

Universität Würzburg  
Fakultät für Physik  
Lehrstuhl für Experimentelle Physik IV

**XANES und MEXAFS an magnetischen  
Übergangsmetalloxiden  
Entwicklung eines digitalen Lock-In  
XMCD-Experiments mit Phasenschieber**

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

vorgelegt von

**Frank Weigand**

aus Würzburg

Würzburg 2003

Eingereicht am: 12.08.2003

bei der Fakultät für Physik und Astronomie

1. Gutachter: Prof. Dr. Gisela Schütz

2. Gutachter: Prof. Dr. Jean Geurts

der Dissertation

1. Prüfer: Prof. Dr. Gisela Schütz

2. Prüfer: Prof. Dr. Werner Hanke

der mündlichen Prüfung

Tag der mündlichen Prüfung: 17.09.2003

Doktorurkunde ausgehändigt am:





# Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden drei Lanthanmanganat-Systeme mittels SQUID-(Superconducting Quantum Interference Device) Magnetometrie und XMCD-(X-ray Magnetic Circular Dichroism) Messungen an den jeweiligen Absorptionskanten (XANES: X-ray Absorption Near Edge Structure) sowie im kantenfernen Bereich (MEXAFS: Magnetic Extended X-ray Absorption Fine Structure) im Hinblick auf die Klärung ihrer magnetischen (Unter-)Struktur untersucht.

Bei Lanthanmanganaten wird sowohl im Verlauf des spingemittelten als auch spinabhängigen Absorptionskoeffizienten an der Mn K Kante immer eine energetisch über 40eV ausgedehnte Doppelstruktur beobachtet. Durch Vergleich mit theoretischen Bandstrukturrechnungen und Messungen an Referenzsystemen lassen sich diese Strukturen auf zwei energetisch getrennte, resonante Übergänge in leere Mn 4p Zustände zurückführen. Die Ursachen liegen in der Kristallstruktur der Lanthanmanganate und damit ihrer Bandstruktur begründet.

XMCD-Messungen an den La  $L_{2,3}$  Kanten zeigen, dass dieses Element zur Gesamtmagnetisierung dieser Verbindungen nur ein unerhebliches Moment beiträgt und daher in einer Xenon-ähnlichen Elektronenkonfiguration vorliegt. Durch die interatomare Coulombwechselwirkung der nahezu unbesetzten La 5d Zustände mit den magnetisch aktiven Ionen im Kristall dienen XMCD-Messungen an den La  $L_{2,3}$  Kanten als Sonde für die magnetische Lanthanumgebung. Ähnliches gilt für die entsprechenden MEXAFS. Der proportionale Zusammenhang der Größe der MEXAFS mit dem Spinmoment der Nachbarionen besitzt auch bei den Lanthanmanganat-Systemen mit den stark hybridisierten Elektronen der Mn 3d Schale Gültigkeit. Der Spinmoment-Korrelationskoeffizient  $a_{spin}$  gilt auch hier, was eine weitere Bestätigung des MEXAFS-Modells auch für oxidische Systeme ist.

Im dotierten System  $La_{1,2}Nd_{0,2}Sr_{1,6}Mn_2O_7$  koppelt das Neodymmoment innerhalb einer Doppellage antiferromagnetisch zum Mn-Untergitter. Durch die Neodym-Dotierung am La/Sr-Platz im Kristall ist die ferromagnetische Kopplung der Doppellagen untereinander abgeschwächt und die Rückkehr in die antiferromagnetische Phase nach dem Abschalten des äußeren Magnetfeldes damit erleichtert. Das Mn-Bahnmoment ist von nahezu verschwindender Größe („gequencht“).

Das System  $La_{1,2}Sr_{1,8}Mn_{2-x}Ru_xO_7$  zeigt mit zunehmendem Rutheniumgehalt eine Erhöhung der Curie-Temperatur, was bei Ruddlesden-Popper Phasen zum ersten Mal beobachtet wurde. Das Ru-Untergitter und das Mn-Gitter sind zueinander antiparallel gekoppelt. Durch Bestimmung der Valenzen von Mn und Ru wird ein dem Superaustausch ähnliches Kopplungsmodell entworfen, womit der Anstieg in der Curie-Temperatur erklärbar ist.

Das neu entwickelte XMCD-Experiment auf Basis eines Phasenschiebers und digitaler Signalaufbereitung durch eine Lock-In Software besitzt ein Signal-Rausch Verhältnis in der Nähe der Photonenstatistik und liefert einen großen Zeit- und Qualitätsgewinn gegenüber Messmethoden mit Magnetfeldwechsel. Auf teure analoge Lock-In Messverstärker kann verzichtet werden. Zukünftig erweitert sich mit diesem Aufbau die für XMCD-Experimente zugängliche Anzahl an Synchrotronstrahlplätzen. Diese Experimente sind jetzt auch mit linear polarisierter Röntgenstrahlung an Wiggler/Undulator Strahlplätzen und zukünftigen XFELs (X-ray Free Electron Laser) durchführbar.



# Inhaltsverzeichnis

ZUSAMMENFASSUNG .....	V
INHALTSVERZEICHNIS .....	VII
<b>I MOTIVATION UND ÜBERBLICK ÜBER DIE ARBEIT.....</b>	<b>1</b>
<b>II XANES UND MEXAFS AN LANTHANMANGANATEN .....</b>	<b>5</b>
<b>1. Grundlagen und physikalische Aspekte.....</b>	<b>5</b>
1.1 Theorie des Magnetismus.....	5
1.1.1 Das Elektron als Ursache des Magnetismus .....	5
1.1.1.1 Bahn- und Spinnmomente .....	5
1.1.1.2 Das freie Atom und die Hundschen Regeln .....	6
1.1.2 Dia- und Paramagnetismus.....	7
1.1.3 Ferro-, Ferri- und Antiferromagnetismus.....	8
1.1.3.1 Austauschfeld und Heisenbergmodell.....	8
1.1.3.2 Bandmagnetismus, Stonerkriterium und Hubbard-Modell .....	10
1.2 Die Lanthanmanganate $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ .....	11
1.2.1 Kristallstruktur von $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ .....	12
1.2.2 Kristallfeldaufspaltung und Jahn-Teller Effekt.....	14
1.2.3 CMR-Effekt und PI-FM Übergang .....	15
1.2.4 Die Ruddlesden-Popper Phase .....	17
1.2.5 Indirekte Austauschwechselwirkungen.....	18
1.2.5.1 Der Superaustausch .....	18
1.2.5.2 Der Zener-Doppelaustausch.....	18
1.3 Theorie der spinabhängigen Röntgenabsorption.....	20
1.3.1 Photoeffekt und Fermis Goldene Regel .....	20
1.3.2 Das EXAFS-Modell .....	21
1.3.3 Der XMCD-Effekt - Magnetischer zirkularer Röntgendifferenz.....	24
1.3.4 Die Summenregeln nach Thole und Carra .....	26
1.3.5 Momentenanalyse.....	27
1.3.6 Das phänomenologische Modell der MEXAFS.....	29
<b>2. Experimente und Messmethodik .....</b>	<b>33</b>
2.1 Synchrotronstrahlung .....	33
2.2 Harter Röntgenbereich .....	34
2.2.1 Strahlplatz A1 im Hasylab .....	34
2.2.2 Messprinzip im Transmissionsexperiment.....	35
2.3 Weicher Röntgenbereich .....	36
2.3.1 Messaufbau bei BESSY II.....	36
2.3.2 Messprinzip im TEY-Modus.....	37
2.4 Der NS-Effekt .....	38
<b>3. Aufbereitung der Rohdaten.....</b>	<b>41</b>

3.1	EXAFS-Bereich .....	41
3.1.1	Bestimmung der Untergrundabsorption .....	41
3.1.2	Kantennormierung und Bestimmung von $E_0$ .....	42
3.1.3	Mittelung über mehrere Messserien .....	44
3.1.4	Fourier-Transformation .....	45
3.2	XANES-Bereich .....	47
3.2.1	Bestimmung des nichtresonanten Untergrundes .....	47
3.2.2	Spinmomentbestimmung durch Momentenanalyse .....	48
<b>4.</b>	<b>Resultate und Diskussion .....</b>	<b>51</b>
4.1	Das System $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ .....	51
4.1.1	Magnetisierungsmessungen .....	51
4.1.2	Mangan K Kante .....	53
4.1.2.1	XANES-Bereich .....	53
4.1.2.2	EXAFS-Bereich .....	59
4.1.3	Lanthan $L_{2,3}$ Kante: XANES- und EXAFS-Bereich .....	62
4.1.4	Zusammenfassung und Modellbildung .....	68
4.2	Das System $\text{La}_{1.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ .....	71
4.2.1	Magnetisierungsmessungen .....	72
4.2.2	XMCD-Messungen .....	75
4.2.2.1	Mangan .....	76
4.2.2.2	Neodym .....	80
4.2.2.3	Lanthan .....	85
4.2.3	Zusammenfassung und Modellbildung .....	87
4.3	Das System $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{2-x}\text{Ru}_x\text{O}_7$ .....	89
4.3.1	Magnetisierungsmessungen .....	89
4.3.2	XMCD-Messungen .....	91
4.3.2.1	Mangan .....	91
4.3.2.2	Lanthan .....	94
4.3.2.3	Ruthenium .....	97
4.3.3	Zusammenfassung und Modellbildung .....	98
<b>5.</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>103</b>
<b>III ENTWICKLUNG EINES DIGITALEN LOCK-IN XMCD-EXPERIMENTS MIT PHASENSCHIEBER .....</b>		<b>105</b>
<b>1.</b>	<b>Realisierungsmöglichkeiten eines Phasenschiebers .....</b>	<b>105</b>
<b>2.</b>	<b>Vorarbeiten .....</b>	<b>106</b>
2.1	Der Diamant als Phasenschieber .....	106
2.2	Messaufbau .....	107
<b>3.</b>	<b>Prinzip des digitalen Lock-In .....</b>	<b>109</b>
3.1	Messprinzip .....	109
3.2	Digitale Lock-In Funktion und Ermittlung des XMCD-Signals .....	110
3.3	Ermittlung des effektiven Polarisationsgrades .....	113
3.4	Ermittlung der besten Lock-In Parameter und Rauschbetrachtungen .....	116
3.5	Problem 1: Goniometerabweichung .....	122

3.6	Problem 2: Ableitungsstruktur im XMCD-Signal .....	124
<b>4.</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>129</b>
	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>131</b>
	<b>DANKSAGUNG .....</b>	<b>143</b>
	<b>LEBENS LAUF .....</b>	<b>145</b>



# I Motivation und Überblick über die Arbeit

Durch den Bedarf immer größerer Datenspeicher bei gleichzeitiger Miniaturisierung der dazu benötigten Speichermedien muss die Speicherdichte immer weiter erhöht werden. Einen entscheidenden Fortschritt darin wurde schon Ende der 1980-er Jahre durch die Entdeckung des GMR-(**Giant MagnetoResistance**) Effekts an Fe/Cr-Schichten [BAI88][BIN89] erzielt. GMR-Sensoren können durch ihre hohe Empfindlichkeit auf externe Magnetfelder im Vergleich zu Sensoren auf z.B. Induktionsbasis in ihrer Größe drastisch verkleinert werden und fanden daher baldige Anwendung in weiter miniaturisierten Festplattenleseköpfen, die damit erst zu der gewaltigen Steigerung der Speicherdichte von Festplatten führten. Ein großes zukünftiges Potential sowohl in der Speichertechnologie als auch in der Sensorik besitzen die dotierten Lanthanmanganate mit ihrem sehr hohen negativen Magnetowiderstand (CMR: **Colossal MagnetoResistance**<sup>1</sup>). Nachdem von Helmholtz [HEL93] und Chahara [CHA93] diesen Effekt nachgewiesen und beschrieben hatten, nahm das Interesse an dieser Stoffklasse weltweit enorm zu.

In Zukunft sollen GMR-, CMR- und TMR- (**Tunneling MagnetoResistance**) Materialien [MOO95] als Bausteine einer neuartigen „Spintronik“ dienen. Hier sind logische Zustände nicht mehr wie in der Elektronik bisher über das Schaltverhalten von Transistoren definiert, sondern über unterschiedliche Tunnelwahrscheinlichkeiten für unterschiedlich spinpolarisierte Elektronen, was zur Bezeichnung „Spin-Valve“ für derartige Systeme führte. Neben der zu erwartenden weiteren Verkleinerung dieser Bauteile liegt ein weiteres Vorteil in der nicht Flüchtigkeit des logischen Zustandes. Der Einsatz solcher Speicherbausteine als MRAMs (**Magnetic Random Access Memory**) [PRI99][KAT01] in Rechnern wird wohl in naher Zukunft erfolgen.

Theoretisch besteht ein TMR-Element aus zwei untereinander entkoppelten ferromagnetischen Schichten, die durch eine isolierende Zwischentunnelschicht voneinander getrennt sind. In der Praxis ist der Aufbau und damit der Herstellungsprozess aber komplizierter und durch die benötigten Vielschichten aufwendig. Einen interessanten Ansatz, künstlich erzeugte Vielschichten durch Systeme zu ersetzen, die durch ihren kristallographischen Aufbau von sich aus „Spin-Valve“-Systeme darstellen, liefern die Manganat-Schichtsysteme vom Typus  $(\text{La,Sr})_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$  [MOR96], die Ruddlesden-Popper Phase [RUD58]. Sie verbinden den CMR-Effekt der dreidimensionalen Perowskite mit dem eher zweidimensionalen Verhalten der GMR-Systeme [PER97]. Für Systeme mit  $n=2$  können je nach angelegtem äußeren Magnetfeld die einzelnen Perowskitdoppellagen untereinander ferro- oder antiferromagnetisch orientiert sein und stellen damit einen natürlich gewachsener Stapel von „Spin-Valves“ dar. Diese Effekte sind bis jetzt nur auf tiefe Temperaturen und relativ hohe Magnetfelder beschränkt. Unterschiedliche Dotierungen am Lanthangitterplatz durch divalente Erdalkalimetallionen brachten zwar schon eine Erniedrigung der benötigten äußeren Felder, die Curie-Temperatur dieser Systeme verringert sich aber gleichzeitig weiter. Daher ist es von enormer Wichtigkeit, die magnetischen Kopplungsmechanismen zu verstehen, die zu diesem Verhalten führen und die relevante Temperaturskala bis auf Raumtemperatur zu erweitern.

---

<sup>1</sup>betitelt durch Jin [JIN94].

Die Grundlagen für das Gebiet der Manganate mit Mischvalenz und Perowskitstruktur<sup>2</sup> und deren vielfältigen Eigenschaften wurden im Hinblick auf die Entwicklung isolierender Ferromagnete mit hoher Magnetisierung für Hochfrequenz-Anwendungen jedoch schon viel früher in den späten vierziger Jahren des letzten Jahrhunderts gelegt. Die ersten Arbeiten gehen zurück auf Jonker und van Santen, die Präparation, Kristallstruktur und magnetischen Eigenschaften an der Kalzium dotierten Reihe  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  diskutierten [JON50] [SAN50] [JON56]. In einer bemerkenswerten Arbeit bestimmten Wollan und Köhler [WOL55] mittels Neutronen- und Röntgenstreuung die kristallographischen und magnetischen Strukturen dieser Verbindung als eine Funktion des  $\text{Mn}^{4+}$ -Anteils darin.

Schon ein paar Jahre vorher wurde die auf Zener zurückgehende Theorie des Doppelaustausch, eine indirekten magnetische Austauschwechselwirkung zwischen 3d-Atomen [ZEN51a], auf die Manganatsysteme angewandt [ZEN51b]. Das Ziel bestand darin, sowohl die starke Korrelation, die zwischen Leitfähigkeit und Ferromagnetismus in diesen Systemen besteht, als auch die Sättigungsmagnetisierung bei  $T=0\text{K}$  zu erklären, die mit der Summe aller ungepaarten Elektronenspins in Zusammenhang steht. Nicht viel später wurde in 20% Strontium dotierten Lanthanmanganat ( $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ ) ein negativer Magnetowiderstand von 7% nahe der Curie-Temperatur gefunden [VOL54] und bereits 1969-70 ist für das System  $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$  ( $0.2 < x < 0.4$ ) metallische Leitfähigkeit unterhalb  $T_C$  und eine große negative Magnetowiderstandsänderung bei  $B = 1\text{T}$  nahe  $T_C$  von ungefähr 20% nachgewiesen worden [LEU69] [MOR69] [SEA69] [SEA70]. Durch ihre beträchtliche chemische Flexibilität und die Verknüpfung der oxidischen Struktur mit den elektronischen und magnetischen Eigenschaften, hat diese Stoffklasse stark zur Formulierung wichtiger physikalischer Konzepte beigetragen, wobei neben dem Doppelaustausch unter anderem auch Jahn-Teller Polaronen [POL82] [ZHA96] zu nennen wären.

