einer neuen Messapparatur mit neuem Magnetsystem

5.1 Vorplanungsphase

Ein weiterer wichtiger Teil der Arbeit befasste sich mit dem Neubau einer XMCD Messapparatur, der aus den folgenden Gründen wichtig wurde:

1. Der im Rahmen dieser Arbeit benutzte Magnet konnte zwar nominell ein externes Feld bis zu 30 kOe erreichen, allerdings war dies aus Zeitgründen im Rahmen einer XMCD Messung nicht möglich, sondern nur für Hysteresemessungen brauchbar⁶⁵.

Ziel für die neue Apparatur waren Felder bis zu 2T, die auch in sehr kurzen Zeiten invertiert werden konnten. Dadurch sollten z.B. hartmagnetische Systeme mit hoher Genauigkeit untersucht werden können.

2. Die vorherige Apparatur musste, in ihrer Eigenschaft als Badkryostat für den Spulenkörper, ca. alle 4-6 Stunden mit flüssigem Helium und alle 24 Stunden mit flüssigem Stickstoff befüllt werden. Diese Nachfüllzeiten reduzieren die effektive Messzeit am Synchrotron merklich. Zusätzlich müssen weiterhin die Mess- und Nachfüllzeiten mit den Synchrotron-Injektionsintervallen synchronisiert werden, was zu zusätzlichen Zeitverlusten führte.

Ziel für die neue Apparatur war es, eine deutlich längere Standzeit oder ein „closed-cycle“ System anzuschaffen, so dass dieses Problem umgangen werden konnte.

Weiters sollten natürlich in einem Neubau folgende Bedingungen erfüllt werden, die hier nur aufgezählt werden sollen:

- Ultra-Hoch-Vakuum (UHV)
- Transportable Apparatur (Messzeiten bei Synchrotrons)
- (einfacher) Probentransfer mit kurzen Transferzeiten
- Probenhalter kompatibel zu Omicron-Probensystem⁶⁶
- Möglichkeit, unter UHV-Bedingungen Proben aus einem anderen abgeschlossenen UHV-System einschleusen zu können.
- einfach zu handhabende und mehrachsige Probenrotation
- großer variabler Temperaturbereich verfügbar (5-350 K)
- verschiedene Präparationsmöglichkeiten (spalten, feilen, sputtern)
- Möglichkeit der Probencharakterisierung (z.B. LEED, Augerspektroskopie)
- erweiterbar auf eigene *in situ* Probenherstellung (Verdampfer)
- verschiedene Messmethoden (TEY, FY, Reflexion)
- Rauschen für die Messung des TEY im Bereich $< 5\text{fA}$
- Messung eines magnetfeldkompensierten I_0 -Stromes
- Schnelles Erreichen der UHV-Bedingungen mit kurzen Ausheiz-Zeiten

Ziel war es also, alle diese Punkte, die sich mitunter auch widersprechen derart zu konzeptionieren, dass alle Bereiche mit einem Neuaufbau vereint werden können.

In Abbildung 50 kann man sich ein Bild der Anlage machen.

⁶⁵ Der Grund hierfür liegt in den langen Umpolzeiten begründet. Diese betragen von +5 kOe nach -5 kOe ca. 6 Sekunden, aber von +30 kOe nach -30kOe ca. 2 Minuten. Dies bedingt, aufgrund der Umpolung des Feldes an jedem Einzelpunkt, eine sehr lange Messdauer für ein Einzelspektrum, wodurch man sich leider experimentelle Schwierigkeiten mit Langzeitdriftproblemen einhandelt.

⁶⁶ Dies ergab sich, weil in unserer Gruppe bereits eine Oberflächenanalytikapparatur von Omicron vorhanden war.

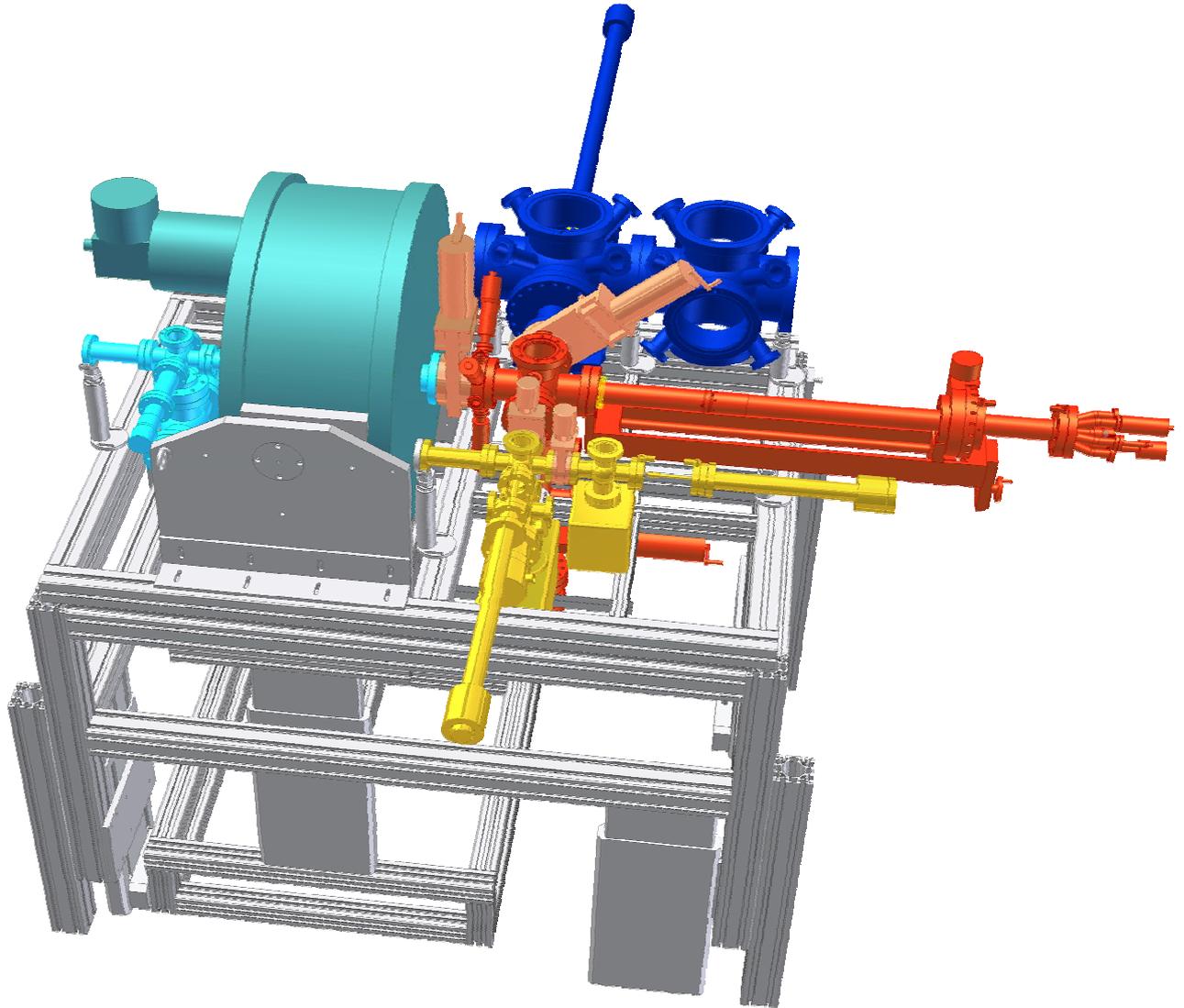


Abbildung 50: CAD-Zeichnung der XMCD-Apparatur. Man kann (von links nach rechts) in hellblau eine abtrennbar gehaltene Einheit zur Messung des I_0 -Signales erkennen, dann den Magneten mit seiner eigenen Tischeinheit (zur Reduktion der Schwingungsübertragung), die Schleuseneinheit mit Probenmagazin (gelb), den Kryomanipulator (rot) sowie die Präparationseinheit mit Transfermöglichkeit (blau)

Die einzelnen Bereiche der Apparatur werden in den nächsten Kapiteln besprochen.

5.2 Das Magnetsystem

Als erstes und wichtigstes Bauteil wurde in einem Großgeräteantrag ein neues Magnetsystem beschafft. Es handelt sich hierbei um ein „Cryogen-Free Magnet System“ der Firma CRYOGENICS. Dieses System besitzt einen eigenen Kühlkreislauf, mit dessen Hilfe der supraleitende Magnet ohne Zufügen von kryogenen Flüssigkeiten betrieben wird. Nach der Inbetriebnahme des Kühlkompressors und einer ca. 10-stündigen Einkühlphase ab Raumtemperatur ist der Magnet auf einer Temperatur von ca. 2 K und einsatzbereit. Die Kühlung erfolgt hierbei über einen zweistufigen Kreisprozess, in dem Heliumgas bei einem Druck von 16.5 bis 21 bar als Kühlmittel fungiert.