In dieser Arbeit werden drei unterschiedliche Lanthanmanganat-Systeme mittels SQUID-Magnetometrie und XMCD-Messungen an den jeweiligen Absorptionskanten (XANES) sowie im kantenfernen Bereich (MEXAFS) untersucht. Ausgehend vom relativ einfachen System  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  werden die Untersuchungen auf die unterschiedlich dotierten Ruddleden-Popper Phasen  $\text{La}_{1.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$  und  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{2-x}\text{Ru}_x\text{O}_7$  ausgedehnt. Letzteres ist das bis jetzt einzige Lanthanmanganat-System, bei dem mit zunehmendem Rutheniumdotierungsgrad ein Anstieg der Curie-Temperatur beobachtet wurde. Die Zielsetzung dieser Arbeit ist u.A., zu klären, in wieweit Untergittermagnetisierungen in diesen Systemen existieren und wie diese Einfluss auf die Gesamtmagnetisierung und Curie-Temperatur nehmen können. Mit Hilfe der konventionellen SQUID-Magnetometrie wird sehr genau das Gesamtmagnetisierungsverhalten bestimmt, erlaubt aber keinen tieferen Einblick in mikroskopische Vorgänge. Auf der atomaren Ebene ist daher hier die Methode des zirkularen magnetischen Röntgendifferenzismus [SCH87] (XMCD) das ideale Werkzeug. Mit ihr ist es möglich, elementspezifisch Spin- und Bahnmomente in absoluten Einheiten von  $\mu_B$  getrennt voneinander mit Hilfe der Summenregeln [THO92] [CAR93] und durch die verfeinerte Methode der Momentenanalyse [LAA97a] [LAA97b] [GOE01] [GOE02a] [GOE02b] zu bestimmen. Da diese Methode weiterhin sensitiv auf die relative Orientierung der einzelnen Momente untereinander in einem magnetischen Verband ist, konnte in dieser Arbeit u.A. neben einer antiparallelen Orientierung des Nd-Momentes in  $\text{La}_{1.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$  auch eine unerwartete antiparallele Orientierung des Ru-Momentes in  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{2-x}\text{Ru}_x\text{O}_7$  nachgewiesen werden.

---

<sup>2</sup>Angelehnt an die Kristallstruktur des Minerals Perowskit ( $\text{CaTiO}_3$ ), benannt nach einem Dorf in Russland.

Zum Schluss wird auf die XMCD-Messmethodik eingegangen, die bis jetzt fast nur auf dem Wechsel der Richtung des äußeren Magnetfeldes beruht. Ein vielversprechender Ansatz ist der hier präsentierte Messaufbau, der anstelle der Magnetfeldrichtung die zirkuläre Polarisationsrichtung der einfallenden Photonen mit Hilfe eines Diamant-Phasenschiebers ändert. Unter Ausnutzung digitaler Lock-In Technik ist es dadurch möglich geworden, XMCD-Signale im harten Röntgenbereich mit einem Signal-Rauschverhältnis nahe dem statistischen Photonenlimit in vergleichsweise kurzer Zeit zu detektieren. Weiterhin können so durch den Wegfall der Magnetumpolzyklen Messungen mit sehr hohen externen Magnetfeldern durchgeführt werden und es erschließt sich zudem an Synchrotronstrahlungsquellen der sehr hohe Strahlungsintensitätsbereich an Wiggler- und Undulator-Strahlplätzen mit linear polarisierter Strahlung. Am Anfang dieser Arbeit wird jedoch noch auf die theoretischen Grundlagen und physikalischen Aspekte des Magnetismus, des XMCD-Effekts, der Lanthanmanganate, der benutzten Messmethodik und der Messdatenaufbereitung eingegangen.



## II XANES und MEXAFS an Lanthanmanganaten

### 1. Grundlagen und physikalische Aspekte

In diesem Kapitel werden die grundlegenden Theorien und vielfältigen Erscheinungsformen des Magnetismus und des XMCD-Effektes aufgezeigt. Des Weiteren soll die interessante Stoffklasse der Lanthanmanganate mit ihrer zugrunde liegenden Kristallstruktur und indirekten Austauschwechselwirkungen kurz vorgestellt werden, wobei im Speziellen auf die Ruddlesden-Popper Phase eingegangen wird.

### 1.1 Theorie des Magnetismus

#### 1.1.1 Das Elektron als Ursache des Magnetismus

Die magnetischen Momente der mikroskopischen Bausteine eines Festkörpers ergeben als Summe dessen makroskopisches magnetisches Moment. Vernachlässigt man das Kernmoment<sup>3</sup>, so kommen als Träger permanenter magnetischer Dipole nur die Bahnbewegung des Elektrons und dessen Spin als Ursache des Magnetismus in Betracht.

##### 1.1.1.1 Bahn- und Spinmomente

Im Rahmen der klassischen Elektrodynamik erzeugt ein elektrischer Kreisstrom ein magnetisches Dipolfeld. Im Bohrschen Atommodell beschreibt ein um den Atomkern auf einer stationären Bahn kreisendes Elektron einen solchen elektrischen Kreisstrom. Vollständig lässt sich die Elektronenbewegung erst durch die Quantenmechanik beschreiben. Der Drehimpuls kann hier nur diskrete Werte annehmen, wobei dessen drei Raumkomponenten nicht gleichzeitig messbar sind. Bezüglich einer ausgezeichneten Vorzugsrichtung  $\mathbf{z}$  kann sich das Elektron nur auf solchen Kreisbahnen bewegen, auf denen der Drehimpuls des Elektrons ganzzahlige Vielfache der Planckschen Konstante  $\hbar$  annimmt. Dadurch wird dem Erwartungswert des Bahndrehimpulsoperators  $\mathbf{l}$  des Elektrons ein magnetisches Dipolmoment  $\mu_l$  zugeordnet, der *magneto-mechanische Parallelismus*:

$$\mu_l = g_l \mu_B \frac{\mathbf{l}}{\hbar} \quad (1.1)$$

Wobei  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = -9.2732 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2$  das dem Elektron zugeordnete Bohrsche Magneton

[SCH85] definiert und  $g_l = 1$  den *g-Faktor* des Bahndrehimpulses darstellt [MAY94].

---

<sup>3</sup>Das Proton besitzt ein magnetisches Moment von  $\mu_p = +2.79\mu_K$ , das Neutron von  $\mu_N = -1.91\mu_K$ . Das Kernmagneton  $\mu_K$  ist um den Faktor  $1836 = m_p/m_e$  kleiner als das Bohrsche Magneton  $\mu_B$ .

Neben seinem Bahndrehimpuls besitzt das Elektron noch zusätzlich einen Eigendrehimpuls, den Spin. Er besitzt nur zwei Quantenzustände ( $\pm\frac{1}{2}\hbar$ ) bezüglich einer definierten festen Vorzugsrichtung  $\mathbf{z}$ . Eine vollständige Erklärung ergibt sich über eine relativistische Betrachtung im Rahmen der Dirac-Gleichung. Dem Erwartungswert des Spinoperators  $\mathbf{s}$  [BRA83] ist folgendes magnetisches Moment  $\mu_s$  zugeordnet:

$$\mu_s = g_s \mu_B \frac{\mathbf{S}}{\hbar} \quad (1.2)$$

Hier hat der  $g$ -Faktor der Spinbewegung jedoch den Wert  $g_s=2$  [MAY94], die *magneto-mechanische Anomalie* [KRO89].

### 1.1.1.2 Das freie Atom und die Hundschen Regeln

In einem Atom mit mehreren Elektronen koppeln alle einzelnen Bahn- und Eigendrehimpulse vektoriell zu einem Gesamtdrehimpuls, der wiederum mit einem magnetischen Gesamtmoment verknüpft ist. Man kann prinzipiell zwei verschiedene Kopplungsarten unterscheiden, die aber nur jeweils Grenzfälle beschreiben, da für die meisten Systeme eine Mischung daraus vorliegen wird.

Bei kleiner Spin-Bahn Wechselwirkungsenergie (meistens bei leichten Atomen) koppeln Bahn- und Eigendrehimpulse ( $l_i, s_i$ ) jeweils einzeln zu einem Gesamtbahndrehimpuls  $\mathbf{L}$  und Gesamtspin  $\mathbf{S}$ :

$$\mathbf{L} = \sum_{i=1}^n \mathbf{l}_i \quad \text{und} \quad \mathbf{S} = \sum_{i=1}^n \mathbf{s}_i, \quad (1.3 \text{ und } 1.4)$$

verknüpft zu einem Gesamtdrehimpuls von

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (1.5)$$

Er allein stellt im strengen Sinne eine Konstante der Bewegung dar. Die durch Gleichungen 1.3 bis 1.5 beschriebene Kopplungsart wird als Russel-Saunders-Kopplung oder „*LS-Kopplung*“ bezeichnet.

Der andere Grenzfall beschreibt die Kopplung bei dominierender Spin-Bahn Wechselwirkung gegenüber  $\mathbf{L}$ - und  $\mathbf{S}$ -abhängigen Teilen. Hier koppeln die einzelnen Spins und Bahndrehimpulse eines Elektrons zuerst zu einem Drehimpuls  $\mathbf{j}_i$  und dann alle einzelnen  $\mathbf{j}_i$  zu einem Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{J}$ , bezeichnet als „*jj-Kopplung*“ [SCH93].

Die stabilsten Spin-Bahn Konfigurationen bei LS-Kopplung in einem Atom werden mit Hilfe der drei *Hundschen Regeln* [HAK83] bestimmt.

1. Alle Einzelspins  $s_z$  koppeln zuerst im Rahmen des Pauliprinzipis zu einem maximalen Gesamtspin  $\mathbf{S}_z$ :

$$\mathbf{S}_z = \sum_i \mathbf{s}_{z,i} = \sum_i m_{s,i} = \text{Max.} \quad (1.6)$$

2. Alle Einzelbahnmomente  $\mathbf{l}_z$  koppeln unter Berücksichtigung des Pauliprinzipts und Regel 1 zu einem maximalen Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{L}_z$ :

$$\mathbf{L}_z = \sum_i \mathbf{l}_{z,i} = \sum_i m_{l,i} = \text{Max.} \quad (1.7)$$

3.  $\mathbf{L}$  und  $\mathbf{S}$  koppeln so zum Gesamtdrehimpuls  $\mathbf{J}$ , dass für die Quantenzahlen  $m_L$ ,  $m_S$  und  $m_J$  gilt:

$\mathbf{J} = \mathbf{L} - \mathbf{S}$  für eine mit Elektronen weniger als halb gefüllte Schale,

$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$  für eine mit Elektronen mehr als halb gefüllte Schale.

### 1.1.2 Dia- und Paramagnetismus

Wird ein externes Magnetfeld  $\mathbf{B}_{\text{ext}} = \mu_0 \mathbf{H}$  an Materie angelegt, so erzeugt dies im Inneren eine Magnetisierung  $\mathbf{M}$ , die ein internes Magnetfeld  $\mathbf{B}_{\text{int}}$  generiert:

$$\mathbf{B}_{\text{int}} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) = \mu_0 \mathbf{H} (1 + \chi) = \mu_0 \mu \mathbf{H} \quad (1.8)$$

Der Tensor  $\chi$  ist eine dimensionslose Materialkonstante und wird als Tensor der Suszeptibilität bezeichnet,  $\mu$  als Tensor der magnetischen Permeabilität. Betrachtet man makroskopisch die magnetischen Eigenschaften eines Körpers, so kann man diese, nach dem Vorzeichen ihrer Suszeptibilität, in prinzipiell drei unterschiedliche Klassifikationen einteilen:

- (1) Diamagnetische Stoffe ( $\chi_{\text{Dia}} < 0$ )
- (2) Paramagnetische Stoffe ( $\chi_{\text{Para}} > 0$ )
- (3) Ferromagnetische Stoffe ( $\chi \gg 0$ )

Alle Stoffe zeigen diamagnetisches Verhalten, das aber in manchen Fällen durch stärkere paramagnetische Eigenschaften überdeckt wird. Beim Zusammenschluss der Atome zu Molekülen und Festkörpern werden jedoch Bahn- und Spinmoment der Valenzelektronen in den meisten Fällen abgesättigt ( $\mathbf{L} = 0$ ,  $\mathbf{S} = 0$ ). Aus diesem Grund sind keine permanenten magnetischen Dipole mehr vorhanden. In einem klassischen Analogon kann man den Diamagnetismus als Induktionseffekt deuten. Ein externes Magnetfeld induziert im Material Momente, die ihrer Ursache entgegenwirken (*Lorentz-Regel*:  $\chi_{\text{Dia}} < 0$ ). Bei dieser einfachen Überlegung darf aber nicht übersehen werden, dass sowohl Dia- als auch Para- und Ferromagnetismus rein quantenmechanische Ursachen besitzen.

Treten bei einem Atom oder Molekül eine ungerade Anzahl von Elektronen auf, so kann  $\mathbf{S} \neq 0$  sein. Auch bei allen freien Atomen und Ionen mit nur teilweise gefüllten inneren Schalen (z.B.  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ) ist dies der Fall. Als Ausnahme hierzu gelten wenige Verbindungen mit einer geraden Elektronenanzahl, wie z.B. molekularer Sauerstoff. Es treten somit permanente magnetische Momente auf, die sich im externen Magnetfeld ausrichten ( $\chi_{\text{Para}} > 0$ ). Im Gegen-

satz zu diesen lokalisierten magnetischen Momenten können als Grenzfall die itineranten Leitungselektronen eines Metalls betrachtet werden. Quantenmechanisch werden diese, gemeinsam mit ihren magnetischen Momenten, wie über den Festkörper ausgedehnte Bloch-Wellen behandelt (*Pauli-Paramagnetismus*). Die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität  $\chi_{\text{Para}}$  wurde durch Curie 1895 experimentell wie folgt ermittelt:

$$\chi_{\text{Para}} = \frac{C}{T} + \chi_0 \quad (1.9)$$

Wobei  $\chi_{\text{Para}}$  praktisch feldunabhängig und  $\chi_0$  ein temperaturunabhängiger Anteil ist. Als *Curiesches-Gesetz* wird der temperaturabhängige Anteil  $C/T$  bezeichnet und  $C$  als *Curiesche Konstante*.

### 1.1.3 Ferro-, Ferri- und Antiferromagnetismus

Beim Ferro-, Ferri- und Antiferromagnetismus herrscht auch ohne äußeres Magnetfeld spontane magnetische Ordnung. Ein solches Verhalten erklärt sich durch die Kopplung permanenter magnetischer Momente. Bei der ferromagnetischen Ordnung sind alle Spinnomente parallel zueinander ausgerichtet und ergeben eine makroskopische nach außen messbare Magnetisierung. Da sie in Konkurrenz zur thermischen Anregung steht, verschwindet sie beim Überschreiten der *Curie-Temperatur*  $T_C$ . Bei antiferromagnetischen Substanzen sind die einzelnen Momente nicht zueinander gleichgerichtet angeordnet, kompensieren sich damit gegenseitig und makroskopisch ist keine Magnetisierung messbar. Auch hier wird diese Ordnung beim Überschreiten einer *Neél-Temperatur*  $T_N$  zerstört und die Substanz wird ebenfalls paramagnetisch. Beim Überschreiten eines kritischen äußeren Magnetfeldes gehen Antiferromagnetika spontan in eine insgesamt ferromagnetische Spinstruktur über. Ferrimagnetische Materialien haben ähnlich wie Antiferromagnetika eine nicht parallele Anordnung der einzelnen Spinnomente, wobei diese unterschiedliche Beträge besitzen. Daher sind diese Substanzen in ihrem magnetischen Verhalten eher den Ferromagneten ähnlich.<sup>4</sup>

Durch den Austauschbetrag der Coulombwechselwirkung können diese starken Kopplungsphänomene bei höheren Temperaturen auftreten, da direkte Dipol-Dipol Wechselwirkungen zwischen benachbarten Gitteratomen nicht zu derart großen Kopplungsparameter führen können, wie sie bei den Übergangsmetallen Fe, Co und Ni auftreten und im nächsten Kapitel diskutiert werden.

#### 1.1.3.1 Austauschfeld und Heisenbergmodell

Das *Curie-Weiss-Gesetz* beschreibt das Verhalten einer ferromagnetischen Substanz im paramagnetischen Bereich für  $T > T_C$ . Für die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität  $\chi$  gilt:

---

<sup>4</sup>Neben den reinen Antiferromagneten und Ferrimagneten existiert noch ein breites Spektrum an weiteren magnetischen Strukturen wie etwa spiral- und sinusförmige Spinanordnungen (helical spin structures) z.B. [KOE65].

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad (1.10)$$

P. Weiss postulierte 1907 eine Wechselwirkung [KRO89], die in einer paramagnetischen Substanz bestrebt ist, die magnetischen Momente der Atome oder Ionen zueinander parallel auszurichten und damit die spontane ferromagnetische Magnetisierung zu erhalten. Formal kann dies durch die Einführung eines hypothetischen Magnetfeldes  $\mathbf{B}_W$  (Weiss'sches Feld, Austauschfeld oder Molekularfeld) beschrieben werden. Die Wechselwirkungsenergie zwischen einem Spin und dem Austauschfeld muss daher von der Größenordnung der thermischen Energie bei  $T_C$  sein. Für Eisen und andere 3d-Elemente ergibt sich daher ein „Feld“<sup>5</sup> von etwa  $10^3\text{T}$  (Tabelle 1.1). Die Dipol-Dipol Wechselwirkung kann nicht dafür verantwortlich sein, da ein permanenter Dipol  $\mu_B$  im Abstand einer Gitterkonstante  $a$  ein Magnetfeld nur in der Größenordnung

$$\mathbf{B}_{\text{Dip}} \approx \frac{\mu_B}{a^3} \approx 0.1\text{T} \quad (1.11)$$

erzeugt. Es würden sich dadurch umgekehrt nur Ordnungstemperaturen von  $T < 1\text{K}$  ergeben.

	$T_C$ [T]	$C$ [K]	$M_S(0)$ [ $10^6\text{A/m}$ ]	$B_A$ [T]
Fe	1043	2.22	1.746	1031
Co	1395	2.24	1.446	1132
Ni	629	0.588	0.510	685

**Tabelle 1.1: Curie-Temperatur  $T_C$ , Curie-Konstante  $C$ , spontane Magnetisierung  $M_S$  bei  $T=0\text{K}$  und Austauschfeld  $B_A$  für Fe, Co und Ni [KOP93].**

Die Erklärung des Ferromagnetismus liefert die Quantenmechanik durch eine Kombination aus Coulombwechselwirkung und Pauliprinzip. Sie fordert eine total antisymmetrische Gesamtwellenfunktion  $\psi_{\text{Ges}}$  aus Orts-  $\psi_{\text{Ort}}$  und Spinwellenfunktion  $\psi_{\text{Spin}}$  der Elektronen (Fermionenstatistik). In einer vereinfachten Vorstellung müssen durch das Pauliprinzip Elektronen mit parallelem Spin (symmetrische Spinwellenfunktion) einen größeren mittleren Abstand (antisymmetrische Ortswellenfunktion) voneinander einnehmen als solche mit antiparallelem Spin (antisymmetrische Spinwellenfunktion  $\leftrightarrow$  symmetrische Ortswellenfunktion). Die Ladungsverteilungen sind daher unterschiedlich und damit die Coulombpotentiale. Es ergeben sich somit unterschiedliche Energien für parallele und antiparallele Spinorientierungen. Die Energiedifferenz zwischen diesen beiden Konfigurationen wird als Austauschenergie bezeichnet.

In den meisten Fällen wird aber keine ferromagnetische Ordnung begünstigt, weil durch den Gewinn an potentieller Energie bei paralleler Spinstellung gleichzeitig eine Zunahme an kinetischer Energie einhergeht, die diesen Gewinn überkompensiert. Eine Veranschaulichung liefert das Modell des freien Elektronengases mit doppelter Besetzung aller Zustände  $\mathbf{k}$  innerhalb einer Fermikugel mit Radius

<sup>5</sup>Abweichend von der exakten Definition von  $B[\text{T}]$  als Flussdichte („Laborsprache“).

$$\mathbf{k}_F = (3\pi^2 n)^{1/3}; \text{ mit } n = N/V \text{ und} \quad (1.12)$$

$$\mathbf{E}_{\text{kin}} = N \frac{3}{5} \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_F^2}{2m_e} \text{ als kinetische Energie.} \quad (1.13)$$

Im ferromagnetischen Fall ist jeder Zustand innerhalb der Fermikugel nur einfach besetzt. Damit ist ihr Volumen verdoppelt und  $\mathbf{k}_F$  wächst um den Faktor  $2^{1/3}$ , die kinetische Energie um  $2^{2/3}$ . Die gewonnene Austauschenergie kann diese Zunahme nicht mehr kompensieren. Vollständig delokalisierte Elektronen zeigen daher keine Tendenz zum Magnetismus.

In manchen Festkörpern, insbesondere bei den 3d-Metallen, wird jedoch eine parallele Spineinstellung bevorzugt, da hier die Zunahme an kinetischer Energie kleiner ist als der Gewinn an potentieller Energie. Der Hamiltonoperator für gekoppelte Systeme enthält nicht nur die kinetischen und potentiellen Energien für ein isoliertes Atom ( $\mathbf{H}_{\text{int}}$ ), sondern auch die Coulombenergien durch die Wechselwirkung mit den benachbarten Atomen ( $\mathbf{H}_{\text{ext}}$ ). Die Spinwellenfunktionen zweier benachbarter Atome dürfen daher nicht wie bei isolierten Atomen getrennt voneinander betrachtet werden, sondern bilden auf Grund des Pauliprinzips eine gemeinsame Spinwellenfunktion.

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_{\text{int}} + \mathbf{H}_{\text{ext}} = \mathbf{E}_0 - A_{12}(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2) \quad (1.14)$$

Für die Beschreibung des Ferromagnetismus ist  $\mathbf{E}_0$  wegen der Unabhängigkeit von der Symmetrie der Ortswellenfunktion unerheblich. Die Spinwellenfunktionen zweier gekoppelter Atome mit den Spindrehimpulsen  $\mathbf{S}_1$  und  $\mathbf{S}_2$  mit unterschiedlichen Eigenwerten für parallele und antiparallele Spinausrichtung sind Eigenfunktionen des Spin-Spin Operators ( $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ ). Die Ursache der Austauschwechselwirkung ist das Austauschintegral  $A_{12}$ . Es enthält die Integration der Coulombwechselwirkungsenergie über die Ortswellenfunktion. Der isotrope Spin-Hamiltonoperator des Heisenbergmodells  $\mathbf{H}_{\text{Spin}}$  [HEI28] ist eine Verallgemeinerung des Spin-Spin Operators auf ein System  $n$  gekoppelter Atome unter der Voraussetzung, dass nur jeweils benachbarte Atome einen Beitrag zur ferromagnetischen Kopplung liefern.

$$\mathbf{H}_{\text{Spin}} = -\sum_{ij}^n A_{ij}(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) \quad (1.15)$$

Die energetisch günstigste Konfiguration bestimmt die Art der Kopplung und damit den vorherrschenden Magnetismus im Grundzustand [Kop93]. Ist das Austauschintegrals  $A_{12} < 0$ , so handelt es sich um eine antiparallele Spinstellung (Ferri- bzw. Antiferromagnetismus). Für  $A_{12} > 0$  liegt eine parallele Kopplung und damit Ferromagnetismus vor.

### 1.1.3.2 Bandmagnetismus, Stonerkriterium und Hubbard-Modell

Für Elektronen, die in einfacher Weise weder als frei noch als lokalisiert korrekt behandelt werden können, z.B. die 3d-Elektronen der ferromagnetischen Metalle Fe, Co, Ni, ist eine

Berechnung der Austauschenergie schwieriger. Bandferromagneten können nicht allein durch die interatomare Austauschkopplung zwischen den 3d Elektronen beschrieben werden, sondern es muss noch deren Wechsel von einem Gitterplatz zum nächsten mit berücksichtigt werden. Die einfachste Beschreibung hierzu ist das *Hubbard-Modell* mit zugehörigem Hamiltonoperator:

$$\mathbf{H}_{\text{BD}} = \sum_{ij\sigma} \mathbf{T}_{ij} a_{i\sigma}^+ a_{j\sigma}^- + \frac{1}{2} V_{\text{Pot}} \sum_{i\sigma} n_{i\sigma} n_{i-\sigma} \quad (1.16)$$

mit  $n_{i\sigma} = a_{i\sigma}^+ a_{i\sigma}^-$  als Teilchenzahloperator und  $a_{i\sigma}^{+/-}$  als Erzeugungs- bzw Vernichtungsoperator eines Elektrons mit Spin  $\sigma$  am Gitterplatz  $r_i$ . Das intraatomare Coulombfeld wird durch  $V_{\text{Pot}}$  beschrieben, die Hopping-Integrale  $\mathbf{T}_{ij}$  enthalten den Einfluss des Gitterpotentials und beschreiben den Wechsel der Elektronen zwischen den Gitterplätzen  $r_i$  und  $r_j$ .

Damit koppeln die delokalisierten Leitungsbandelektronen mit ihren Spinmomenten, es kommt zu einer Verschiebung und abhängig von deren Höhe auch zu einer Abweichung der Form der Leitungsteilbänder für Majoritäts- und Minoritätsspin. Durch diese Verschiebung werden Elektronen vom Minoritäts- zum Majoritätsband umverteilt und in der Summe entsteht ein Leitungsband mit einem von Null verschiedenen Spinmoment und einer erhöhten kinetischen Energie. Auch hier entscheidet die Abnahme der potentiellen Energie im Vergleich zur Zunahme der kinetischen Energie über das Auftreten von Ferromagnetismus. Eine hinreichende Bedingung für Ferromagnetismus liefert das *Stoner-Wohlfahrt-Kriterium* [STO47]:

$$A \cdot \rho(\mathbf{E}_F) > 1 \quad (1.17)$$

$A$  ist das Austauschintegral (*Stoner-Hubbard-Parameter*) und  $\rho(\mathbf{E}_F)$  die Zustandsdichte an der Fermikante. Eine Zunahme an kinetischer Energie fällt umso geringer aus, je höher die Zustandsdichte  $\rho(\mathbf{E})$  des Leitungsbandes an der Fermikante  $\mathbf{E}_F$  ist. Eine Absenkung der Gesamtenergie des Elektronensystems entsteht im *Stoner-Modell* durch die Verschiebung des Majoritätsbandes unter die Fermikante um den Betrag der ferromagnetischen Austauschspaltung. Das *Stoner-Wohlfahrt-Kriterium* erfüllen von den 3d-Übergangsmetallen wiederum nur Fe, Co und Ni, was ihre entscheidende Bedeutung für den Bandmagnetismus herausstellt. Die 3d-Elektronen steuern einen sehr großen Beitrag durch ihre d-d-Hybridisierung zur Zustandsdichte bei. Bandstrukturechnungen von Fe und Ni zeigen eine im Wesentlichen konstante Verschiebung der spinpolarisierten Zustandsdichten um die Austauschspaltung gegeneinander [MOR03].

## 1.2 Die Lanthanmanganate $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$

Wegen der großen Elektronegativität des Sauerstoffes und der Ladungsneutralität des Festkörpers liegen in der undotierten Ausgangssubstanz  $\text{LaMnO}_3$  die Lanthan- und Manganionen in dreiwertig positiv geladener Form als  $\text{La}^{+3}$  und  $\text{Mn}^{+3}$  vor. Erfolgt eine zusätzliche Dotierung mit zweiwertigen Erdalkaliionen ( $\text{M} = \text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Sr}^{+2}$  oder  $\text{Ba}^{+2}$ ), so muss zur Wiederherstellung der Ladungsneutralität eine mit dem Dotierungsgrad  $x$  skalierende Anzahl Mn-Ionen in

den  $\text{Mn}^{+4}$  Zustand überwechseln. Formal nimmt die Summenformel die Form  $\text{La}_{1-x}^{+3}\text{M}_x^{+2}\text{Mn}_{1-x}^{+3}\text{Mn}_x^{+4}\text{O}_3^{-2}$  an, wobei in der Praxis durchaus Abweichungen z.B. durch Sauerstoffdefizite auftreten können, die zusätzlich das Verhältnis von  $\text{Mn}^{+3}$  zu  $\text{Mn}^{+4}$  verändern. Im Folgenden soll nun speziell auf  $\text{M}=\text{Ca}$  eingegangen werden, da die Messungen in dieser Arbeit zum Teil an  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  durchgeführt wurden.

### 1.2.1 Kristallstruktur von $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

Die physikalischen Eigenschaften von  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  können sich mit  $x$  zwar grundsätzlich ändern, die Kristallstruktur bleibt jedoch gleich. Es handelt sich hierbei um das im Idealfall kubische System des Perowskit (Abbildung 1.1) mit der allgemeinen Summenformel  $\text{ABO}_3$ , mit den Metallkationen  $\text{A}^{+n}$  und  $\text{B}^{+m}$  ( $n/m=1/5, 2/4$  oder  $3/3$ ) und den Sauerstoffanionen  $\text{O}^{-2}$ . Im Normalfall besitzen die B-Kationen einen erheblich kleineren Radius als die miteinander vergleichbaren A-Kationen und Sauerstoffanionen [HEN85].

Bei undotiertem  $\text{LaMnO}_3$  handelt es sich um eine stark orthorhombisch verzerrte Perowskitstruktur mit zwei verschiedenen Verzerrungsarten, die unterschiedliche Auswirkungen auf die Kristallstruktur besitzen. Die erste Art entsteht aus der lokalen Verzerrung der 6 O-Ionen des Oktaeders um das Mn-Zentralion. Damit ergeben sich unterschiedliche Mn-O Bindungslängen, die sich um fast 12% unterscheiden [ELE71] [NOR95] [MOU96]. Die zweite Art betrifft die Verkippung des gesamten Sauerstoffoktaeders. Als Resultat daraus entsteht insgesamt eine orthorhombische  $Pnma$ -Struktur mit vier Formeleinheiten pro Einheitszelle.

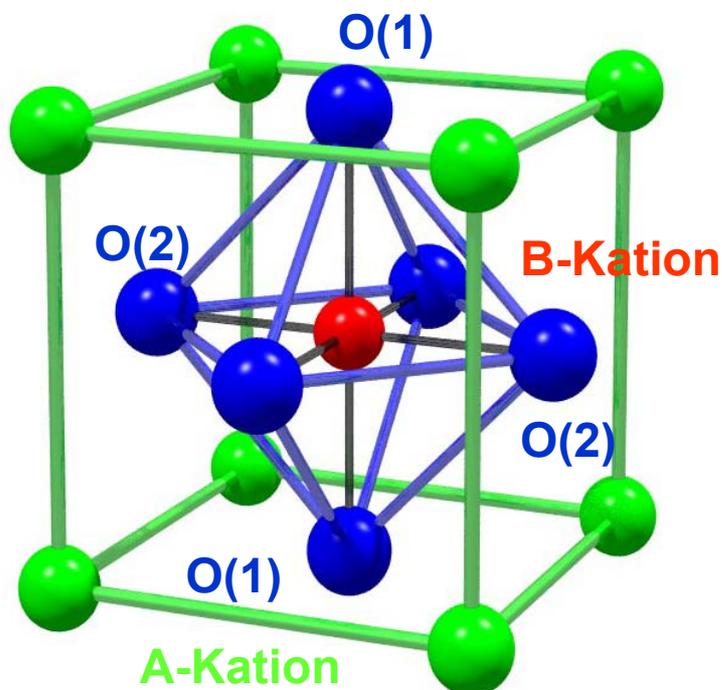


Abbildung 1.1: Allgemeine Perowskitstruktur  $\text{ABO}_3$ . Die A-Kationen (grün) bilden ein einfach kubisches Gitter, wobei die Würfelmitten von den B-Kationen (rot) besetzt werden. Auf den Flächenmitten befinden sich die Sauerstoffanionen (blau). Jedes B-Kation ist von einem Oktaeder aus 6 O-Ionen umgeben. Die zwei Sauerstoff-Apexionen werden mit O(1), die vier in der Basalebene des Oktaeders mit O(2) bezeichnet. Die Größenverhältnisse der Ionen sind nicht maßstabsgerecht.

Auch  $\text{CaMnO}_3$  besitzt eine  $Pnma$ -Struktur, jedoch ist hier die orthorhombische Verzerrung schwächer ausgeprägt. Sie wird hauptsächlich durch die Verkippung des Sauerstoffoktaeders wegen dem nicht idealen Verhältnis der Ionenradien von  $\text{Ca}^{+2}$  und  $\text{O}^{-2}$  hervorgerufen und we-

niger durch unterschiedliche Mn-O Bindungslängen, die sich nur um höchstens 0.4% unterscheiden [POE82].