Dies löste für uns das oben genannte zweite Hauptproblem bereits vollständig, da nun keine Nachfüllzeiten mehr im Rahmen der Messzeit verloren gehen und weiters keine Konflikte mehr zwischen Spektrendauer und Füllstandszeiten, wie das vorher immer wieder der Fall war, auftreten können. Ich werde weiter unten, wenn wir auch die Umpolzeiten der beiden Magnetsysteme betrachtet haben, auf den Zeitgewinn durch das neue Magnetsystem eingehen.

Der zweite wichtige Punkt, der im Rahmen der Beschaffung des neuen Magneten berücksichtigt werden musste, ist das schnelle Umpolen hoher Felder. Aufgrund der deutlich geringeren Induktivität, die das neue Magnetsystem besitzt (ca. 1 H verglichen mit 13 H des alten Systems) ist die gespeicherte Feldenergie deutlich geringer. Dies war ein ausdrücklicher Konzeptionswunsch für die neue Anlage, und es wurde von CRYOGENICS ein System konzipiert, das innerhalb von ca. 6 Sekunden von +20 kOe auf -20 kOe umpolen kann. Dies ist vergleichbar mit dem Zeitbedarf, der vorher für eine Messung von 5 kOe notwendig war.

Insgesamt ergibt sich im Vergleich zum Vorgängersystem bei einer typischen Messzeit von 14 Tagen ein effektiver Messzeitgewinn von ca. 5 Tagen Messzeit bezogen auf die vorherige Messapparatur. Dies bedeutet einen deutlich höheren Informationsgewinn pro Messzeit und ermöglicht es, auch bei Messungen der angesprochenen Hartmagnete und den damit verbundenen hohen Feldern, schneller als mit der vorherigen Apparatur Daten aufzunehmen. Die Hauptanteile der Messzeiterparnis sind hierbei folgende:

1. Durch die Trennung des Isoliervakuums des Magneten von den UHV-Bedingungen der Messkammer konnte diese deutlich kleiner und kompakter gebaut werden. Auch kann an dieser ein Ausheizvorgang mit höheren Temperaturen⁶⁷ durchgeführt werden, was zusammen das erste Ausheizen nach dem Aufbau am Synchrotron von ca. 60 Stunden auf 24 Stunden reduziert.
2. Das neue System wird (fast) ohne jede Aufbauarbeit direkt an der Synchrotron-Beamline angeschlossen. Im vorherigen Fall mussten aufwändige Aufbauarbeiten erledigt werden, die ca. einen Tag dauerten.
3. Der Wegfall der Nachfüllzeiten führt zu einer Zeitersparnis von ca. 2-3 Stunden pro Tag und reduziert die nötige Koordination von drei Langzeit-Parametern auf zwei⁶⁸.
4. Der Transfer von Proben in das UHV-System wird deutlich effizienter durchgeführt und kann bereits im Voraus geplant werden. Dies erbringt ca. 12-24 Stunden pro Strahlzeit.

⁶⁷ Man erhitzt hierbei das Wasser, das sich an den Kammerwänden abgesetzt hat und in einem dynamischen Gleichgewicht zwischen Kammerwand und Vakuum steht, das thermische Gleichgewicht verschiebt sich und es gelangen mehr Wassermoleküle ins Vakuum. Dort können sie dann vom Pumpsystem entfernt werden. Lässt man das System später wieder abkühlen, hat man einen Druck erreicht, auf den man sonst mehrere Wochen hätte pumpen müssen.

⁶⁸ Vorher waren es Injektionszeiten des Synchrotrons, Heliumstandzeit und Spektrendauer.

5.3 Der Manipulator und die möglichen Messmethoden

Für das neue System war es auch nötig, einen neuen Manipulator zu konzipieren und in den Werkstätten des Max-Planck-Institutes bauen zu lassen. Ein kommerzieller Manipulator, wie er von einigen UHV-Firmen angeboten wird, kam aufgrund der benötigten Eigenschaften nicht in Frage.

Zunächst sei hier einmal ein Bild des vorderen Teiles des Manipulators gezeigt.

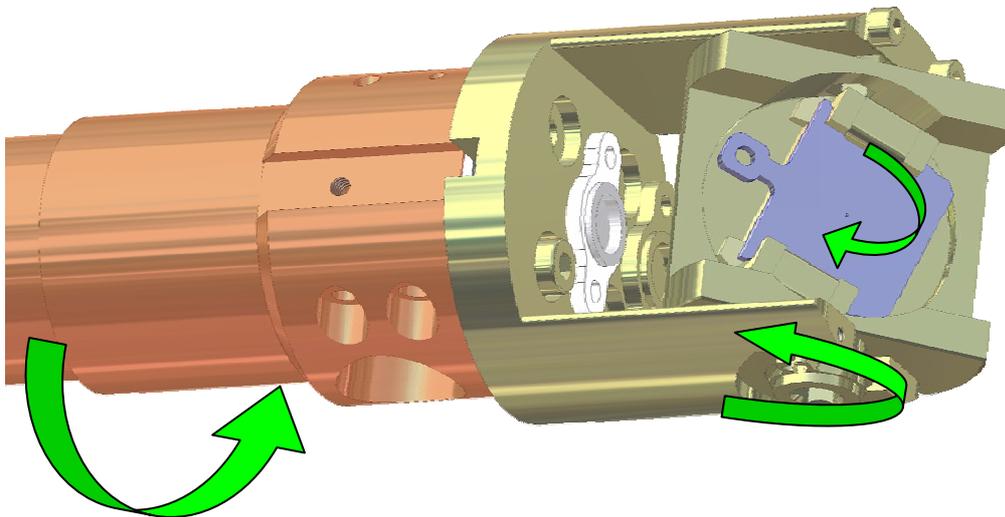


Abbildung 51: Abbildung des Manipulatorkopfes. Die drei Rotationsmöglichkeiten der blau eingezeichneten Probenplatte sind mit dargestellt.

Der Kopf des Manipulators muss, in der schon im Abschnitt 3.2 beschriebenen Genauigkeit, gegen die Gehäusemasse elektrisch isoliert sein, da wir mit der Messmethodik des TEY vorgehen wollen. Dies konnte durch den Einbau einer dünnen Saphirscheibe sowie die Benutzung von Keramik-Isolierscheiben zwischen dem Wärmetauscher, in Abbildung 51 leicht rötlich eingefärbt, und der Probenhalterung, grau gehalten, erreicht werden.

Weiter sollte dieser kompatibel zum Omicron-Probenhaltersystem, blau eingezeichnet, gebaut werden. Hierfür war es nötig, einen neuen Transfermechanismus für diese Halterplatten zu bauen, der hauptsächlich von Herrn B. Ludescher entwickelt wurde.

Der Temperaturbereich, der mit dem Manipulator erreicht werden kann, liegt im Moment noch zwischen 30 und 350 K, stufenlos einstellbar. Dies wird durch Kühlen des Manipulators mittels flüssigem He, flüssigem N₂ oder Druckluft⁶⁹ und gleichzeitigem Gegenheizen mit einer kleinen 10-50W Halogenlampe erreicht. Diese Lampe ist in der größeren Öffnung am Wärmetauscher eingebaut und wird mit Hilfe eines PI-Reglers auf die benötigte Leistung reguliert.

Für besonders tiefe Temperaturen wird das System mit einem zusätzlichen Kryo-Schild betrieben, um die Erwärmung durch Strahlung der umliegenden Kammerwände zu minimieren. Dies ist in Abbildung 52 kurz dargestellt.

Leider konnte der gewünschte Temperaturbereich zwischen 5 bis 30 K bisher nicht ganz erreicht werden. Hierbei gibt es bereits erste Untersuchungen und Verbesserungsvorschläge⁷⁰, die im Moment in die Tat umgesetzt werden, aber deren Abschluss noch aussteht.

⁶⁹ Je nach Temperaturbereich

⁷⁰ Ein sehr wichtiger Punkt ist die noch nicht optimal gelöste Ankopplung des Kryo-Schildes und des Manipulatorkopfes an die Wärmetauscher. Dies bedingt eine zu hohe Temperatur des Kryo-Schildes und damit eine zu hohe Strahlungsbelastung auf dem Manipulatorkopf.

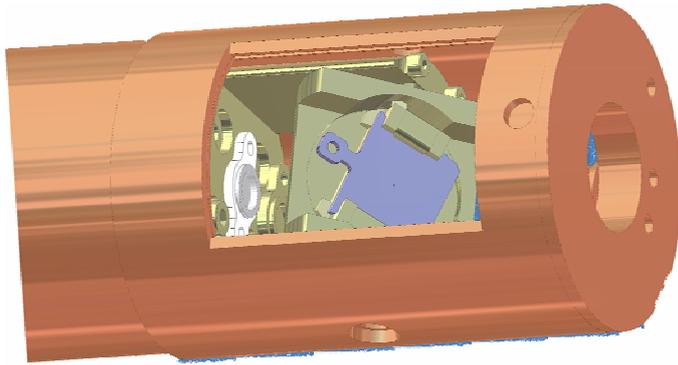


Abbildung 52: Abbildung des Manipulatorkopfes zusammen mit seinem Kryo-Schild. Dieses ist drehbar, so dass man die dargestellte Öffnung schließen kann.

Mit dieser Anlage stehen uns nun deutlich mehr Messmethoden zur Verfügung als vorher. Während wir, wie bereits kurz beschrieben, zum einen den Elektronenverluststrom messen können⁷¹, haben wir nun auch die Möglichkeit Transmissionsmessungen, Reflexionsmessungen (allerdings nur unter einem festen Winkel von 15°) und Fluoreszenzmessungen (FY) durchzuführen. Um dies zu ermöglichen wurden in verschiedenen Positionen Vorraussetzungen geschaffen, GaPh-Dioden der Firma Hamamatsu einzubauen. Mit diesen Dioden wurde in anderen Apparaturen unserer Gruppe sehr gute Erfahrungen als effiziente Sensoren im weichen Röntgenbereich gemacht.

Somit ist an dieser neuen Messapparatur zumindest prinzipiell die Möglichkeit gegeben, die Messungen von dem oberflächennahen Bereich der TEY-Messung⁷² auf den gesamten Festkörper mithilfe der Transmissionmessung⁷³ bzw. der deutlich tiefsensitiveren Messung des FY zu erweitern. Mit der Reflexionsdiode steht weiterhin die Möglichkeit offen, Magnetisierungsprofile von vergrabenen Schichten quantitativ zu untersuchen [32,31].

Die Rotationsmöglichkeiten des Manipulatorkopfes sind in Abbildung 51 gezeigt. Es ist sowohl möglich, den gesamten Manipulator zu drehen, was eine Messung von Lineardichroismus sehr einfach macht. Hierfür wird, in normaler Absorptionsmessung, der Unterschied zwischen unterschiedlichen Richtungen von Hauptachsen für die Absorption von linear polarisiertem Licht bestimmt. Dies kann, wie das Beispiel von Stagaescu et al, das in dieser Arbeit beschrieben wurde, zeigt, benutzt werden, um Aussagen über die an der Absorption beteiligten Orbitale zu gewinnen.

Für winkelabhängige Messungen im XMCD-Modus mit zirkular polarisiertem Licht kann dann eine Drehung in der Oberflächennormalen der Probe erfolgen⁷⁴. Zusätzlich zu dieser kann eine Änderung des Einfallswinkels zwischen 0 und 90° erfolgen. Diese beiden Winkel lassen sich unabhängig voneinander mit einem an der Apparatur angebrachten Schraubendreher für alle Winkel einstellen. Dies stellt im Falle des Azimutalwinkels im Vergleich zur vorherigen Apparatur auch eine dramatische Verbesserung dar, da man im früheren Aufbau nur eine sehr unkonventionelle Möglichkeit der Winkelvariation hatte⁷⁵.

⁷¹ Das war bereits vorher in der „alten“ Messapparatur möglich.

⁷² Dies beinhaltet selbstverständlich auch noch die Möglichkeit der Hysteresmessung.

⁷³ Transmissionsmessungen sind im weichen Röntgenbereich aufgrund der sehr hohen Absorptionskoeffizienten prinzipiell möglich, aber nur für sehr dünne Proben.

⁷⁴ Eine Drehung der gesamten Manipulatorachse würde, wenn zirkulares Licht benutzt wird, keine Änderung der Geometrie bewirken (Rotationssymmetrie).

⁷⁵ Genauer gesagt, man hat mit einer Transferstange so lange an einer locker befestigten Probe herumgestoßen, bis sich ein mehr oder minder zufälliger neuer Winkel eingestellt hat.

5.4 Transfer, Präparationsmöglichkeiten, UHV-System und Aufbau

Der Transfer von Proben in die UHV-Kammer und den Manipulator sollte, entgegen dem früheren Vorgehen, nicht durch die vorgesehene Präparationskammer erfolgen. Der Grund hierfür liegt in der Optimierung des Vakuumsystems. Es wird beim Einschleusen einer neuen Probe, die vorher unter normalen Bedingungen außerhalb der UHV-Kammer war, immer eine nicht verschwindende Menge von Wasser, das sich auf den Transferstangen und der Probe befindet, in das UHV-System mitgebracht. Dieses lässt sich nur dann verhindern, wenn man die „Load-Lock-Schleuse“ in einen genügend guten Druckbereich bringt. Dies würde aber, genau wie das erste Ausheizen der Gesamtapparatur, einen bis mehrere Tage dauern und ist daher nicht praktikabel.

Das Vermeiden des Durchgangs durch die Präparationskammer hat nun den Vorteil, dass in dieser ein permanent sehr guter Druck⁷⁶ vorherrscht. Dieser gute Druck ist nötig, um die notwendigen Bedingungen für eine, für eine weitere Ausbauphase geplante, *in situ* Probenherstellung zu erreichen.

Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Möglichkeit, Proben in einem Magazin zwischenzulagern und unter UHV-Bedingungen zu halten. Dadurch kann man eine deutliche Zeitersparnis erreichen, da man in der Zeit, in der eine erste Probe untersucht wird, bereits mehrere weitere Proben in das System einschleusen kann. Somit entfallen Wartezeiten im Vergleich zur vorherigen Apparatur, in der erst die gemessene Probe ausgeschleust werden musste, bevor man die neue anpumpen und einschleusen konnte⁷⁷.

Allerdings wurde auch die Möglichkeit geschaffen, sehr schnell Proben wechseln zu können. Durch die geeignete Kombination einer Ionengeretterpumpe, einer Turbomolekularpumpe und einer Kältefalle kann man eine Probe innerhalb von 10-15 Minuten in UHV-Bedingungen einschleusen⁷⁸.

Es wurde für die Kammer ein Magazin entworfen, in dem sich bis zu sieben Proben gleichzeitig aufbewahren lassen. Dieses Magazin lässt sich auch unter UHV-Bedingungen von der Kammer abschrauben und an andere Kammern anbauen, womit die Möglichkeit gegeben ist, Proben *in situ* in weitere experimentelle Einrichtungen zu übergeben. Die Pumpleistung für dieses Teilstück wird von einer batteriebetriebenen Ionengeretterpumpe geleistet, die eine Standzeit von bis zu 30 Stunden hat⁷⁹. Somit ist es auch möglich, Proben bereits vor der Strahlzeit zu charakterisieren und *in situ* an den Messplatz zu bringen.

Ein weiterer Punkt, der bei der Neugestaltung eine wichtige Rolle gespielt hat, war die verbesserte Möglichkeit der Probenpräparation. Hier wurde die Möglichkeit geschaffen, Proben mit einem dedizierten Spaltwerkzeug zu bearbeiten, Proben zu feilen, sowie ein Argon induziertes Zerstäuben der Probenoberflächen (so genanntes Sputtern) durchzuführen. Weiterhin gibt es die Möglichkeit, Proben mit einer Elektronenstrahlheizung zu erhitzen. Zur Kontrolle der unterschiedlichen Präparationsschritte ist ein LEED/Augerspektroskopiesystem angeschafft worden, das allerdings bisher noch nicht in die neue Apparatur integriert wurde. Als weitere Anschaffungen für die fernere Zukunft sind zusätzlich eine Verdampfereinheiten sowie eine dazugehörige Schwingquarzwage geplant.

Die beiden Tische, auf denen die komplette Apparatur fahrbar gelagert ist, ist die Umsetzung einer eigenen Planung durch die Firma Rose&Krieger in einem Aluminium Profilsystem.

⁷⁶ In der Regel ist der Druck dort $< 2.5 \cdot 10^{-10}$ mbar.

⁷⁷ Dies dauerte pro Schleus-Vorgang durchaus mehrere Stunden.

⁷⁸ Der Druck in der Messkammer ändert sich dabei nur um ca. $1 \cdot 10^{-9}$ mbar.

⁷⁹ Dies ist im Moment durch die angeschlossene Batterie limitiert, kann aber bei Bedarf sofort auf längere Standzeiten angepasst werden.