Aus der Geometrie der Abbildung 1.1 kann direkt die folgende Beziehung der Radien der Ionen A, B und O ermittelt werden:

$$\mathbf{r}_A + \mathbf{r}_O = \sqrt{2}(\mathbf{r}_B + \mathbf{r}_O) \quad (1.18)$$

Die Perowskitstruktur tritt auch dann noch auf, wenn Gl. 1.18 nur näherungsweise erfüllt wird [GOL26]. Der Toleranzfaktor  $t$  wird hier als Maß für die Abweichung von der idealen Perowskitstruktur definiert:

$$t = \frac{\mathbf{r}_A + \mathbf{r}_O}{\sqrt{2}(\mathbf{r}_B + \mathbf{r}_O)} \quad (1.19)$$

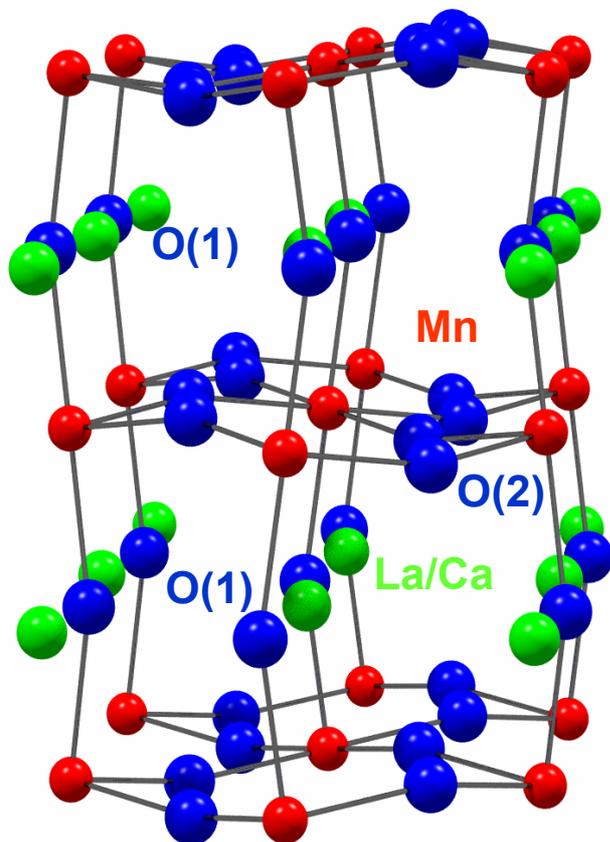
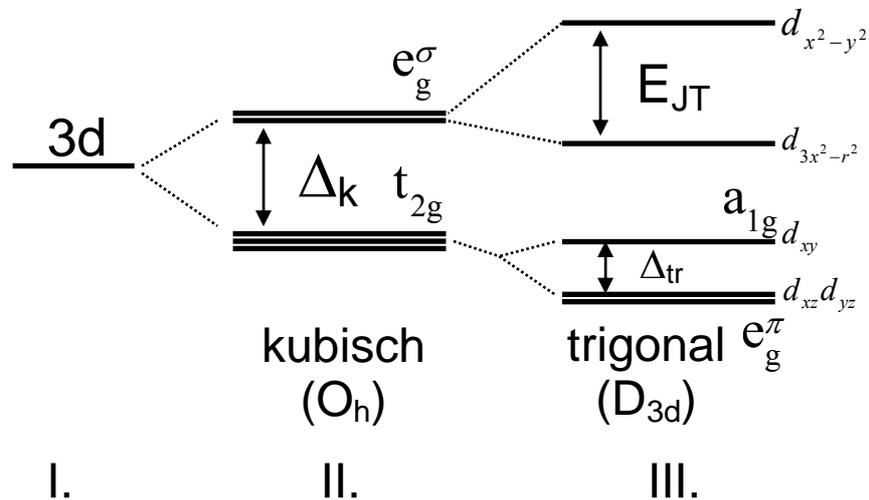


Abbildung 1.2: Orthorhombische *Pnma*-Einheitszelle von  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ . Manganionen sind rot, Lanthan- bzw. Kalziumionen grün und Sauerstoffionen blau dargestellt. Als O(1) werden die Apexionen an der Spitze und als O(2) die in der Basalebene des  $\text{MnO}_6$ -Oktaeders bezeichnet. (Darstellung anlehend an [DAI96]).

Für die Berechnung von  $t$  für dotierte Systeme muss das arithmetische Mittel aus den Radien der Ionen gebildet werden, die die A- bzw. B-Plätze besetzen. Für verschiedene Kalzium-Dotierungsgrade ist die Kristallsymmetrie im Detail monoklin, orthorhombisch oder rhombohedral verzerrt [GOO70].  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  (Abbildung 1.2) besitzt ebenfalls eine orthorhombische *Pnma*-Einheitszelle, wobei der Toleranzfaktor von  $t=0.97$  [SHA76] auf einen von der orthorhombischen Kristallstruktur leicht abweichenden Charakter hindeutet. Einen Überblick über die Kristallstrukturkenngrößen der  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  sehr ähnlichen Kristallstruktur von

$\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$  findet sich bei Dai et al. [DAI96] und von  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  bei Groß et al. [GRO99].

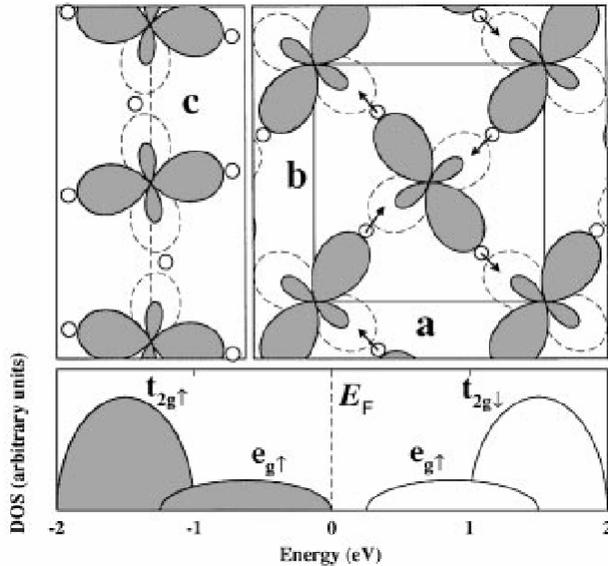
## 1.2.2 Kristallfeldaufspaltung und Jahn-Teller Effekt



**Abbildung 1.3:** Aufspaltung der elektronischen Struktur der 3d Zustände von Mn: I. Vollständig entarteter atomarer 3d Zustand. II. Aufspaltung im kubischen Kristallfeld. III. Jahn-Teller Aufspaltung bei  $\text{Mn}^{+3}$ . Die Jahn-Teller-Aufspaltung  $E_{JT}$  ist um ein vielfaches größer als die Aufspaltung  $\Delta_{tr}$ . Darstellung anlehend an [FAL97] und [GOM98].

Durch die  $\text{Mn}^{+3}/\text{Mn}^{+4}$  Mischvalenz besitzt das System  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$  in den Mn 3d Zuständen  $4-x$  Elektronen. Die wichtigsten energetischen Beiträge zu diesen Zuständen sind die Kristallfeldaufspaltung, der *Jahn-Teller* (JT)-Effekt [JAH37] [JAH38] und die Hundsche Kopplung. Da sowohl  $\text{Mn}^{+3}$  als auch  $\text{Mn}^{+4}$  den Mittelpunkt eines  $\text{MnO}_6$  Oktaeders darstellen, bewirkt diese kubische Kristallfeldumgebung eine Aufspaltung der atomar 5-fach entarteten Mn 3d Zustände in ein  $t_{2g}$ -Tripletts ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  und  $d_{xz}$  Orbitale) und ein  $e_g$ -Doublett ( $d_{x^2-y^2}$  und  $d_{3x^2-r^2}$  Orbitale).

Die starke Hundsche Kopplung erzwingt eine Parallelstellung aller Elektronenspins und damit eine dreifache Besetzung des  $t_{2g}$ -Zustandes mit Gesamtspin  $S=3/2$ . Sie bilden einen Teil des Valenzbandes und sind auf ihren Plätzen lokalisiert. Nur bei  $\text{Mn}^{+3}$  ist der  $e_g$ -Doublettzustand mit dem mobilen vierten, wieder auf Grund der ersten Hundschen Regel spinparallelen Elektron einfach besetzt. Der JT-Effekt bewirkt eine Aufhebung der zweifachen Entartung dieses  $e_g$ -Zustandes und in der Gesamtheit kommt es dadurch zur Energieabsenkung. Der JT-Effekt besagt, dass bei nur teilweise gefüllten, entarteten Orbitalen eines Moleküls, die Elektronenkonfiguration eine niedrigere Symmetrie als die Konfiguration der Atomkerne besitzt. Dadurch entstehen Kräfte, die auf die Atomkerne zurückwirken. Die Molekülform verzerrt sich dadurch. Dies führt wiederum zu einer Reduzierung der Symmetrie, die Entartung wird aufgehoben und es kommt zu einer Aufspaltung der Energieniveaus (JT-Splitting). Die Energie wird durch präferenzielle Besetzung des hinterher tiefer liegenden Energieniveaus im Molekül oder Festkörper erniedrigt. Bei einem freien Molekül kommt es so zu einer Oszillation zwischen allen energetisch entarteten Formen [FAL97].



**Abbildung 1.4:** Oberer Bereich: „Orbital ordering“ entlang der c-Achse und in der a-b Ebene der orthorhombisch Einheitszelle. Besetzte  $e_g$ -Zustände mit  $3x^2-r^2$  und  $3y^2-r^2$  Symmetrie sind schattiert, unbesetzte  $e_g$ -Zustände mit  $y^2-z^2$  und  $x^2-z^2$  Symmetrie gestrichelt. Kennzeichnung der lokalen Verschiebungen der Sauerstoffatome mit Pfeilen. Unterer Bereich: Durch LSDA berechnete schematische spin aufgelöste Bandstruktur der  $t_{2g}$ - und  $e_g$ -Zustände [SOL96]

Der Regelfall ist eine statische Verzerrung in regelmäßiger Anordnung im Kristall durch den kooperativen JT-Effekt. Bei  $\text{LaMnO}_3$  verkippeln die  $\text{MnO}_6$ -Oktaeder im Kristallverband so, dass dem einen besetzten  $e_g$ -Orbital mehr Platz zur Verfügung steht, während dem anderen der Platz eingeschränkt wird („Orbital Ordering“ Abbildung 1.4).

### 1.2.3 CMR-Effekt und PI-FM Übergang

Ändert ein Material durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes seinen spezifischen elektrischen Widerstand  $\rho$ , so wird dieser Effekt als Magnetowiderstand bezeichnet. Es existieren zwei Definitionen:

$$\mathbf{MR}_0(H, T) = \frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{\rho(H, T) - \rho(0, T)}{\rho(0, T)} \cdot 100\% \quad (1.20)$$

und

$$\mathbf{MR}_H(H, T) = \frac{\Delta\rho}{\rho_H} = \frac{\rho(H, T) - \rho(0, T)}{\rho(H, T)} \cdot 100\%. \quad (1.21)$$

Bei Normierung der Widerstandsänderung auf den Widerstand im Magnetfeld (Gl. 1.21) kann bei den Manganaten  $\mathbf{MR}_H$  sehr große Werte von über 10<sup>5</sup>% [COR94] annehmen, woher sich die Bezeichnung **Colossal MagnetoResistance** ableitet. Erste Magnetowiderstandsmessungen an  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  Keramiken wurden schon relativ früh durchgeführt [VOL54], zeigten aber mit  $\mathbf{MR}_H = 7\%$  im Vergleich zu heutigen Werten nur kleine Effekte, die aber im Vergleich zu den damals bekannten Werte von Metallen auffallend groß waren. Erst Messungen an dünnen La-Manganatfilmen riefen durch ihre hohen Widerstandsänderungen von 112% [HEL93] und 150% [CHA93] schließlich in neuerer Zeit wieder enormes Interesse hervor.

Diese Widerstandsabnahme erfolgt aber nur bei Temperaturen unterhalb der materialspezifischen Metall-Isolator Übergangstemperatur  $T_{MI}$ , die in der Nähe der Curie-Temperatur  $T_C$  liegt. Diese Temperaturen hängen wiederum sehr empfindlich vom angelegten Magnetfeld ab und mit zunehmendem Feld verschiebt sich der Übergang vom paramagnetischen Isolator zum ferromagnetischen Metall zu höheren Temperaturen hin, bei gleichzeitiger Abnahme des Widerstandmaximums (Abbildung 1.5). Eine wichtige Rolle spielt bei den La-Manganaten aber die Dotierung, die über die  $Mn^{+3}/Mn^{+4}$  Mischvalenz und somit über metallisches bzw. isolierendes und das magnetische Verhalten entscheidet.

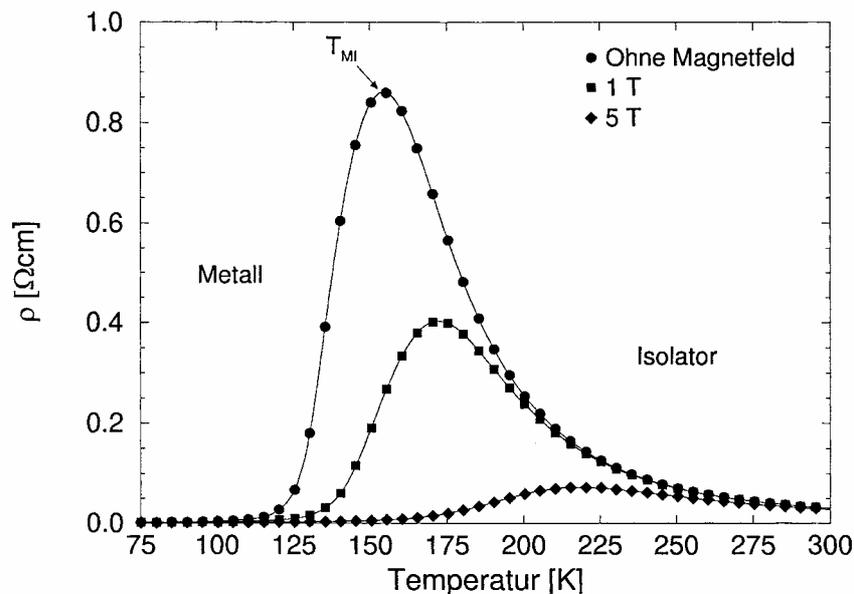


Abbildung 1.5: Spezifischer Widerstand eines 15nm  $La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$  Films in Abhängigkeit von Temperatur und Magnetfeld (entnommen aus [PRA00]).

Als schematisches Beispiel für die vielfältigen Eigenschaften der La-Manganate ist hier für  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  ein Phasendiagramm in Abbildung 1.6 aufgezeigt. So ist  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  nur im Bereich zwischen  $x \approx 0.2$  bis  $0.5$  ein ferromagnetisches Metall, wobei für  $x = 0.33$  die höchste Übergangstemperatur  $T_{MI} \approx 260K$  erreicht wird. Für höhere Ca-Dotierungsgrade ( $x \geq 0.5$ ) verhält sich das System wie ein antiferromagnetischer Isolator, wobei die Übergangstemperatur zunächst bis  $x \approx 0.63$  auf ein Maximum von ca. 270K ansteigt, um bei weiterer Erhöhung von  $x$  wieder abzufallen.

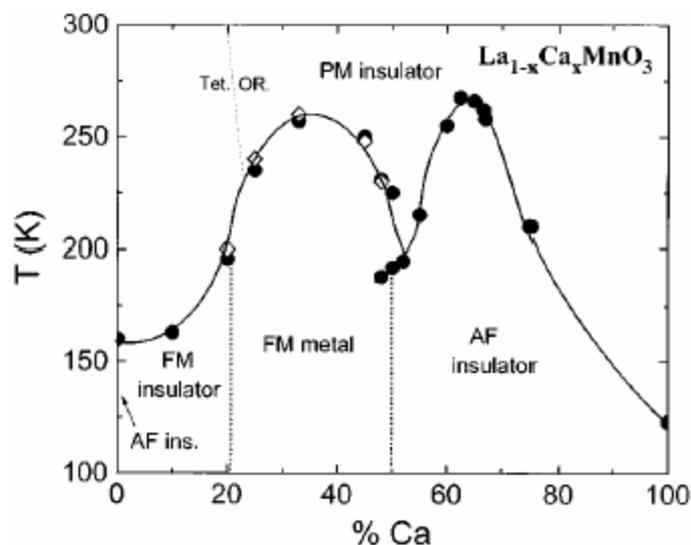


Abbildung 1.6: Schematisches Phasendiagramm von  $La_{1-x}Ca_xMnO_{3-\delta}$ . Offene Symbole bedeuten resistive, geschlossene magnetische Übergangstemperaturen (entnommen aus [RAM97]).