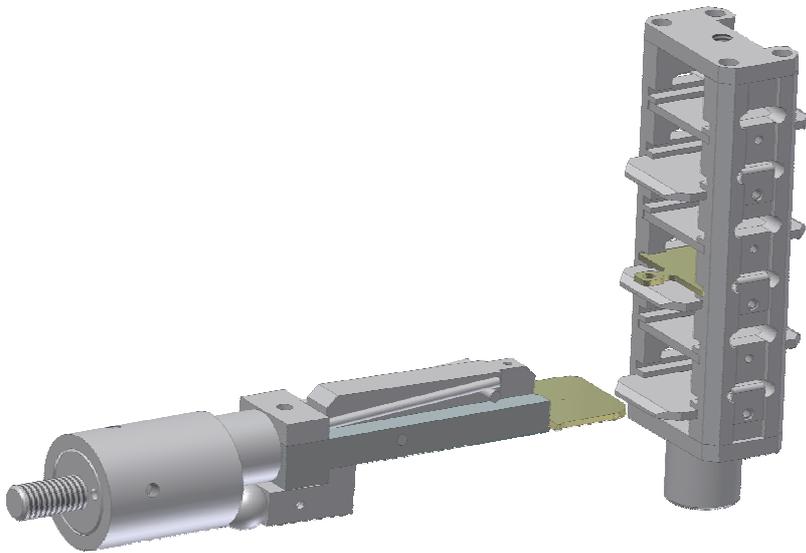


Abbildung 53: Darstellung der Transfereinrichtung sowie des Probenmagazines

Es handelt sich um zwei ineinander verbaute Einheiten, wobei auf der einen die komplette UHV-Anlage angebracht ist, auf der anderen das Magnetsystem. Diese Trennung erfolgte aufgrund der Übertragung von Schwingungen des Kühlsystems des Magneten⁸⁰ auf den Manipulator. Dies hätte eine deutliche Verschlechterung der Messsignale zur Folge. Das Tischsystem ist fahrbar und lässt sich über so genannte Hubmäntel auf unterschiedliche Höhen elektrisch einstellen. Somit ist es möglich, dieses System an unterschiedlichen Synchrotronstrahlungsquellen innerhalb kurzer Zeit einzusetzen.

⁸⁰ Aufgrund der Verbindung mit dem Kompressor, der für die Kühlung zuständig ist.

5.5 Erste Ergebnisse

Nachdem bereits die erste Messzeit mit der neuen Apparatur absolviert ist, soll nun auch, in sehr kurzer Darstellung, exemplarisch eines der Ergebnisse im Folgenden beschrieben werden. Ziel dieses Abschnittes ist nicht, auf die Physik des dargestellten Probensystems einzugehen, sondern nur im Rahmen dieses Kapitels die Fähigkeit der Apparatur zu den oben beschriebenen Messungen zu zeigen.

Es handelt sich bei den Untersuchungen um hartmagnetische Probensysteme, $\text{Sm}(\text{Co}_{\text{bal}}\text{Cu}_{0.07}\text{Fe}_{0.22}\text{Zr}_{0.04})_{7.4}$ aus der eigenen Abteilung Schütz des MPI MF Stuttgart, von D. Goll hergestellt. Die Proben hatten aufgrund unterschiedlicher Herstellungszeiten und -zyklen auch unterschiedliche Koerzitivfelder.

Es wurden die Sm $M_{4,5}$ -Kanten, die Fe $L_{2,3}$ - und die Co $L_{2,3}$ -Kanten bei einem Feld von ± 20 kOe untersucht, wobei ich hier nur auf die Messungen an den Sm $M_{4,5}$ -Kanten eingehen möchte. Auch hier wurde bei jedem Datenpunkt das Feld von positiv nach negativ gedreht, um ein gutes Signal/Rausch-Verhältnis zu erhalten.

In Abbildung 54 sind die Absorptionsspektren für die Sm $M_{4,5}$ -Kanten gezeigt, die mit dieser neuen Apparatur am Strahlplatz PM3, BESSY II aufgenommen wurden.

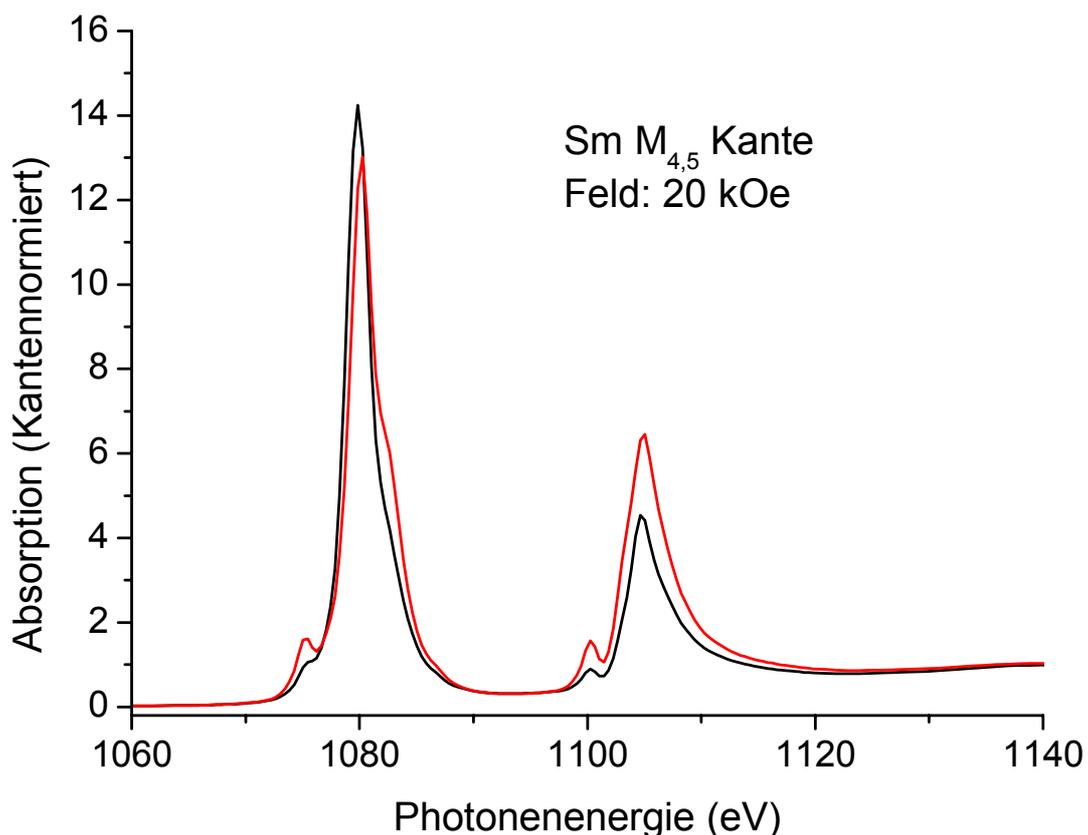


Abbildung 54: XAS-Sm $M_{4,5}$ -Kanten bei einem angelegten Magnetfeld von ± 20 kOe.

Daraus ergeben sich dann die in Abbildung 55 gezeigten XMCD-Spektren. Diese zeigen in einer hohen Qualität die Unterschiede der einzelnen Proben (mit ihren jeweiligen Koerzitivfeldstärken) in der XMCD-Spektroskopie auf.

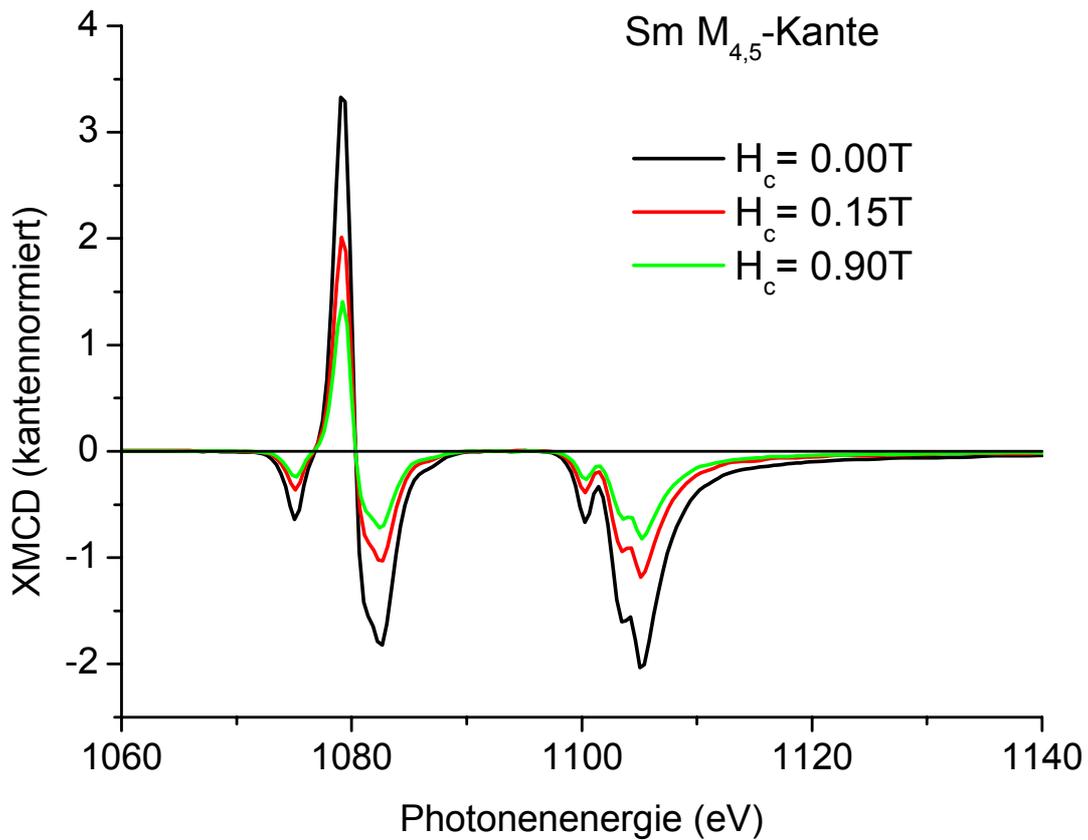


Abbildung 55: XMCD-Spektren an den Sm $M_{4,5}$ -Kanten für unterschiedliche Herstellungszyklen und daher unterschiedliche Koerzitivfelder.