## 1.2.4 Die Ruddlesden-Popper Phase

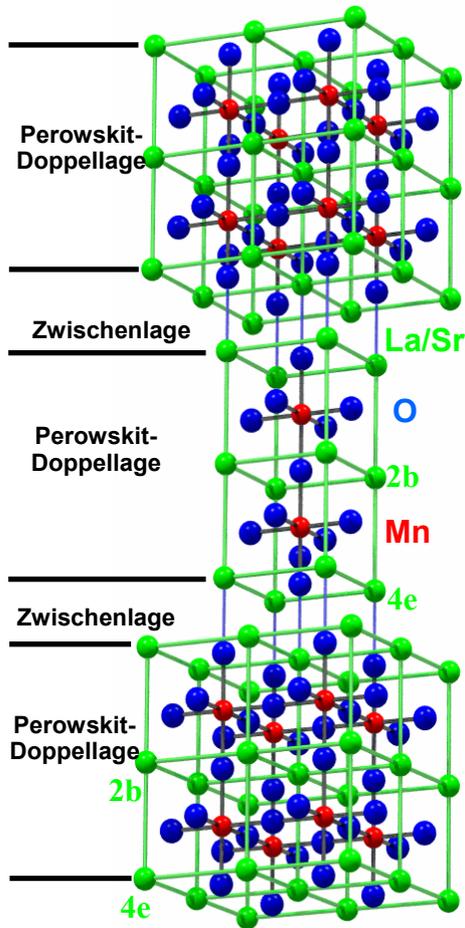


Abbildung 1.7: Kristallstruktur von  $(\text{La,Sr})_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ . Rot: Mn-, blau: O-, grün: La/Sr-Ionen. 2b und 4e: Unterschiedliche kristallogr. Positionen von La/Sr nach Wyckoff-Notation.

Valves darstellt [PER98], wobei je nach externem Magnetfeld die Doppellagen ferro- oder antiferromagnetisch zueinander orientiert sind und damit unterschiedliche Tunnelwiderstände besitzen [DIE91] [KIM96] [NAC01].

Die in dieser Arbeit untersuchten Viellagensysteme sind alle vom  $n=2$  Typus mit der in Abbildung 1.7 gezeigter Kristallstruktur. Nach jeder zweiten  $(\text{La,Sr})\text{MnO}_2$ -Lage mit Perowskitstruktur innerhalb der Einheitszelle ist eine unmagnetische isolierende Lage  $(\text{La,Sr})_2\text{O}_2$  mit Steinsalzstruktur eingeschoben. Diese Systeme gehören zur Symmetriegruppe  $I4/mmm$ . Für spätere technische Anwendungen muss die Curie-Temperatur oberhalb Raumtemperatur liegen und die notwendigen Magnetfelder verkleinert werden. Gezieltes Dotieren mit Übergangsmetallen führte aber bis jetzt meistens zu einer Absenkung von  $T_C$  [KRI99]. Das in dieser Arbeit untersuchte System  $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_{2-x}\text{Ru}_x\text{O}_7$  zeigt jedoch mit zunehmendem Rutheniumgehalt einen signifikanten Anstieg der Curie-Temperatur bei gleichzeitig abnehmender Gesamtmagnetisierung [WEI02]. Einen genaueren Einblick in die Eigenschaften der untersuchten Systeme wird später in den jeweiligen Kapiteln gegeben.

Der CMR-Effekt bei den dotierten La-Manganaten tritt verstärkt erst bei Magnetfeldern auf, die im einigen Tesla-Bereich liegen. Eine nichtmagnetische Zwischenlage kann jedoch einen Tunnelkontakt zwischen Manganatschichten bilden, die jeweils innerhalb einzeln für sich ferromagnetisch gekoppelt sind [LU96] [SUN96]. Durch diese Zwischenlage sind die Manganatschichten teilweise voneinander entkoppelt und können bereits durch Anlegen von relativ kleinen Feldern ( $\approx 11\text{mT}$ ) eine ferromagnetische Kopplung untereinander eingehen. Es bildet sich durch diese feldabhängige Kopplung daher auch senkrecht zu den Schichtebenen ein Magnetowiderstand aus. Deshalb sind neben den nahezu kubischen Perowskit-Systemen  $(\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3)$  seit einigen Jahren auch homologe Verbindungen vom Typ  $(\text{La,Sr})_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n=1,2,3$ ) [MOR96] Gegenstand intensiver Forschung. Diese Verbindungen, benannt nach Ruddlesden und Popper [RUD58], sind natürliche Vielschichtsysteme und verbinden so den CMR-Effekt der dreidimensionalen Perowskite mit dem eher zweidimensionalen Verhalten der GMR-Systeme [PER97]. Wird ihre effektive Dimensionalität von zwei auf drei durch Variation von  $n=1\dots\infty$  modifiziert, so verändern sich ihre Eigen-

schaften wie Magnetowiderstand und magnetische Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Kristalllagen drastisch [MAH96] [SES97] [DÖR99]. Neutronenstreuexperimente haben gezeigt, dass ein  $n=2$  System ein natürlich gewachsener Stapel von Spin-

## 1.2.5 Indirekte Austauschwechselwirkungen

Die bisher aufgeführten Austauschmechanismen sind durch den räumlichen Überlapp der Elektronenzustände alle direkter Natur, d.h. die den Magnetismus tragenden Wellenfunktionen besitzen einen nennenswerten direkten Überlapp. Diese scheiden deshalb zur Erklärung des magnetischen Verhaltens der Manganate aus, da die Manganionen zu weit voneinander getrennt sind.

### 1.2.5.1 Der Superaustausch

Der Superaustausch kann das Auftreten antiferromagnetischer Ordnung zusammen mit isolierendem Verhalten erklären. So sind z.B. im undotierten Lanthanmanganat die  $\text{Mn}^{+3}$  Ionen antiferromagnetisch gekoppelt<sup>6</sup>. Der eigentliche Wechselwirkungsmechanismus erfolgt über dazwischen liegende Sauerstoffionen. Es existiert ein direkter Überlapp der Mn 3d mit den O 2p Orbitalen (Abbildung 1.8). Damit besteht der Superaustausch aus zwei direkten Austauschprozessen nach dem Heisenbergmodell [NOL86].

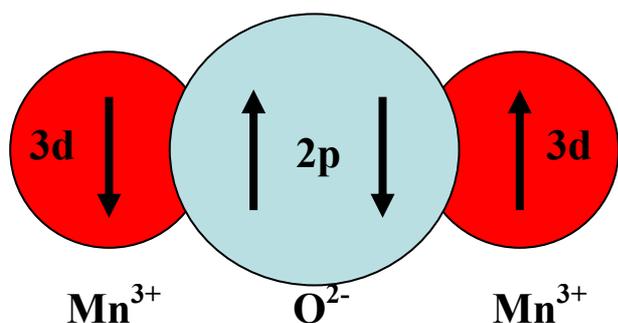


Abbildung 1.8: Superaustausch bei  $\text{LaMnO}_3$ . Größenverhältnisse der Mn 3d- (rot) und O 2p- (blau) Orbitale nicht maßstabsgerecht.

Wegen der Austauschwechselwirkung müssen die Elektronen in der gefüllten 2p Schale des Sauerstoffs auch zu einem gewissen Anteil den  $\text{Mn}^{+3}$  Ionen zugeordnet werden. Im Rahmen der Energie-Zeit Unschärfe lässt sich der Superaustausch mit Hilfe von virtuellen Lochanregungen beschreiben, die aber wegen des Pauli-Prinzips nur dann erlaubt sind, wenn eine antiparallele Spinorientierung der beiden Mn-Ionen vorliegt, was zur antiferromagnetischen Kopplung führt. Das O-Ion ist durch diese virtuellen Lochanregungen an der Kopplung beteiligt und kann dadurch auch ein geringes, magnetisches Moment besitzen.

### 1.2.5.2 Der Zener-Doppelaustausch

Der Doppelaustausch nach Zener [ZEN51b] erklärt in dotiertem  $\text{LaMnO}_3$  die Kopplung von Leitfähigkeit und Ferromagnetismus. Die Ursachen liegen in einer indirekten Wechselwirkung der drei Rumpfelektronen mit Spin  $S=3/2$  im  $t_{2g}$ -Zustand über das mobile  $e_g$ -Elektron der Mn-Ionen. Der Elektronentransfer von einem Mn-Ion zum nächsten ist energetisch begünstigt, wenn bei den beteiligten  $\text{Mn}^{+3}$ - und  $\text{Mn}^{+4}$ -Ionen die jeweiligen Spinmomente  $S$  der  $t_{2g}$ -Elektronen parallel stehen und der Spin des  $e_g$ -Elektrons bei der Bewegung unverändert bleibt. Dieser Mechanismus macht verständlich, dass für  $T > T_C$  CMR-Materialien durch ihre relative paramagnetische Spin-Unordnung Isolatorverhalten zeigen. Für  $T < T_C$  bewirkt die ferromagnetische Ordnung metallisches Leitungsverhalten. Dadurch kann ein großes äußeres

<sup>6</sup>Im Allgemeinen wird  $\text{LaMnO}_3$  nach der Wollan-Koehler Klassifizierung [WOL55] als isolierender A-Typ Antiferromagnet [MES01] mit  $T_N \approx 135\text{K}$  [GOO97] diskutiert, siehe aber auch [HUA97] und [SIN98].

Magnetfeld durch die erzwungene Ausrichtung der Spins den PI-FM (paramagnetischer Isolator - ferromagnetisches Metall) Phasenübergang zu höheren Temperaturen hin verschieben.

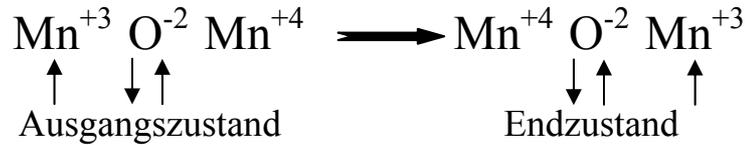


Abbildung 1.9: Doppelaustausch nach Zener. Der Sauerstoff ist permanent zweifach ionisiert.

Diese indirekte Wechselwirkung wird über das dazwischen liegende Sauerstoffion vermittelt. Das  $e_g$ -Elektron wechselt vom  $\text{Mn}^{+3}$ -Ion auf das  $\text{O}^{-2}$ -Ion, bei gleichzeitigem Übertritt eines Elektrons mit der gleichen Spinrichtung vom  $\text{O}^{-2}$ - zum  $\text{Mn}^{+4}$ -Ion (Abbildung 1.1). Es finden zwei simultane Elektronentransfers statt, was zum Namen Doppelaustausch führte. Durch den zueinander symmetrischen Anfangs- und Endzustand wird die quasifreie Bewegung des  $e_g$ -Elektrons ermöglicht. Die Wechselwirkung verläuft über den lokalisierten Gesamtspin der  $t_{2g}$ -Elektronen [NOL86]. Dieses Modell geht von einem permanenten zweifach ionisierten Sauerstoffion aus. Dadurch dürfte der Sauerstoff kein magnetisches Moment tragen.

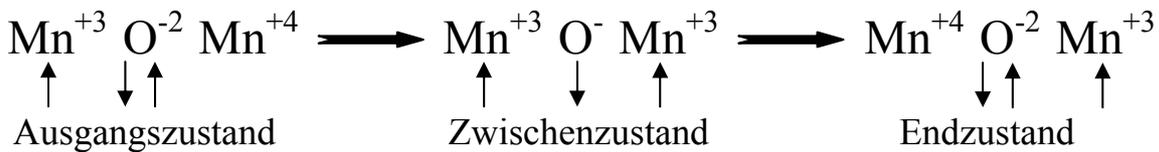


Abbildung 1.10: Doppelaustausch nach Anderson und Hasegawa.

In einer detaillierteren mathematischen Erklärung des Doppelaustausches nach Anderson und Hasegawa [AND55] existiert zusätzlich zu obigen Anfangs- und Endzuständen ein Zwischenzustand, in dem das Sauerstoffion einfach negativ ionisiert ist, damit ein magnetisches Moment besitzt und zu den Manganionen antiparallel orientiert ist (Abbildung 1.10).

In diesem semiklassischen Modell wird das Matrixelement  $t_0$  für ein Elektronentransfer von einem  $\text{Mn}^{+3}$ - zum benachbarten  $\text{Mn}^{+4}$ -Ion zusätzlich noch auf den Effektivwert  $t_{\text{eff}}$  reduziert, falls die gekoppelten Rumpfelektronen  $\mathcal{S}_1$  und  $\mathcal{S}_2$  ( $|\mathcal{S}_1|=|\mathcal{S}_2|=3/2$ ) nicht parallel zueinander ausgerichtet sind und miteinander den Winkel  $\Theta_{12}$  einschließen (Abbildung 1.11).

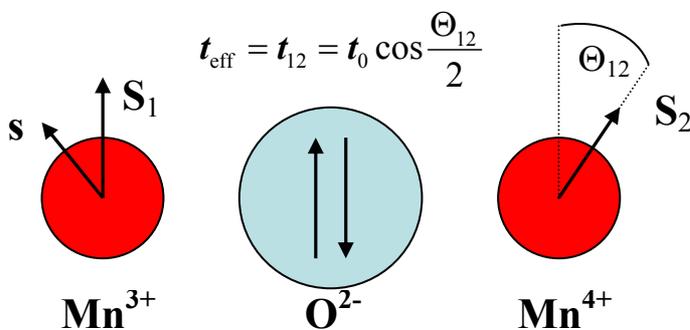


Abbildung 1.11: Darstellung der am Doppelaustausch beteiligten Spins (nach [AND55]), für eine nicht parallele Ausrichtung der Manganspins.

## 1.3 Theorie der spinabhängigen Röntgenabsorption

Das Konzept des XMCD-Effektes wurde zuerst durch Berechnung der resonanten Rumpf-Valenz Absorption von zirkular polarisiertem Licht als eine Funktion der Ni-Magnetisierung theoretisch aufgezeigt [ERS75] und später mit Hilfe der Absorptionsspektroskopie im Röntgenbereich der experimentellen Nachweis erbracht [SCH87].

Der XMCD-Effekt im XANES-Bereich ermöglicht es, *elementsselektiv* mit Hilfe der Summenregeln [THO92][CAR93] *Spin- und Bahnmomente* direkt in *absoluten Einheiten* von  $\mu_B$  zu bestimmen und durch Momentenanalyse [LAA97a][LAA97b][GOE01][GOE02a][GOE02b] sogar getrennt für *verschiedene Bereiche der Bandstruktur*. Dehnt man die spinabhängigen Absorptionmessungen auf den Energiebereich ab ca. 20eV oberhalb der Absorptionskante aus, so erreicht man den MEXAFS-Bereich und kann damit zusätzlich die magnetische Nahordnung um das Absorberatom ermitteln.

### 1.3.1 Photoeffekt und Fermis Goldene Regel

Im Energiebereich  $E_{\text{photon}} < 20\text{keV}$  ist der Photoeffekt die bestimmende Wechselwirkung zwischen Photonen und den Elektronen kondensierter Materie. Der Intensitätsverlust des Materie durchdringenden Photonenstrahl ist dabei proportional zur Primärintensität und zur Dicke der durchdrungenen Materieschicht. Es gilt das Exponentialgesetz der Röntgenabsorption (*Lambert-Beer* Gesetz):

$$I(E, x) = I_0(E) e^{-\mu(E) \cdot x} \quad (1.22)$$

Der Absorptionskoeffizient  $\mu(E)$ <sup>7</sup> ist dabei im Wesentlichen eine monoton fallende Funktion der Energie ( $\propto E^{-7/2}$ ) und stark materialabhängig ( $\propto Z^5$ ) [DAW74][BRA93]. Erreicht die Photonenenergie genau den Betrag, um ein Elektron von einer energetisch tiefer liegenden Schale über das Fermi-niveau in unbesetzte Zustände anzuregen, dann weist der Absorptionskoeffizient die charakteristischen Absorptionskanten, einen sprunghaften, stufenartigen Anstieg, auf. Mit Hilfe *Fermis Goldener Regel* (Störungstheorie 1. Ordnung) lässt sich der Absorptionskoeffizient des Photoeffekts berechnen:

$$\mu(E) = \sum_{|f\rangle, |i\rangle} |\langle f | \mathcal{W}(E) | i \rangle|^2 \cdot \rho_{|f\rangle}(E), \text{ mit} \quad (1.23)$$

$$\rho_{|f\rangle}(E) = (1 - n(E_f)) \cdot \delta(E_{\text{photon}} - E_f + E_i). \quad (1.24)$$

Der Wechselwirkungsoperator der Photoabsorption  $\mathcal{W}(E) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \cdot \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}$  vereinfacht sich in Dipol-Näherung zu  $\mathcal{W}(E) = \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}$ , mit  $\mathbf{p}$  als Impulsoperator des Elektrons und  $\boldsymbol{\varepsilon}$  als Polarisationsvektor des elektromagnetischen Feldes. Die Dipol-Näherung ist dann gerechtfertigt, wenn die Absorption an den innersten Schalen betrachtet wird, deren radiale Ausdehnung im Vergleich zur Wellenlänge der absorbierten Photonen sehr klein ist. Damit kann bei der Berechnung des

<sup>7</sup>Im Folgenden ist mit  $\mu(E)$  immer der Absorptionskoeffizient für den Photoeffekt gemeint.

Übergangsmatrixelementes in Gl. 1.23 die Integration von  $\langle f | \mathbf{W} | i \rangle = \int d^3r \psi_f^* \mathbf{W} \psi_i$  auf ein sehr kleines Volumen um das Absorberatom beschränkt werden. Der Absorptionskoeffizient ist somit proportional zum Betragsquadrat des Dipol-Übergangsmatrixelements  $M_{fi} = \langle f | \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} | i \rangle$  und zur Dichte der unbesetzten Endzustände oberhalb der Fermikante  $\rho_{|f\rangle}(E)$ , mit der Energieerhaltung durch die  $\delta$ -Funktion in Gl. 1.24.

Die erlaubten Übergänge bestimmen sich durch die Dipol-Auswahlregeln wegen der Drehimpuls- und Paritätserhaltung für den Bahndrehimpuls  $l$  und die magnetische Quantenzahl  $m$  folgendermaßen:

$\Delta l = \pm 1$  mit prinzipiell kleinerer Übergangswahrscheinlichkeiten für  $-1$  und

$$\Delta m_l = 0, \pm 1, \Delta m_s = 0$$

Wobei sich  $\Delta m_l = 0$  für linear polarisierte Strahlung und  $\pm 1$  für rechts bzw. links zirkular polarisierte Strahlung ergibt. Ohne Spin-Flip Prozesse gilt weiterhin  $\Delta m_s = 0$ .

### 1.3.2 Das EXAFS-Modell

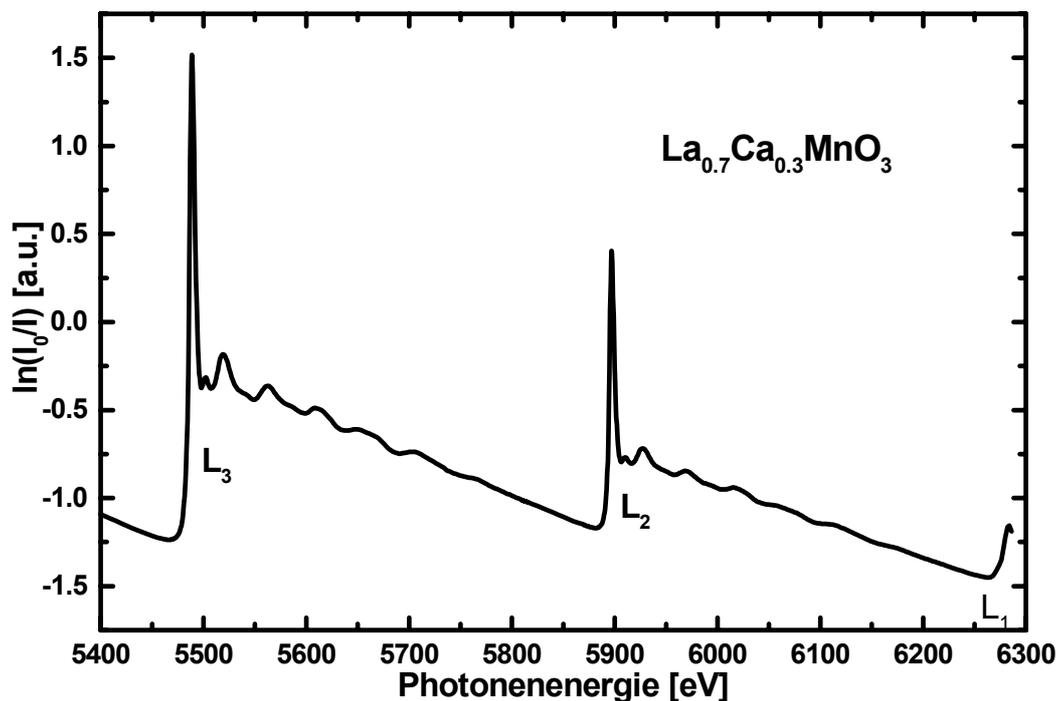
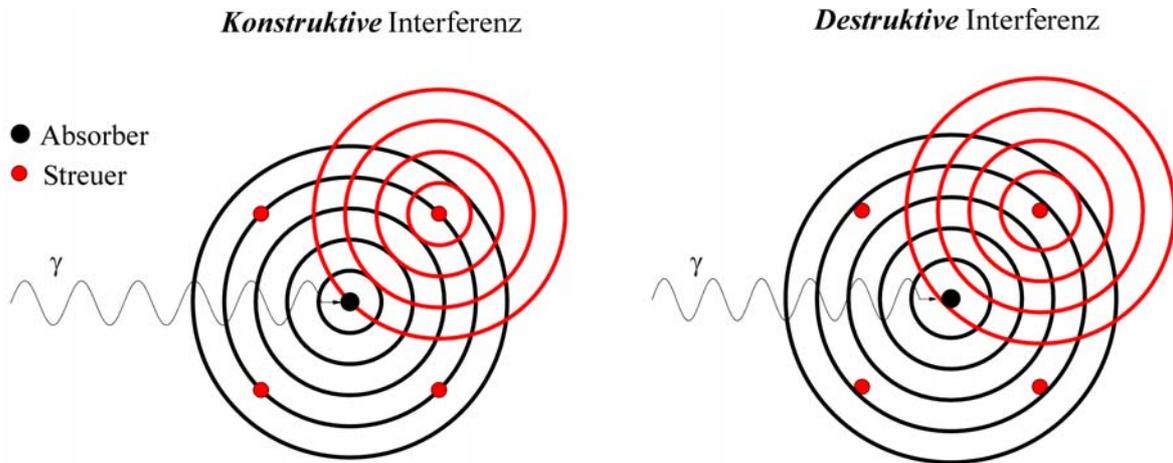


Abbildung 1.12: Das Absorptionsspektrum von  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  an den Lanthan  $L_3$ ,  $L_2$  und teilweise noch  $L_1$  Kanten. Direkt nach den Kanten sind die sog. weißen Linien gut zu erkennen, die auf die hohen Übergangsraten in das leere 5d-Band hinweisen. Oberhalb der Kanten sind jeweils die EXAFS-Oszillationen erkennbar.

Im Falle eines freien Atoms oder eines Edelgases ist  $\mu$  nur durch die Absorptionskanten unterbrochen. In Molekülen und speziell in Festkörpern ist dem Absorptionsprofil jedoch eine

oszillierende Struktur der EXAFS überlagert. Wenn das Profil nicht durch eine nächste Absorptionskante unterbrochen wird, können diese Strukturen bis zu 1600eV oberhalb der Kante nachgewiesen werden (Abbildung 1.12).



**Abbildung 1.13:** Die Interferenz zwischen der vom Absorberatom auslaufenden und vom Nachbaratom rückgestreuten Kugelwelle des Photoelektrons liefert die EXAFS-Oszillationen. Bei konstruktiver Interferenz ist der Absorptionsquerschnitt erhöht, bei destruktiver erniedrigt. Entscheidend für die Interferenzbedingung ist die Wellenlänge  $\lambda$  des Photoelektrons und der Abstand  $r_j$  zwischen beiden Atomen. Der tatsächliche Endzustand des Photoelektrons ist dann eine Linearkombination aus auslaufenden und rückgestreuten Kugelwellen, wobei der zu erreichende Endzustand während der Absorption schon vorliegt.

Als erster deutete Kronig [KRO32] die Ursachen der EXAFS richtig als kohärente Elektronenstreuung im Kristall (Abbildung 1.13). Für Energien oberhalb ca. 20eV der Bindungsenergie kann sich das herausgelöste Photoelektron als Kugelwelle mit einer kinetischen Energie  $E_{\text{kin}} = E_{\text{Photon}} - E_0$  im Kristall ausbreiten. Seine Wellenzahl lautet:

$$k = \frac{\sqrt{2m(E_{\text{Photon}} - E_0)}}{\hbar} \quad (1.25)$$

Erste theoretische Ansätze der EXAFS wurden schon in den frühen 70er Jahren des letzten Jahrhunderts von einigen Autoren gegeben [SAY71][LEE75][ASH75][LEE76]. Mit dem Koeffizienten  $\mu_{\text{atom}}$  als Absorption des freien Atoms ohne Nachbaratome lässt sich die EXAFS-Funktion  $\chi_0(k)$  aus den Oszillationen der Absorptionsspektren folgendermaßen ermitteln:

$$\chi_0(k) = \frac{\mu_0(k) - \mu_{\text{atom}}(k)}{\mu_{\text{atom}}(k)}. \quad (1.26)$$

Wenn es sich um Absorptionskanten mit Anfangszuständen mit s-Symmetrie (z.B. K und  $L_1$  Kanten mit  $l=0$ ) handelt und die Endzustände auf Grund der Dipol-Auswahlregeln p-Symmetrie besitzen, kann folgende theoretische EXAFS-Funktion [TEO86] angesetzt werden<sup>8</sup>:

<sup>8</sup>Für Absorptionskanten deren Anfangszuständen einen Drehimpuls ungleich Null besitzen ( $l \neq 0$ ), müsste Gl. 1.27 zwar erweitert werden, kann aber bei polykristallinen Proben und unter gewissen Näherungen weiterhin als gültig angesehen werden [TEO86][KNÜ95].

$$\chi(k) = -\sum_j N_j S_i(k) F_j(k) e^{-2\sigma_j^2(k)k^2} e^{-2r_j/\lambda_j(k)} \cdot \frac{\sin(2kr_j + 2\delta_i(k) + \Phi_j(k))}{kr_j^2} \quad (1.27)$$

Die einzelnen Größen sollen im Folgenden erläutert werden:

- Der Schalenradius  $r_j$  bezeichnet die halbe Weglänge des Streupfades. Im Falle von Einfachstreuung entspricht dies dem Abstand Absorberatom-Nachbaratom der Schale  $j$ . Eine Schale enthält identische Nachbaratome mit gleichem Abstand  $r_j$  vom Absorberatom.
- Die Koordinationszahl  $N_j$  ist die Anzahl der Nachbaratome mit gleichem Abstand vom Absorberatom. Mitberücksichtigt sind dabei unterschiedliche Atomsorten durch den Index  $j$  der Summe.
- Der Amplitudenreduktionsfaktor  $S_i$  berücksichtigt inelastische Verluste am Absorberatom. Diese führen zu einer Reduktion der EXAFS-Amplitude durch Zerstörung der Interferenzbedingung. Es wird hier zwischen *shake-up* und *shake-off* Prozessen unterschieden, wobei ein Photoelektron beim ersten Prozess ein Elektron aus den äußeren Schalen in ein höheres unbesetztes Niveau, beim zweiten ins Kontinuum anregt. Er lässt sich zerlegen in einen  $k$ -abhängigen Anteil  $R_j(k) = e^{-2\Im(2\delta_i(k))}$  und einen  $k$ -unabhängigen Anteil  $S_0^2$ , der sich ergibt aus der Bestimmung des Quadrats der atomaren Überlappintegrale, jeweils für gefüllte und leere kernnahe Orbitale aus denen angeregt wird.
- Durch den Debye-Waller Faktor  $\sigma_j$  wird die thermische Bewegung der Gitteratome  $\sigma_{vib}$  und die statistische Unordnung durch Gitterfehler im Kristall  $\sigma_{stat}$  miteinbezogen.

$$\sigma_j^2 = \sigma_{vib}^2 + \sigma_{stat}^2 \quad (1.28)$$

- Die mittlere freie Weglänge  $\lambda_j$  berücksichtigt inelastische Verluste der Kugelwelle auf ihrem Hin- und Rückweg zwischen Absorber- und Nachbaratom und Verluste am Nachbaratom selbst. Sie geht in Form eines exponentiellen Dämpfungsfaktors  $e^{-2r_j/\lambda_j(k)}$  in die Formel ein. Eine Abschätzung kann über die Beziehung:

$$\lambda(k) = \left( \eta \cdot \left( \left( \frac{\xi}{k} \right)^4 + k^n \right) \right)^{-1}, \text{ mit } (1 \leq n \leq 2) \quad (1.29)$$

erfolgen.  $\eta$  und  $\xi$  sind universelle Konstanten für verschiedene Materialien [TEO86].

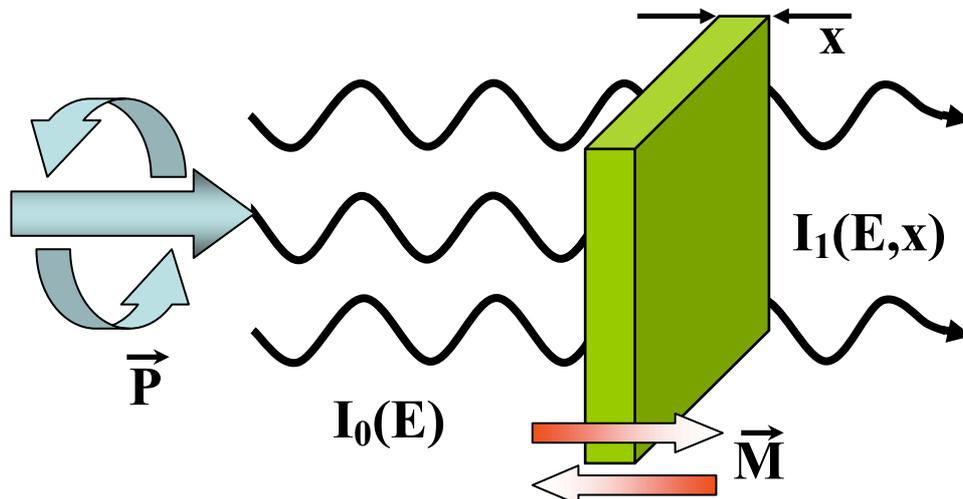
- Die Streuamplitude  $F_j$  und ihre Phase  $\Phi_j$  stellen die komplexe Streuamplitude des Streuprozesses am Nachbaratom dar.

- Eine weitere Phase  $2\delta_i$  berücksichtigt die Phasenverschiebung des Photoelektrons durch das Potential des Absorbers selbst, das vom Elektron beim Verlassen und Zurückkehren insgesamt zweimal durchlaufen werden muss.

### 1.3.3 Der XMCD-Effekt - Magnetischer zirkularer Röntgendichroismus

Der XMCD-Effekt ist die Abhängigkeit der Absorption zirkular polarisierter Röntgenstrahlung von der Magnetisierungskomponente der zu messenden Probe in Strahlrichtung. Ein einfaches Messprinzip in Transmissionsgeometrie zeigt Abbildung 1.14. Die Änderung des Absorptionskoeffizienten  $\Delta\mu(E)$  bei Umkehrung der Magnetisierungsrichtung oder symmetrisch dazu, bei Umkehrung der zirkularen Polarisation der einfallenden Strahlung, ist dann proportional zur Projektion von  $\mathbf{P}$  auf  $\mathbf{M}$ :

$$\Delta\mu \propto \Delta(\mathbf{M} \circ \mathbf{P}). \quad (1.30)$$



**Abbildung 1.14: Prinzipieller Aufbau eines XMCD-Experiments in Transmission. Zirkular polarisierte Röntgenstrahlung  $\mathbf{P}$  durchstrahlt eine von einem äußeren Magnetfeld parallel oder antiparallel zum einfallenden Strahl aufmagnetisierte Probe einer bestimmten Dicke  $x$  (grün). Strahlintensität vor der Probe  $I_0(E)$ , nach der Probe  $I_1(E, x)$  (anlehnend an [GOE02c]).**

In einem einfachen Zwei-Stufen Modell wird im ersten Schritt ein zirkular polarisiertes Photon absorbiert, wobei das vom Absorberatom aus der 2p-Schale emittierte Photoelektron eine atomare Spinpolarisation<sup>9</sup>  $\langle \sigma_z \rangle$  aufweist. Dieser Effekt ist im optischen Bereich als *Fano-Effekt* [FAN69] bekannt. Da die innersten Schalen eines Absorberatoms (K- und L-Schalen) weitestgehend unbeeinflusst vom äußeren Kristallfeld bleiben, wird die Photoelektronenpolarisation nur wenig von der Art des Absorberatoms oder der Gitterstruktur des Kristalls abhängen. Für den Wert der Photoelektronenpolarisation gilt dann [KNÜ95]:

<sup>9</sup>Definiert als mittlere Spinpolarisation der Photoelektronen für ein Absorberatom, das weder Spin- noch Bahnmoment aufweist.

$$\langle \sigma_z(m_{\text{photon}}) \rangle_{jl} \cong \frac{2l(j-l)}{2j+1} m_{\text{photon}} \quad (1.31)$$

Demzufolge beträgt sie für rechts zirkular polarisierte Strahlung an einer  $L_2$  Kante  $-1/2$  und an einer  $L_3$  Kante  $+1/4$ . Für  $L_1$  und K Kanten (mit  $l=0$ ) ergibt sich nach Gl. 1.31 keine Polarisation ( $\langle \sigma_z \rangle = 0$ ) für die Photoelektronen. Experimentell wird aber ein XMCD-Effekt beobachtet. Auf die Ursachen wird später noch genauer eingegangen.