Die Spektren unterscheiden sich in ihrer Qualität und dem Signal/Rausch-Verhältnis nicht von denjenigen, die mit der vorherigen Apparatur aufgenommen wurde. Auch das Grundrauschen, sowohl bei Absorption von Röntgenlicht als auch bei geschlossenem Beamshutter war mit den früher aufgenommenen Spektren vergleichbar. Somit kann man guten Gewissens feststellen, dass die neue Apparatur den ersten Praxistest bestanden hat.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die magnetischen Eigenschaften des Halbmetalls CrO_2 untersucht. CrO_2 , ein in Pulverform schon lange bekanntes und populäres Bandspeichermedium hat in den letzten Jahren erneut ein sehr starkes Interesse der Forschungsgemeinschaft erfahren. Der Grund hierfür liegt darin, dass dieses Material, aufgrund seiner theoretisch vorhergesagten und inzwischen nachgewiesenen Spinpolarisation von nahezu 100 % an der Fermikante und seiner metastabilen Eigenschaften, ein stark diskutierter Kandidat für Spintronic-Anwendungen wie den Quantencomputer ist. Die Möglichkeit der Spininjektion ist für CrO_2 gegeben und in der Zwischenzeit auch erfolgreich umgesetzt worden.

Die Untersuchungen mittels des XMCD-Effektes sowie mit Hilfe von SQUID-Messungen zielten, neben der Untersuchung von Spinmomenten und Hystereseverhalten, auf eine Erklärung für die intrinsischen Eigenschaften wie magnetokristalline Anisotropie, magnetischer Dipolterm und dem eigentlich gequenchten, aber nicht vollständig verschwundenem Bahnmoment. Die Untersuchungen fanden an den Cr $L_{2,3}$ und an der O K-Kante statt. Insbesondere für die Auswertung an den Cr $L_{2,3}$ -Kanten war es notwendig, mit einer neuartigen Auswertemethodik sämtliche aufgenommenen Daten zu analysieren, da eine herkömmliche Summenregelauswertung leider nicht durchgeführt werden konnte. Der Grund hierfür lag in der zu geringen $L_{2,3}$ -Aufspaltung des leichten 3d-Übergangsmetalls Cr. Mit Hilfe der so genannten Momentenanalyse war es nun möglich, die energetisch überlappenden Strukturen beider Kanten voneinander zu separieren, und darüber hinaus auch verschiedene Anteile der CrO_2 Bandstruktur verschiedenen spektralen Beiträgen zuzuordnen.

Die Grundidee dieser neuartigen Auswertemethode für XMCD-Spektren ist, im Gegensatz zur rein integralen Interpretation der Summenregeln, die Möglichkeit, Spektrenformen anzupassen und mit Hilfe der von G. van der Laan eingeführten Sätzen von Grundzustandmomenten zu analysieren. Dies ermöglicht auch dann Aussagen, wenn, wie im hier vorliegenden Fall, ein spektraler Überlapp der $L_{2,3}$ -Kanten vorliegt. Die Anwendbarkeit und die enorme Stärke dieser Methode wurden in dieser Arbeit nicht in vollständiger Breite und Tiefe gezeigt, allerdings wurde im Rahmen der Promotion an diversen Veröffentlichungen mitgearbeitet, die sich mit diesem Thema beschäftigen.

Die Ergebnisse an CrO_2 , die in dieser Art gewonnen werden konnten, zeigten eine sehr starke Abhängigkeit des magnetischen Bahnmomentes, der Summe von Spin und magnetischem Dipolterm sowie der magnetokristallinen Anisotropieenergie vom Winkel zwischen den rutilen a- und c-Achsen. Noch mehr als das Gesamtbahnmoment zeigen zwei, mit Hilfe der Momentenanalyse separierbare, spektrale Beiträge starke Änderungen der einzelnen Bahnmomente. Dieses unerwartete und ausgeprägte Verhalten konnte mittels eines Vergleichs mit den Sauerstoff K-Kanten XMCD-Daten bestätigt werden, was auf eine sehr starke Hybridisierung der beiden Zustände schließen lässt. Die starke Anisotropie der Sauerstoff K-Kanten XAS-Spektroskopie liefert im Vergleich zur Literatur übereinstimmende Ergebnisse.

Die Trennung der stark anisotropen Summe von Spin-Moment und T_Z -Term, die sich im XMCD-Signal weder in den Summenregeln noch in der Momentenanalyse voneinander trennen lassen, über die Summenregel für den magnetischen Dipolterm, liefert eine Größenordnung des T_Z -Terms, wie er bis zu diesem Zeitpunkt nicht vorgefunden wurde.

Ein Vergleich der magnetokristallinen Anisotropieenergie, gewonnen durch die Messung von elementspezifischen Hystereskurven mit Hilfe des XMCD-Effektes, mit dem Brunomodell,

das eine magnetisch leichte Richtung für die Achse mit dem größten Bahnmoment vorhersagt, kommt zu keinem positiven Ergebnis. Erst die von G. van der Laan aufgezeigte Erweiterung, in der auch der T_Z -Term mit aufgenommen ist, liefert für das System CrO_2 ein gutes, sogar quantitativ übereinstimmendes Ergebnis der MAE mit den gemessenen experimentellen magnetischen Momenten. Erwähnenswert in diesem Zusammenhang ist die Tatsache, dass das Bahnmoment und der magnetische Dipolterm unterschiedliche leichte Richtungen bevorzugen und beide Anteile fast gleich groß sind, wobei der magnetische Dipolterm die Überhand hat. Dies ist eine mögliche Erklärung für den Wechsel der magnetisch leichten Richtung im Falle von dünnen CrO_2 -Filmen, in denen, durch die Reduktion der Koordinationszahl und der damit verbundenen Erhöhung des Bahnmomentes, dieses labile Ungleichgewicht zugunsten des Bahnmomentes gestört wird und somit ein Wechsel der leichten Richtung auftritt.

In einem zweiten Teil der Arbeit wurde nach der Winkelabhängigkeit nun auch eine Temperaturabhängigkeit untersucht. Ziel dieses Abschnittes war es, Aussagen über die Entstehung von Bahnmomenten, Dipolterm und MAE in Abhängigkeit des vorliegenden Spinmomentes zu gewinnen und diese mit den vorhandenen theoretischen Modellen zu vergleichen.

Das gemessene Spinmoment wurde zunächst mit SQUID-Daten verglichen. Diese zeigten eine qualitative Übereinstimmung, aber der exakte Verlauf konnte nicht reproduziert werden. Dies wurde auf zwei Gründe zurückgeführt, nämlich dass der XMCD-Effekt verglichen mit den SQUID-Messungen elementspezifisch zum einen und oberflächensensitiv zum anderen ist.

Die extrahierten Bahnmomente zeigten ebenso wie der magnetische Dipolterm ein identisches Temperaturverhalten wie das Spinmoment. Dies ist ein deutlicher Beweis, dass beide Momente, Dipolterm und Bahnmoment, in einem solchen System nur durch eine Kopplung mit dem Spinmoment entstehen und durch dieses verursacht sind.

Im Weiteren konnte auch eine quadratische Abhängigkeit der MAE vom gemessenen Spinmoment nachgewiesen werden. Dieses von G. van der Laan und in Vorarbeiten von P. Bruno in ihren Modellen vorhergesagte Verhalten konnte erstmalig in dieser Arbeit verifiziert werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass in dieser Arbeit das ungewöhnliche magnetische Verhalten, insbesondere die Winkelabhängigkeit der magnetischen Momente, durch die Kombination von XAS- und XMCD-Spektroskopie, zusammen mit der Verwendung der Momentenanalyse, sowie der Untersuchung durch elementspezifische Hystereskurven ein geschlossenes Bild des Probensystems CrO_2 aufgezeigt werden konnte. Es wurde erstmalig der magnetische Dipolterm als Ursache für eine magnetokristalline Anisotropie identifiziert. Somit konnte das Modell von Gerrit van der Laan bestätigt werden, was durch temperaturabhängige Messungen noch verifiziert wurde, sowie seine Gültigkeit auf einen weiten Temperaturbereich erweitert wurde. Es konnte eine starke Cr – O Hybridisierung festgestellt werden, die sich in einer gleichartigen Struktur und Winkelabhängigkeit der Bahnmomente an den Cr $L_{2,3}$ -Kanten und dem XMCD-Effekt an der Sauerstoff-K-Kante äußerte.