Im zweiten Schritt wird das spinpolarisierte Photoelektron in freie 3d Zustände oberhalb der Fermikante eingebaut. Auf Grund der Austauschwechselwirkung sind diese 3d Zustände aufgespalten und es liegen unterschiedliche freie Spin-up und Spin-down Zustandsdichten nahe der Fermikante vor, woraus sich unterschiedliche Absorptionskoeffizienten für parallele und antiparallele Orientierung von Magnetisierung und Polarisationsvektor ergeben (Abbildung 1.15). Ein Problem ist jedoch der vor dem Absorptionsprozess sechsfach energetisch entartete 2p Zustand, aber die klare energetische Trennung in  $L_2$  (Übergang  $2p_{1/2} \rightarrow 3d$ ) und  $L_3$  (Übergang  $2p_{3/2} \rightarrow 3d$ ) Kanten im Experiment. Durch die Spin-Bahn Wechselwirkung findet zwar eine Aufspaltung der vorher entarteten 2p Zustände in energetisch getrennte  $2p_{3/2}$  und  $2p_{1/2}$  Zustände statt, aber erst nach dem Absorptionsprozess durch das entstandene 2p Loch.

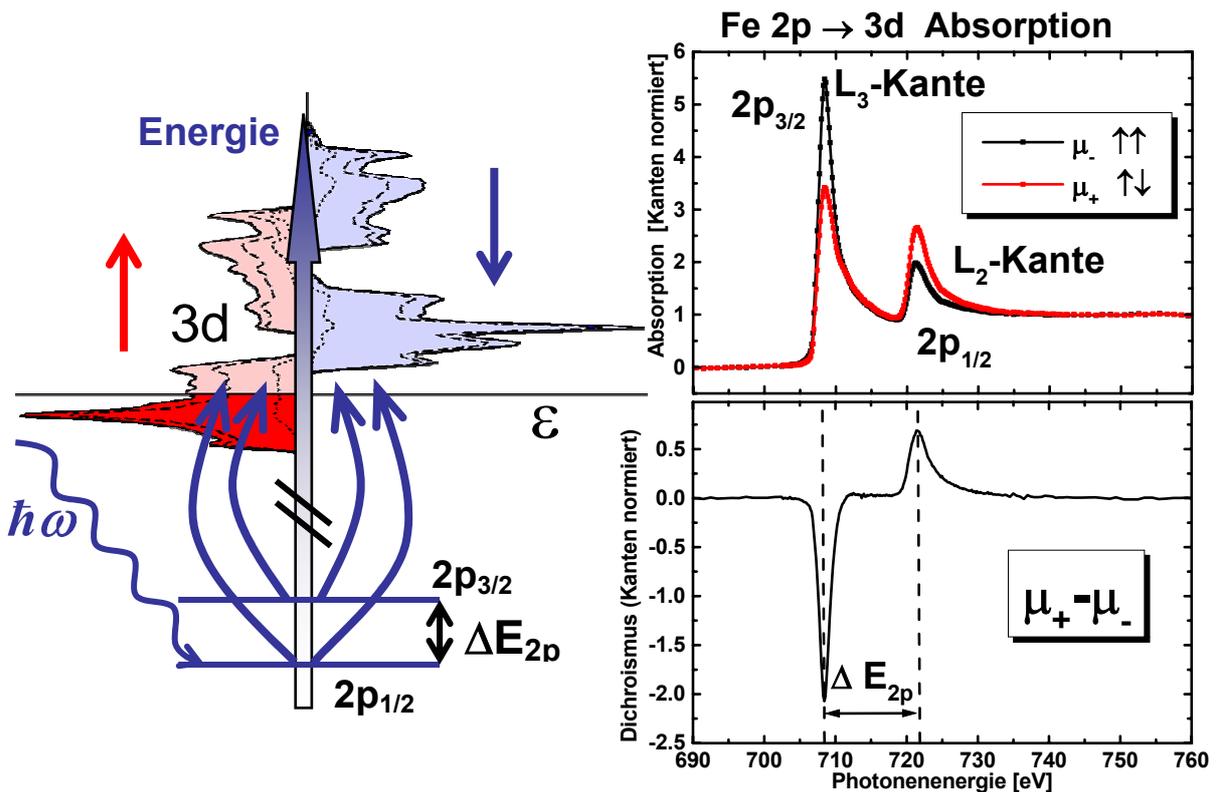


Abbildung 1.15: Links: 2-Stufen Modell der spinabhängigen Photoabsorption an 2p Zuständen. Die 3d Spin-up und Spin-down Zustände sind auf Grund der Austauschwechselwirkung energetisch zueinander verschoben. Rechts: Oben: Fe-Absorptionsspektrum an den  $L_2$ ,  $L_3$  Kanten für parallele und antiparallele Orientierung von Magnetisierung und Polarisation. Unten: Differenzspektrum als eigentliche XMCD-Messgröße (aus [GOE02c]).

Erst eine detaillierte quantenmechanische Betrachtung löst diese Problematik. Hier wird der Absorptionsprozess nicht mehr in zwei Teile zerlegt, sondern Anfangs- und Endzustand

gleichzeitig behandelt. Der Endzustand ist eine Kombination aus allen möglichen Zuständen, die hier auf Grund der Dipolwahlregeln nach dem Absorptionsprozess erreichbar sind. Die Aufspaltung in  $L_2$  und  $L_3$  Kanten ergibt dann unterschiedliche Übergangswahrscheinlichkeiten in verschiedene Endzustände durch die unterschiedlichen Übergangsmatrixelemente. Erweitert man Fermis Goldene Regel (Gl. 1.23), so lässt sich der Absorptionskoeffizient  $\mu_{\pm}$  für rechts und links polarisierte Strahlung unter Berücksichtigung der spinaufgespaltenen Zustandsdichte an der Fermikante direkt berechnen:

$$\mu_{\pm}(E) = \mu_0(E) \pm \mu_C(E) \propto \sum_{|f\rangle|i\rangle} |\langle f|W(E)|i\rangle|^2 \cdot (\rho_{|f\rangle}(E) \pm \langle \sigma_z \rangle \cdot \Delta\rho_{|f\rangle}(E)), \text{ mit (1.32)}$$

$$\rho_{|f\rangle}(E) = \rho_{|f\rangle}^+(E) + \rho_{|f\rangle}^-(E) \text{ und } \Delta\rho_{|f\rangle}(E) = \rho_{|f\rangle}^+(E) - \rho_{|f\rangle}^-(E). \text{ (1.33) und (1.34)}$$

Der Absorptionskoeffizient  $\mu_{\pm}$  wird dadurch in einen spinunabhängigen Teil  $\mu_0$  (Gl. 1.23) und einen spinabhängigen Teil  $\mu_C$  zerlegt. Das Skalarprodukt zwischen der Magnetisierung und dem Polarisationsvektor (vgl. Gl. 1.30) geht durch den Term  $\langle \sigma_z \rangle \cdot \Delta\rho_{|f\rangle}(E)$  in  $\mu_C$  ein.

### 1.3.4 Die Summenregeln nach Thole und Carra

Aus den gemessenen Absorptionskoeffizienten  $\mu_+(E)$  und  $\mu_-(E)$  lässt sich nun mit Hilfe der von Thole und Carra aufgestellten Summenregeln [THO92] [CAR93] die magnetischen Spin- ( $m_{\text{Spin}}$ ) und Bahnmomente ( $m_{\text{Orb}}$ ) getrennt voneinander berechnen. Für die  $L_{2,3}$  Kanten gilt:

$$m_{\text{Orb}} = -\frac{4}{3} \cdot \frac{\int_{L_3+L_2} (\mu_+ - \mu_-) dE}{\int_{L_3+L_2} (\mu_+ + \mu_-) dE} \cdot n_h \mu_B \quad (1.35)$$

$$m_{\text{Spin}} = -\frac{6 \cdot \int_{L_3} (\mu_+ - \mu_-) dE - 4 \cdot \int_{L_2+L_3} (\mu_+ - \mu_-) dE}{\int_{L_3+L_2} (\mu_+ + \mu_-) dE} \cdot n_h \left(1 + \frac{7\langle T_z \rangle}{2\langle S_z \rangle}\right)^{-1} \mu_B \quad (1.36)$$

Der Parameter  $n_h$  steht für die Anzahl der unbesetzten Elektronenendzustände. In dieser Arbeit wurde ausschließlich an Pulverproben bei relativ hohen Temperaturen gemessen. Damit vereinfacht sich Gleichung 1.35 zu:

$$m_{\text{Spin}} = -\frac{6 \cdot \int_{L_3} (\mu_+ - \mu_-) dE - 4 \cdot \int_{L_2+L_3} (\mu_+ - \mu_-) dE}{\int_{L_3+L_2} (\mu_+ + \mu_-) dE} \cdot n_h \mu_B \quad (1.37)$$

Dies ist gerechtfertigt, da gezeigt wurde, dass der Erwartungswert des magnetischen Dipoloperators  $T_z$  mit einer quadrupolaren Spindichte verknüpft ist und daher bei Mittelung über alle Raumrichtungen bei kubischer Symmetrie und bei nicht zu tiefen Temperaturen ver-

schwindet oder vernachlässigbar klein ist<sup>10</sup> [STÖ95a][CRO96]. Experimentell wurden die Summenregeln zuerst durch Messungen an den  $L_{2,3}$  Kanten von Fe und Co bestätigt [CHE95]. Die genaue energetische Separierbarkeit der  $L_2$  und  $L_3$  Kanten ist von grundlegender Bedeutung für die Anwendbarkeit von Gl. 1.36 bzw. 1.37, da hier, im Unterschied zu Gl. 1.35, die jeweiligen Flächenintegrale getrennt voneinander eingehen. Die Mn  $L_{2,3}$  Kanten liegen aber nur ca. 11eV auseinander und damit ragen Anteile der einen Kante immer in Anteile der anderen hinein. Dies führt bei Anwendung der Spinsummenregel zu unterschiedlichen Werten, je nach Lage der (willkürlich) gezogenen Grenze zwischen den Kanten.

### 1.3.5 Momentenanalyse

Mit Hilfe der so genannten Momentenanalyse [GOE01][GOE02a][GOE02b][GOE02c] ist es nicht nur möglich das zuletzt beschriebene Problem zu lösen und gesichertere Werte für das Spinmoment zu bekommen, sondern auch durch die jeweilige Form des XMCD-Spektrums Rückschlüsse auf die Zusammensetzung des magnetischen Momentes am jeweiligen Element im Kristallverband<sup>11</sup> zu ziehen [LAA97a][LAA97b]. Folgende Erklärung der Absorption für ein Modell unabhängiger Teilchen bei Metallen besitzt weitgehend Gültigkeit auch für Mn  $L_{2,3}$  Kanten [EBE89][STÖ95b]:

Der Operator  $T_q$  beschreibt die Übergangswahrscheinlichkeit eines Elektrons von einem Grundzustand  $(c, \frac{1}{2}, j)$  mit Bahn-, Spin- und Winkelanteilen  $(\gamma, \sigma, m)$  in eine nicht voll besetzte Valenzschale  $l$  mit Bahnkomponenten  $\lambda$  bei Anregung mit  $q$ -polarisiertem Licht ( $q=0$ : linear;  $q=\pm 1$ : zirkular) entlang der Magnetisierungsrichtung  $z$ . Er ist gegeben durch:

$$T_q = \sum_{\gamma\sigma} (-1)^{j+\lambda-m} \cdot \begin{pmatrix} l & 1 & c \\ -\lambda & q & \gamma \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j & \frac{1}{2} & c \\ -m & \sigma & \gamma \end{pmatrix} \cdot l_{\lambda\sigma}^+ j_{m\sigma}, \quad (1.38)$$

wobei die Ausdrücke in Klammern die Clebsch-Gordon-Koeffizienten in der  $3_{jm}$ -Symbolik darstellen und  $l_{\lambda\sigma}^+, j_{m\sigma}$  der Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperator für ein Elektron ist. Nach Gl. 1.23 ergibt sich die Intensität eines Absorptionsspektrums mit einer Energie  $E_{\text{Photon}}$  der einfallenden Photonen und  $|i\rangle$  als Grund- und  $|f\rangle$  als Endzustand des Systems zu:

$$I_q(E) = \sum_{|f\rangle|i\rangle} |\langle f|T_q|i\rangle|^2 \cdot \delta(E_{\text{Photon}} - E_f + E_i). \quad (1.39)$$

Der Grundzustand kann durch eine Angabe seiner Multipolmomente  $\langle w^{xyz} \rangle$  beschrieben werden [LAA97a][LAA97b]. Die Indizes  $xyz$  bezeichnen hier das Bahnmoment  $x$ , das mit einem Spinmoment  $y$  zu einem Gesamtmoment  $z$  koppelt [LAA95]. Für weitergehende Überlegungen ist es aber hier zweckmäßiger, im Folgenden anstelle der besetzten, die unbesetzten 3d-

<sup>10</sup>Ein Magnetfeld kann die kubische Symmetrie der Elektronen beeinflussen, wenn deren Spin durch die Spin-Bahn Wechselwirkung an die orbitalen Freiheitsgrade anknüpft. Für  $T=0\text{K}$  kann dieser Beitrag von  $T_z$  50% des Spinbeitrages ausmachen, für 80K aber nur noch  $< 1\%$  [CRO96].

<sup>11</sup>Eine sehr ausführliche Beschreibung dieses Verfahren findet sich in [BAY01] und [GOE02c] für die  $L_{2,3}$  Kanten von Fe des Systems Ho-Eisengranat und von Cr für  $\text{CrO}_2$ .

Bandzustände, die so genannten Löcher, zu betrachten. Dies wird durch einen Unterstrich angedeutet. So steht  $\langle \underline{w}^{000} \rangle = n_h$  für die Anzahl der Löcher im 3d-Band und  $\langle \underline{w}^{101} \rangle = \frac{1}{2} \mathbf{L}_z$  für deren magnetisches Bahnmoment. Weiterhin wird mit  $\langle \underline{w}^{011} \rangle = 2\mathbf{S}_z$  das magnetische Spinmoment der 3d-Löcher und mit  $\langle \underline{w}^{110} \rangle = -\sum_i \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i$  deren Spin-Bahn-Kopplung bezeichnet. Die Momente höherer Ordnung<sup>12</sup> sollen hier als vernachlässigbar angesehen werden.

Das zirkular dichroische Signal der  $jm$  Endzustände ist nun durch Gl. 1.32 gegeben und lässt sich als Linearkombination von Grundzustandsmomenten darstellen:

$$I_{jm} = \sum_{xyz} \langle \underline{w}^{xyz} \rangle C_{jm}^{xyz} \quad (1.40)$$

Die Koeffizienten  $C_{jm}^{xyz}$  geben die Wahrscheinlichkeit an, einen kernnahen Lochzustand („core-hole“) mit den Quantenzahlen  $jm$  für ein auf Eins normiertes Grundzustandsmoment zu erzeugen. Das Signal eines  $j$  Zustandes muss nun in Multipolmomente  $r$  entwickelt werden:

$$C_{jm}^{xyz} = \sum_r C_j^{xyz} u_{jm}^r, \quad (1.41)$$

mit der  $m$ -Abhängigkeit von  $u_{jm}^r$  durch:

$$u_{jm}^r = (-1)^{j-m} \cdot (2r+1) \cdot n_{jr} \cdot \begin{pmatrix} j & r & j \\ -m & 0 & m \end{pmatrix}, \quad (1.42)$$

wobei

$$n_{jr} = \begin{pmatrix} j & r & j \\ -j & 0 & j \end{pmatrix} \quad (1.43)$$

als Normierungsfaktor so gewählt ist, dass

$$\sum_m u_{jm}^r = \delta_{r0} \quad \text{und} \quad \sum_{r=0,2,j} u_{jj}^r = 1 \quad \text{ist.} \quad (1.44) \quad \text{und} \quad (1.45)$$

Wird nun Gl. 1.41 in Gl. 1.40 eingesetzt, so erhält man für das zirkular dichroische Signal

$$I_{jm} = \sum_{xyz} \langle \underline{w}^{xyz} \rangle \sum_r C_j^{xyzr} u_{jm}^r, \quad (1.46)$$

---

<sup>12</sup>Zu erwähnen wären hier der magnetische Dipolterm  $\langle \underline{w}^{211} \rangle = \frac{7}{2} \mathbf{T}_z$  und das Quadrupolmoment  $\langle \underline{w}^{202} \rangle = -\frac{1}{2} \mathbf{Q}_{zz}$ .

mit den Koeffizienten  $C_j^{xyzr}$  für die Wahrscheinlichkeit einen kernnahen Lochzustand mit den Multipolmomenten  $r$  im  $j$  Zustand für normierte Grundzustandsmomente  $\langle \underline{w}^{xyz} \rangle$  zu erzeugen. Mit Gl. 1.40 – 1.46 lässt sich das  $r$ -te Moment des  $j$  Zustandes als Funktion von Grundzustandsmomenten folgendermaßen berechnen:

$$I_j^{(r)} = n_{jr}^{-1} \sum_m (-1)^{j-m} I_{jm} \begin{pmatrix} j & r & j \\ -m & 0 & m \end{pmatrix} = \sum_{xyz} \langle \underline{w}^{xyz} \rangle C_j^{xyzr}. \quad (1.47)$$

Die Werte der einzelnen Koeffizienten  $C_{jm}^{xyzr}$  sind für jedes d-Schalenmoment  $\langle \underline{w}^{xyz} \rangle$  für den 2p→3d Zirkulardichroismus tabelliert und können aus [LAA97b] entnommen werden.