Das Gesamtbild, das sich ergeben hat, zeigt ganz deutlich auf, dass eine Bandstrukturbeschreibung das gefundene Verhalten erklären kann. Die allgemein vorherrschende, und sicherlich im ersten Moment deutlich intuitivere Vorstellung, dass man im Falle von CrO_2 eine Art ionische Bindung hätte, mit einer d_2 -Konfiguration und erwarteten $2 \mu_B$ magnetischem Moment (für die Spins zweier Elektronen) am Cr-Platz kann insbesondere

die Temperaturabhängigkeit der Anisotropieenergie nicht erklären. Auch in diesem Zusammenhang liefert das Bandmodell eine sehr gute Beschreibung.

Als größte experimentelle Arbeit wurde eine neue und deutlich verbesserte XMCD-Apparatur konzipiert, mit der nun auch neue Probensysteme (Hartmagnete) untersuchbar sind. Die erste Messzeit mit dieser Apparatur lieferte gute Ergebnisse, wenn sich natürlich auch immer noch Verbesserungen finden lassen. Die Begeisterung, mit der Wissenschaftler anderer Gruppen und der BESSY-Crew sich über die Möglichkeiten dieser Apparatur geäußert haben, ist ein gutes Zeichen, dass in unserer Abteilung auch in einigen Jahren Spitzenforschung auf dem Gebiet der XMCD-Spektroskopie möglich ist.

Conclusion

In this work, the magnetic properties of the half metal CrO_2 were analyzed. CrO_2 , which is a well known and popular band storage medium, has attracted a very strong interest due to its theoretical predicted and meantime proven spin polarization of near 100 % at the Fermi-edge and its metastable state, which makes it a strong candidate for a spintronic device or quantum computing. Even a spin injection is possible for CrO_2 and has been shown in literature.

The aim of this work was to examine, by use of XMCD-effect and additional measurements with SQUID-magnetometer, spin moments and hysteresis loops, but also to clarify the intrinsic properties like magnetocrystalline anisotropy, magnetic dipole term, and the nearly but not completely quenched orbital moment. The XMCD-measurements were done at the Cr $L_{2,3}$ - and the O K-edge. Especially for the analysis at the Cr $L_{2,3}$ -edges it was necessary to work with a completely new analysis method, because a “normal” sum rule analysis was not possible. The reason for that is the very small $L_{2,3}$ -exchange energy for the light 3d-transition metal CrO_2 . By the use of the so called moment analysis it is possible to separate the two transitions from each other and even more to address different features of the XMCD-spectra to different parts of the CrO_2 -band structure.

The idea of this new analysis method for XMCD-spectra is, in contrast to the integral interpretation of the sum rules, the opportunity to fit spectral forms and analyze these with the use of the ground state moments, introduced by G. van der Laan. With this method, one can draw conclusions, even if there is a spectral overlap between L_2 and L_3 edges like for CrO_2 . The applicability and the strength of this method are not shown in completeness in this work, but several publications were worked out in cooperation with other authors, which have this topic of moment analysis.

The results for CrO_2 , extracted by the moment analysis, show a strong dependence of the orbital, the sum of spin moment and magnetic dipole term, and the magnetocrystalline anisotropy energy from the angle between rutile a- and c-axis. Even more than the complete orbital moment, two separable and different spectral features show strong alterations of the different orbital moments. This unexpected and pronounced behaviour was approved by a comparison with the O K-edge XMCD spectra, indicating a strong hybridisation of both states. The strong anisotropy of the O K-edge XAS spectra give comparable results to literature.

The quantitative analysis of the strong anisotropic sum of spin moment and T_Z -term, not distinguishable by sum rules and moment analysis, by the use of the magnetic dipole sum rule results in an order of magnitude, which was not found up to now.

The comparison of the magnetocrystalline anisotropy energy, measured by element specific XMCD hysteresis loops, with the Bruno model, predicting a magnetic easy axis along the strongest magnetic orbital moment, has a negative result. Taking into account the T_Z -term, the extension discussed by G. van der Laan, CrO_2 shows a good and qualitative agreement between MAE and the measured magnetic moments. Mentionable in this context is the fact, that orbital moment and T_Z -term prefer different easy axis. They nearly cancel out each other, but T_Z -term is a bit stronger. This might be the reason why CrO_2 changes its magnetic easy axis for thin films, because due to the reduction of nearest neighbours and the therefore enhanced orbital moment in thin films, this unstable disequilibrium is distorted and the easy axis changes.

In a second part of this work the temperature dependence was investigated. The aim was to clarify the origin of the orbital moment, dipole term, and MAE in dependence of the spin moment and compare the results to different theoretical models.

The measured spin moment was first of all compared with SQUID data. It shows a qualitative agreement, but it shows not the quantitative same behaviour. This was attributed to two reasons, the element specificity of the XMCD effect and its surface sensitivity.

The extracted orbital moments and the magnetic dipole term show the same temperature dependence as the spin moment. This is a clear proof, that both, orbital moment and T_Z -term, are generated by a coupling to the spin moment.

In the following a dependence of the squared measured spin moment could be found for the MAE. This was predicted by Bruno and van der Laan and could be proven for the first time.

Recapitulating one can say, that in this work the unusual magnetic behaviour, especially the angle dependence of the magnetic moments, was shown a conclusive description of CrO_2 by the combination of XAS and XMCD together with the new moment analysis and the use of element specific hysteresis loops. For the first time the magnetic dipole term could be identified as the reason of the magnetocrystalline anisotropy energy. This proves the model of G. van der Laan, even verified by the temperature dependence for a wide temperature range. A strong Cr – O hybridisation was found, which shows in a similar structure and temperature dependence of the orbital moments for Cr $L_{2,3}$ and the XMCD effect at O – K edge.

The general view shows clearly, that a band structure description can explain the measured dependencies. The intuitional and widely common belief of an ionic binding for CrO_2 , two electrons at the Cr with a magnetic moment of $2 \mu_B$, cannot elucidate especially the temperature dependence of the MAE, which is again good represented by a band structure description.

The most experimental work was performed by assembling a new XMCD equipment of high quality, useable even for measuring hard magnets and therefore usable for complete new sample systems. The first measuring time with this new system show good results, but of course there are always some improvements to do. But the enthusiasm shown by other researchers, working in the same field and the BESSY crew, is a good sign, that even in some years with this equipment one can perform high quality research work on the field of XMCD spectroscopy.

Literaturverzeichnis

1. Schpolski, E. W.; Atomphysik II; (1985), VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin
2. Kronmüller, H.; Magnetische Eigenschaften fester Stoffe, Teil I; (1989), Universität Stuttgart, Vorlesungsskript
3. Nolting, W.; Quantentheorie des Magnetismus 1; (1986), B.G. Teubner, Stuttgart
4. Blügel, S.; Magnetische Anisotropie und Magnetostriktion; (1999), Magnetische Schichtsysteme in Forschung und Anwendung: Magnetische Anisotropie und Magnetostriktion, Forschungszentrum Jülich
5. van der Laan, G.; M_{2,3} absorption-spectroscopy of 3d transition-metal compounds; *Journal of Physics-Condensed Matter*; 3 (1991) 7443-7454
6. Bruno, P.; Physical origins and theoretical models of magnetic anisotropy; (1993) *Magnetismus von Festkörpern und Grenzflächen*, Forschungszentrum Jülich
7. Carra, P., Thole, B. T., Altarelli, M., and Wang, X.; X-ray circular dichroism and local magnetic fields; *Physical Review Letters*; 70 (1993) 694-697
8. Thole, B. T., Carra, P., Sette, F., and van der Laan, G.; X-ray circular dichroism as a probe of orbital magnetization; *Physical Review Letters*; 68 (1992) 1943-1946
9. van der Laan, G.; Microscopic origin of magnetocrystalline anisotropy in transition metal thin films; *Journal of Physics-Condensed Matter*; 10 (1998) 3239-3253
10. Bransden, B. H. and Joachain, C. J.; *Physics of Atoms and Molecules*; (1983), Longman Scientific & Technical, New York
11. Schütz, G., Wagner, W., Wilhelm, W., Kienle, P., Zeller, R., Frahm, R., and Materlik, G.; Absorption of circularly polarized X-rays in iron; *Physical Review Letters*; 58 (1987) 737-740
12. Chen, C. T., Idzerda, Y. U., Lin, H. J., Smith, N. V., Meigs, G., Chaban, E., Ho, G. H., Pellegrin, E., and Sette, F.; Experimental confirmation of the X-ray magnetic circular dichroism sum rules for iron and cobalt; *Physical Review Letters*; 75 (1995) 152-155
13. Ebert, H.; Magneto-optical effects in transition metal systems; *Reports on Progress in Physics*; 59 (1996) 1665-1735
14. Wu, R. and Freeman, A. J.; Spin-orbit induced magnetic phenomena in bulk metals and their surface and interfaces; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*; 200 (1999) 498-514
15. Crocombette, J. P., Thole, B. T., and Jollet, F.; The importance of the magnetic dipole term in magneto-circular X-ray absorption dichroism for 3d transition metal compounds; *Journal of Physics-Condensed Matter*; 8 (1996) 4095-4105

16. Stöhr, J. and König, H.; Determination of spin- and orbital-moment anisotropies in transition metals by angle-dependent X-ray magnetic circular dichroism; *Physical Review Letters*; 75 (1995) 3748-3751
17. Goering, E., Ahlers, D., Attenkofer, K., Obermeier, G., Horn, S., and Schütz, G.; XMCD and magnetism of the ferrimagnetic System NaV₆O₁₁ ; *Journal of Synchrotron Radiation*; 6 (1999) 537-539
18. Goering, E., Gold, S., and Schütz, G.; HoFe - garnet soft XMCD measurements below and above the compensation temperature; *Journal of Synchrotron Radiation*; 8 (2001) 422-424
19. Goering, E., Gold, S., and Bayer, A.; Ground-State-Moment-Analysis: A quantitative tool for X-ray magnetic circular dichroism analysis for 3d transition metals; *Applied Physics A*; 78 (2004) 855-865
20. van der Laan, G.; Line shape of 2p magnetic-x-ray-dichroism spectra in 3d metallic systems; *Physical Review B*; 55 (1997) 8086-8089
21. van der Laan, G.; The role of the spin polarization in X-ray magnetic circular dichroism spectra of itinerant magnets; *Journal of Physics-Condensed Matter*; 9 (1997) L259-L265
22. Bayer, A.; Zirkulardichroische Untersuchungen und Momentenanalyse an epitaktisch gewachsenen CrO₂-Filmen; (2001), Diplomarbeit Universität Würzburg
23. Webseite <http://www.bessy.de/INFO/pm1.pdf/>; Bessy Homepage; (2005) Stand 13.11.2000-
24. Braun, W., Petersen, H., Feldhaus, J., Bradshaw, A. M., Dietz, E., Haase, J., McGovern, I. T., Puschmann, A., Reimer, A., Rotermund, H. H., and Unwin, R.; Soft x-ray monochromators at BESSY; *Proc.SPIE*; 447 (1983) 117-
25. Leitenberger, W.; Polarisationserscheinungen bei der dynamischen Röntgenbeugung; (1997), Doktorarbeit, Universität Halle
26. Fuss, A.; Aufbau eines UHV-kompatiblen Kryomanipulators und Messung von Bahnmomenten und magnetischer Anisotropie eines dünnen La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃-Films mit XMCD; (1998), Diplomarbeit Universität Würzburg
27. Goering, E., Gold, S., Bayer, A., and Schütz, G.; Non symmetric influences in the total electron yield X-ray magnetic circular dichroism signal in applied magnetic fields; *Journal of Synchrotron Radiation*; 8 (2001) 434-436
28. Dawydow, A. S.; *Quantenmechanik*; (1987), Deutscher Verlag der Wissenschaften
29. Chakarian, V., Idzerda, Y. U., and Chen, C. T.; Absolute helicity-dependent photoabsorption cross sections of Fe thin films and quantitative evaluation of magnetic-moment determination; *Physical Review B*; 57 (1998) 5312-5315

30. Goering, E., Bayer, A., Gold, S., Schütz, G., Rabe, M., Rüdiger, U., and Güntherodt, G.; Strong anisotropy of projected 3d moments of epitaxial CrO₂- films ; Physical Review Letters; 88 (2002) 207203-1-207203-4
31. Geissler, J., Goering, E., Justen, M., Weigand, F., Schütz, G., Langer, J., Schmitz, D., Maletta, H., and Mattheis, R.; Pt magnetization profile in a Pt/Co bilayer studied by resonant magnetic X-ray reflectometry; Physical Review B; 65 (2001) 020405(R)-1-020405(R)-4
32. Geissler, J., Goering, E., Weigand, F., and Schütz, G.; Interplay between chemical and magnetic roughness in a Pt/Co bilayer investigated with X-ray resonant magnetic reflectometry; Zeitschrift für Metallkunde; 93 (2002) 946-952
33. Goering, E., Fuss, A., Weber, W., Will, J., and Schutz, G.; Element specific x-ray magnetic circular dichroism magnetization curves using total electron yield; Journal of Applied Physics; 88 (2000) 5920-5923
34. Clarke, J. and Braginski, A. I.; The SQUID Handbook, Vol.1: Fundamentals and Technology of SQUIDS and SQUID Systems; (2004)
35. de Groot, R. A., Mueller, F. M., van Engen, P. G., and Buschow, K. H. J.; New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets; Physical Review Letters; 50 (1983) 2024-2027
36. Pickett, W. E. and Moodera, J. S.; Half metallic magnets; Physics Today; 54 (2001) 39-44
37. Li, X. W., Gupta, A., and Xiao, G.; Influence of strain on the magnetic properties of epitaxial (100) chromium dioxide (CrO₂) films; Applied Physics Letters; 75 (1999) 713-715
38. Korotin, M. A., Anisimov, V. I., Khomskii, D. I., and Sawatzky, G. A.; CrO₂: a self-doped double exchange ferromagnet; Physical Review Letters; 80 (1998) 4305-4308
39. Lewis, S. P., Allen, P. B., and Sasaki, T.; Band structure and transport properties of CrO₂; Physical Review B; 55 (1997) 10253-10260
40. Mazin, I. I., Singh, D. J., and Ambrosch-Draxl, C.; Transport, optical, and electronic properties of the half-metal CrO₂; Physical Review B; 59 (1999) 411-418
41. Schwarz, K.; CrO₂ predicted as a Half-Metallic Ferromagnet; J.Phys.F: Met.Phys.; 16 (1986) L211-
42. Stagarescu, C. B., Su, X., Eastman, D. E., Altmann, K. N., Himpsel, F. J., and Gupta, A.; Orbital character of O-2p unoccupied states near the Fermi level in CrO₂; Physical Review B; 61 (2000) R9233-R9236
43. Swoboda, T. J., Arthur, P., Cox, Jr. N. L., Ingraham, J. N., Oppegard, A. L., and Sadler, M. S.; Oxides: Synthesis and Properties of Ferromagnetic Chromium Oxide; Journal of Applied Physics; 32 (1961) 374-

44. Ji, Y., Strijkers, G. J., Yang, F. Y., Chien, C. L., Byers, J. M., Anguelouch, A., Xiao, G., and Gupta, A.; Determination of the spin polarization of half-metallic CrO₂ by point contact Andreev reflection; *Physical Review Letters*; 86 (2001) 5585-5588
45. Soulen, R. J., Byers, J. M., Osofsky, M. S., Nadgorny, B. E., Ambrose, T., Cheng, S. F., Broussard, P. R., Tanaka, C. T., Nowak, J., Moodera, J. S., Barry, A., and Coey, J. M. D.; Measuring the Spin Polarization of a Metal with a Superconducting Point Contact; *Science*; 282 (1999) 85-88
46. Dedkov, Yu. S., Fonine, M., König, C., Rüdiger, U., and Güntherodt, G.; Room Temperature Observation of High Spin Polarization of Epitaxial CrO₂ (100) Films at the Fermi Energy; *Applied Physics Letters*; 80 (2002) 4181-4183
47. Parker, J. S., Watts, S. M., Ivanov, P. G., and Xiong, P.; Spin Polarization of CrO₂ at and across an Artificial Barrier ; *Physical Review Letters*; 88 (2002) 196601-
48. Rabe, M., Dressen, J., Dahmen, D., Pommer, J., Stahl, H., Rüdiger, U., Güntherodt, G., Senz, S., and Hesse, D.; Preparation and characterization of thin ferromagnetic CrO₂ films for applications in magnetoelectronics; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*; 211 (2000) 314-319
49. Ishibashi, S., Namikawa, T., and Satou, M.; Epitaxial-growth of ferromagnetic CrO₂ films in air; *Materials Research Bulletin*; 14 (1979) 51-57
50. Porta, P., Marezio, M., Reimeika, J. P., and Dernier, P. D.; Chromium dioxide: High pressure synthesis and bond lengths; *Materials Research Bulletin*; 7 (1972) 157-
51. Thamer, B. J., Douglass, R. M., and Staritzky, E.; The thermal decomposition of aqueous chromic acid and some properties of the resulting solid phases; *Journal of the American Chemical Society*; 79 (1957) 547-550
52. Webseite <http://and.cindy.lbl.gov/>; Schwächungskoeffizientenberechnung; (2005) Stand 15.11.2004-
53. Nakajima, R., Stöhr, J., and Idzerda, Y. U.; Electron-yield saturation effects in L-edge x-ray magnetic circular dichroism spectra of Fe, Co, and Ni; *Physical Review B*; 59 (1999) 6421-6429
54. Weigand, F.; Private Korrespondenz;
55. Crocombette, J. P., Thole, B. T., and Jollet, F.; The importance of the magnetic dipole term in magneto-circular x-ray absorption dichroism for 3d transition metal compounds; *Journal of Physics-Condensed Matter*; 8 (1996) 4095-4105
56. Weller, D., Stöhr, J., Nakajima, R., Carl, A., Samant, M. G., Chappert, C., Megy, R., Beauvillain, P., Veillet, P., and Held, G. A.; Microscopic origin of magnetic anisotropy in Au/Co/Au probed with X-ray magnetic circular dichroism; *Physical Review Letters*; 75 (1995) 3752-3755
57. Komelj, M., Ederer, C., and Fähnle, M.; Anisotropy of orbital moments and magnetic dipole term T_z in CrO₂: An ab initio study; *Physical Review B*; 69 (2004) 132409-

58. Kubota, B.; Preparation of ferromagnetic chromium dioxide; *Journal of the Physical Society of Japan*; 15 (1960) 1706-
59. Goering, E., Gold, S., and Will, J.; Surface magnetization reversal of sputtered CrO₂; *Zeitschrift für Metallkunde*; 93 (2002) 372-376
60. Goering, E., Justen, M., Geissler, J., Rüdiger, U., Rabe, M., Güntherodt, G., and Schütz, G.; Magnetic anisotropy of textured CrO₂ thin films investigated by X-ray magnetic circular dichroism; *Applied Physics A*; 74 (2002) 747-753
61. Will, J.; Untersuchungen zur magnetischen Kopplung von ferromagnetischen Übergangsmetalloxiden mittels Zirkulardichroismus; (1999), Diplomarbeit Universität Würzburg
62. Goering, E., Gold, S., Lafkioti, M., Lemmens, P., Deisenhofer, J., Podlesnyak, A., Loidl, A., and Schuetz, G.; XMCD measurements for REBaCo₂O_{5.5} (RE=Dy, Gd) systems; (2005) to be published-
63. Gold, S., Goering, E., Bayer, A., and Schütz, G.; Untersuchungen von DyIG mittels XAS und XMCD; nicht veröffentlicht; (2001)
64. Rudolf, P., Sette, F., Tjeng, L. H., Meigs, G., and Chen, C. T.; Element specific magnetic moments of gadolinium iron garnet probed by soft-X- ray magnetic circular dichroism; *Journal of Applied Physics*; 70 (1991) 6338-8979/91
65. Rudolf, P., Sette, F., Tjeng, L. H., Meigs, G., and Chen, C. T.; Magnetic moments in a gadolinium iron garnet studied by soft-X- ray magnetic circular dichroism; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*; 109 (1992) 109-112
66. de Groot, F. M. F., Grion, M., Fuggle, J. C., Ghijsen, J., Sawatzky, G. A., and Petersen, H.; Oxygen 1s x-ray absorption edges of transition metal oxides; *Physical Review B*; 40 (1989) 5715-5723
67. de Groot, F. M. F., Faber, J., Michiels, J. J. M., Czyzyk, M. T., Abbate, M., and Fuggle, J. C.; Oxygen 1s x-ray absorption of tetravalent titanium oxides: A comparison with single-particle calculations; 48 (1993) 2074-2080
68. Thole, B. T. and van der Laan, G.; Branching ratio in x-ray absorption spectroscopy; *Physical Review B*; 38 (1988) 3158-3171
69. Goering, E.; X-ray magnetic circular dichroism sum rule correction for the light transition metals; *Philosophical Magazine B*; (2005) acc-
70. Goering, E.; Private Korrespondenz; (2005)
71. Bruno, P.; Tight-binding approach to the orbital magnetic moment and magnetocrystalline anisotropy of transition-metal monolayers; *Physical Review B*; 39 (1989) 865-868
72. van Elp, J. and Tanaka, A.; Threshold electronic structure at the O K edge of 3d transition metal oxides: a configuration interaction approach; *Physical Review B*; 60 (1999) 5331-5339

73. Stagarescu, C. B., Su, X., Eastman, D. E., Altmann, K. N., Himpsel, F. J., and Gupta, A.; Orbital character of O-2p unoccupied states near the Fermi level in CrO₂; Physical Review B; 61 (2000) R9233-R9236
74. Korotin, M. A., Anisimov, V. I., Khomskii, D. I., and Sawatzky, G. A.; CrO₂: a self-doped double exchange ferromagnet; Physical Review Letters; 80 (1998) 4305-4308
75. Igarashi, J. and Hirai, K.; Magnetic circular dichroism at the *K* edge of nickel and iron; Physical Review B; 50 (1994) 17820-
76. Goering, E., Bayer, A., Gold, S., Schütz, G., Rabe, M., Rüdiger, U., and Güntherodt, G.; Direct correlation of Cr 3d orbital polarization and O 2p X-ray magnetic circular dichroism of epitaxial CrO₂- films; Europhysics Letters; 58 (2002) 906-911
77. Gold, S., Goering, E., König, C., Rüdiger, U., Güntherodt, G., and Schütz, G.; Temperature dependence of the magnetocrystalline anisotropy energy and projected magnetic moments in epitaxial CrO₂ films; Physical Review B **71** (2005) R220404
78. Callen, H. B. and Callen, E.; The present status of the temperature dependence of magnetocrystalline anisotropy, and the $l(l+1)/2$ power law; Journal of the Physics and Chemistry of Solids; 27 (1966) 1271-1285

Danksagung

Am Ende dieser Arbeit ist nun die Zeit, einigen Menschen, die mich im Laufe meiner Promotion oder schon länger begleitet haben, meinen Dank auszusprechen:

Meiner Doktormutter Frau Prof. Gisela Schütz für die freundliche Aufnahme in einer Gruppe, die in einer immer angenehmen und lockeren Atmosphäre zusammenarbeitet, sowie die Möglichkeit, diese interessante Arbeit sowohl an der Universität Würzburg als auch am Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart durchzuführen.

Meinem Betreuer Eberhard Goering für die gemeinsame Reise durch die Welt der Physik, die beim Tagesgeschäft nie aufhörte. Für seine Neugierde, die ihn trägt und die so manchen mit jener Begeisterung anstecken kann, die ich in dieser Form nur bei ihm gefunden habe. Aber auch seiner Frau Barbara und den drei kleinen Rackern für die herzliche Aufnahme während unserer WG-Zeit.

Meinem Freund und Diplomanden Andreas Bayer für eine fantastische Zusammenarbeit, die ich gerne weiter vertieft hätte. Mit ihm wurden, neben den vielen privaten Erlebnissen, auch Dinge wie Einarbeiten in die Momentenanalyse oder Strahlzeiten zu einem freudigen Ereignis.

Meinen Diplomandinnen Andrea Schmid und Myrsini Lafkioti für viele nette Stunden, in denen wir gemeinsam an verschiedenen Apparaturen schraubten, Auswertungen debattierten oder auch mal über komplett nicht-physikalische Dinge redeten.

Meinen Mitdoktoranden Frank Weigand, Jochen Geissler, Johannes Schert und Uwe Grüner für die gemeinsame Unterstützung und die gute Zusammenarbeit bei allen physikalischen und nicht-physikalischen Problemen.

Meiner Zimmergenossin Barbara Panella, mit der man einfach Pferde stehlen könnte...

Den kompletten Arbeitsgruppen in Würzburg und Stuttgart, deren namentliche Aufzählung, wenn man niemanden vergessen möchte, einfach zu lange wäre.

Ein besonderer Dank gebührt noch Bernd Ludescher, ohne dessen unermüdlichen Arbeitseinsatz und sein Wissen der Neubau der beschriebenen Apparatur sicherlich nicht so schnell und so zielgerichtet hätte vonstatten gehen können.

Dem Team von Bessy II, die immer hilfsbereit und unterstützend agierten, wenn man sie benötigte. Besonders sei an dieser Stelle „unser“ Strahlplatzbetreuer Thorsten Kachel erwähnt.

Der Gruppe um Gernot Güntherodt, ohne deren exzellente Proben viele dieser hier gezeigten Messungen „im Rauschen untergegangen“ wären.

Mein größter Dank gilt allerdings meiner Frau Alexandra für alles, was sie für mich ist!

Lebenslauf

Stefan Gold
Tischardter Straße 4
72636 Frickenhausen

28.06.1974	geboren in Würzburg
1980-1984	Grundschule Wiesenfeld
1984-1993	Gymnasium Lohr a. M., Abschluss Abitur
1993-1994	Grundwehrdienst, Jägerlehrbataillon 353 in Hammelburg
WS 1994	Beginn des Studiums, Fachrichtung Physik (Diplom), an der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg
1996	Diplom-Vorprüfung
2000	Diplom Hauptprüfung Diplomarbeit: Aufbau einer Laserablations-Clusterquelle und Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von Fe-Clustern mittels XMCD
02/2000	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Physikalischen Institut der Universität Würzburg, Abteilung EP4. Aufnahme der hier vorliegenden Arbeit
01/2003	Wechsel als wissenschaftlicher Mitarbeiter an das Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, Abteilung Schütz.
Seit 03/2005	Produktingenieur bei der Firma Robert-Bosch GmbH, Reutlingen

Versicherung an Eides statt:

Hiermit versichere ich, Stefan Gold, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig, ohne Hilfe eines kommerziellen Promotionsberaters und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen angefertigt habe.

Weiterhin versichere ich, dass ich diese Arbeit weder in dieser noch in anderer Form bereits in einem anderen Prüfungsfach vorgelegt habe.

Frickenhausen, den 25.10.05

.....