### 1.3.6 Das phänomenologische Modell der MEXAFS

Ähnlich der Beschreibung der magnetischen Comptonstreuung für polarisierte Photonen in der Klein-Nishima Formel [STE68], wird in der MEXAFS zusätzlich zu der Rückstreuamplitude  $f_0$  mit dem Rückstreuwinkel  $\beta$  und dem Wellenvektor  $k$  ein weiterer Beitrag zur Streuung hinzugenommen. Diese Streuamplitude  $f_C$  wird je nach Ausrichtung der Spins zur Photonenhelizität entweder zu  $f_0$  addiert oder subtrahiert. Die komplexe Streuamplitude für einen Ein-Elektronen Streuprozess wird dann zu:

$$f^\pm(\beta, k) = f_0(\beta, k) \pm \sigma_z f_C(\beta, k). \quad (1.48)$$

Bei einem Absorptionsexperiment wird über viele Streuprozesse mit einem bestimmten Verhältnis von Spin-up und Spin-down Elektronen gemittelt. Zusätzlich ist der Polarisationsgrad des einfallenden Synchrotronstrahls nicht 100% und die zu untersuchende Probe nicht vollständig magnetisiert. Daher wird  $\sigma_z$  ersetzt durch ein Produkt aus dem endlichen Polarisationsgrad an der entsprechenden Absorptionskante  $\mathbf{P}_{\text{photon}}$  und dem Magnetisierungsgrad  $\mathbf{M}_{\text{mag}}(\mathbf{B}_z, T)$ , der die Abnahme des magnetischen Momentes der Probe bei einem Magnetfeld  $\mathbf{B}$ , mit Anteil  $B_z$  in Photonenrichtung und einer Probertemperatur  $T$  beschreibt ( $\mathbf{M}_{\text{mag}}(\mathbf{B}_z \rightarrow \infty, T \rightarrow 0) = \pm 1$ ). Unter weiterer Berücksichtigung, dass bei einfacher Rückstreuung  $\beta = \pi$  gilt, wird aus Gl. 1.48:

$$f^\pm(k) = f_0(k) \pm \mathbf{P}_{\text{photon}} \mathbf{M}_{\text{mag}} f_C(k) \quad (1.49)$$

Die mittlere freie Weglänge  $\lambda_j$  des Elektrons kann ebenfalls eine Abhängigkeit vom Spin des Photoelektrons besitzen:

$$\lambda^\pm(k) = \lambda_0(k) \pm \mathbf{P}_{\text{photon}} \lambda_C(k) \quad (1.50)$$

Alle weiteren Größen in der EXAFS Formel werden als spinunabhängig angesehen. Wird nun die generalisierte EXAFS Formel [TEO86]

$$\chi(k) = -\sum_j \frac{N_j}{kr_j^2} S_i(k) e^{-2\sigma_j^2(k)k^2} e^{-2r_j/\lambda_j(k)} \Im \left[ e^{i2kr_j^2 + i2\delta_i(k)} f_j(k) \right] \quad (1.51)$$

herangezogen, so kann man  $\chi^+$  und  $\chi^-$  für die zwei Helizitätsrichtungen des Photons mit Hilfe von Gl. 1.49 und 1.51 bestimmen. Werden Glieder ab der zweiten Ordnung vernachlässigt, so ist die spingemittelte EXAFS gegeben durch:

$$\begin{aligned} \chi_0(k) &= \frac{1}{2} [\chi^+(k) + \chi^-(k)] = \\ &= -\sum_j N_j S_i(k) e^{-2\sigma_j^2(k)k^2} e^{-2r_j/\lambda_{0,j}(k)} F_{0,j}(k) \cdot \frac{\sin(2kr_j + 2\delta_i(k) + \Phi_{0,j}(k))}{kr_j^2}. \end{aligned} \quad (1.52)$$

Was der konventionellen EXAFS-Formel von Gl. 1.27 entspricht. Die komplexe Streuamplitude  $f_{0,j}(k) = F_{0,j}(k) \cdot e^{i\Phi_{0,j}(k)}$  wurde hier durch ihre Amplitude und Phase ersetzt. Die MEXAFS Funktion ist dann gegeben durch:

$$\begin{aligned} \chi_C(k) &= \frac{1}{2} [\chi^+(k) - \chi^-(k)] = \\ &= -\sum_j N_j S_i(k) e^{-2\sigma_j^2(k)k^2} e^{-2r_j/\lambda_{0,j}(k)} \frac{1}{kr_j^2} \mathbf{P}_{\text{Photon}} \cdot \\ &\cdot \left\{ F_{C,j}(k) \sin(2kr_j + 2\delta_i(k) + \Phi_{C,j}(k)) + \frac{2r_j \lambda_{C,j}(k)}{\lambda_{0,j}(k)^2} F_{0,j}(k) \sin(2kr_j + 2\delta_i(k) + \Phi_{0,j}(k)) \right\}, \end{aligned} \quad (1.53)$$

wobei hier die komplexe Streuamplitude wieder durch ihre Amplitude und Phase ersetzt wurde. Falls das Absorberatom ebenfalls ein magnetisches Spinmoment besitzt, wird das Photoelektron sowohl beim Verlassen als auch bei der Rückkehr zum Absorber durch die Austauschwechselwirkung beeinflusst. Dies führt zu einem weiteren magnetischen Phasenbeitrag  $\delta_{C,i}(k)$  zusätzlich zu  $\delta_i(k)$ . Da man jedoch in einer numerische Anpassung einen magnetischen Beitrag zu  $\delta_i(k)$  nicht von  $\Phi_{C,j}(k)$  unterscheiden kann, beinhaltet er die gesamte Spinabhängigkeit der Photoelektronenphase durch einfache Addition  $\Phi_{C,j}(k) = 2\delta_{C,i}(k) + \Phi_{C,j}$ .

Um eine Parametrisierung der spinabhängigen Faktoren  $F_{C,j}(k)$ ,  $\Phi_{C,j}(k)$  und  $\lambda_{C,j}(k)$  zu finden, sind im Vorfeld einige phänomenologische Betrachtungen über das Streupotential hilfreich. Im Falle der 3d-Übergangsmetalle basiert die effektive Austauschwechselwirkung auf den 3d-Elektronen, die das magnetische Moment tragen, womit der größte Beitrag von nur einem Orbital stammt. Die Form des magnetischen Streupotentials sollte daher ähnlich zu der einer einzelnen elektronischen Schale sein. Die Coulomb-Streuamplitude für einfache Potentiale ( $Z < 35$ ) kann durch eine Lorentzlinie angenähert werden und ihre Phase durch ein Polynom [TEO86]. Mit der gleichen Begründung kann die freie Elektronenweglänge durch  $\lambda_{0,j}(k) = k^n/\eta$  mit  $n=1$  oder  $2$  angenähert werden. Die Anzahl der magnetischen Elektronen ist relativ klein und mit obiger Begründung kann man daher für den magnetischen Fall ebenfalls für die spinabhängige Rückstreuamplitude eine Lorentzlinie annehmen, für die Phasenverschiebung ein Polynom vierten Grades und für die freie Elektronenweglänge eine Gerade mit einfacher  $k$ -

Abhängigkeit. Die spinabhängigen Faktoren  $F_{C,j}(k)$ ,  $\Phi_{C,j}(k)$  und  $\lambda_{C,j}(k)$  nehmen dann folgende Form an:

$$F_{C,j}(k) = \frac{A}{1 + B^{-2}(k - C)^2}$$

$$\Phi_{C,j}(k) = p_4 k^4 + p_3 k^3 + p_2 k^2 + p_1 k^1 + p_0 \quad (1.54)$$

$$\lambda_{C,j}(k) = \xi \cdot k$$

Mit den beiden Gleichungen 1.53 und 1.54 ist es nun möglich, die  $k$ -Abhängigkeit obiger drei Faktoren aus den experimentellen Daten zu gewinnen. Dies geschieht innerhalb dieser Arbeit in folgenden drei Schritten:

1. Die Faktoren  $F_{0,j}(k)$ ,  $\Phi_{0,j}(k)$  und  $\lambda_{0,j}(k)$  und  $\delta_i(k)$  werden durch ab Initio Rechnungen mit dem Programmpaket FEFF8.1 [ANK98] [ANK00] [REH00] berechnet.
2. Der Debye-Waller Faktor  $\sigma_j$  und der  $k$ -unabhängige Anteil des Amplitudenreduktionsfaktors  $S_0^2$ , sowie der genaue Energienullpunkt  $E_0$  (Gl. 1.25) und Abstand des Absorberatoms zum Streunachbarn  $r_j$  werden durch Anpassung des unter 1. berechneten theoretischen Verlaufs von  $\chi_0^{Theo}(k)$  an das gemessene EXAFS-Spektrum  $\chi_0^{Mess}(k)$  mit Hilfe des Programmpakets WinXAS2.2 [RES97] [RES98] bestimmt.
3. Mit Annahmen der  $k$ -Abhängigkeiten für  $F_{C,j}(k)$ ,  $\Phi_{C,j}(k)$  und  $\lambda_{C,j}(k)$  durch Gleichung 1.54 werden die freien Parameter  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $p_n$  und  $\xi$  durch Anpassung an den Verlauf des MEXAFS-Spektrums  $\chi_C^{Mess}(k)$  abgeleitet.



## 2. Experimente und Messmethodik

### 2.1 Synchrotronstrahlung

Synchrotronstrahlung ist elektromagnetische Strahlung, die von relativistischen Elektronen oder Positronen bei Beschleunigung senkrecht zur Bewegungsrichtung emittiert wird. Die Intensität dieser Strahlung ist proportional zu  $E^4/R$ , mit  $E$  als Teilchenenergie [KLE92]. Der Bahnradius  $R$  der beschleunigten Ladung wird durch die Struktur und Stärke der ablenkenden Magnete bestimmt. Die Intensität variiert dabei von  $10^8$  Photonen/(s·ΔeV) für normale Ablenkmagnete (Bending-Magnete) bis zu  $10^{13}$  für Wiggler. Auf Grund der Lorentzkontraktion kommt es zu einer stark in Vorwärtsrichtung gebündelten Strahlungscharakteristik, der so genannten Strahlungskeule<sup>13</sup>. Bei typischen Abständen der Messapparaturen vom Quellpunkt von einigen 10m beträgt die vertikale Ausdehnung der Strahlungskeule damit dort nur wenige Millimeter. Zirkular polarisierte Synchrotronstrahlung steht bis jetzt (siehe Kapitel III) nur an Ablenkmagneten und helikalen Wiggler bzw. Undulatoren zur Verfügung. bei einfachen Bending-Magneten lässt sich Diese durch einen geringen vertikalen Abstand (Abbildung 2.1) von der Ringebene erreichen. Die zirkulare Polarisation des Lichtes wird durch eine Rotation des  $\mathbf{E}$ -Vektors der elektromagnetischen Strahlung um die Ausbreitungsrichtung definiert [JAC75].

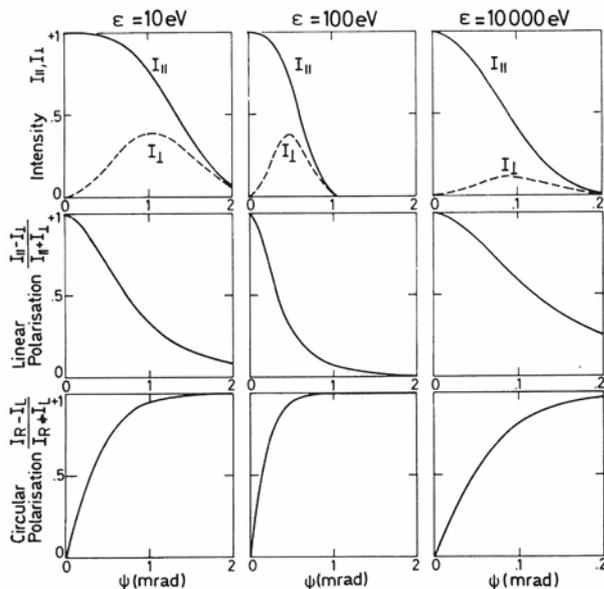


Abbildung 2.1: Vertikale Intensitätsverteilung der Synchrotronstrahlung eines Ablenkmagneten mit  $r=12.12\text{m}$  und einer Positronenenergie von  $E=3.5\text{GeV}$ . Die erste Zeile beschreibt den vertikalen Intensitätsverlauf der parallelen und senkrechten Polarisationskomponenten bezüglich der Ringebene. Die zweite und dritte Zeile zeigt jeweils den aus der ersten Zeile resultierenden linearen und zirkularen Polarisationsgrad (aus [ATT00]). Der Grad der Polarisation ist mit  $I_{R/L}$  als Intensität der rechts bzw. links zirkular polarisierten Komponente zu  $P_{\text{zirkular}} = (I_R - I_L) / (I_R + I_L)$  definiert.

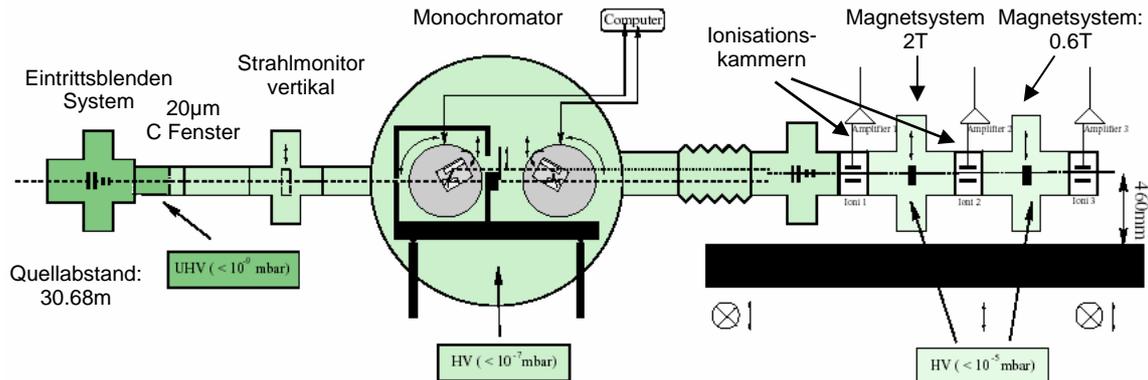
Die XMCD-Experimente wurden im harten Röntgenbereich am Strahlplatz A1 der Speicherringanlage DORIS III des Hamburger Synchrotronstrahlungslabors (HASYLAB) beim Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) durchgeführt und um weichen Röntgenbereich am Strahlplatz PM1 der Berliner-Speicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung mbH (BESSY II). Die Energie der Positronen bei DORIS III liegt bei  $E=4.45\text{GeV}$  mit Ringströmen von 60 bis 140mA bei einer mittleren Lebensdauer von  $\tau \approx 18\text{h}$ . Bei BESSY II beträgt

<sup>13</sup>Der vertikale Winkelradius kann mit  $\Theta \approx m_0 c^2 / E$  abgeschätzt werden.

Energie der Elektronen 1.702GeV mit typischen Lebensdauern von  $\tau \approx 12\text{h}$  bei einem Ringstrom von 120 bis 250mA.

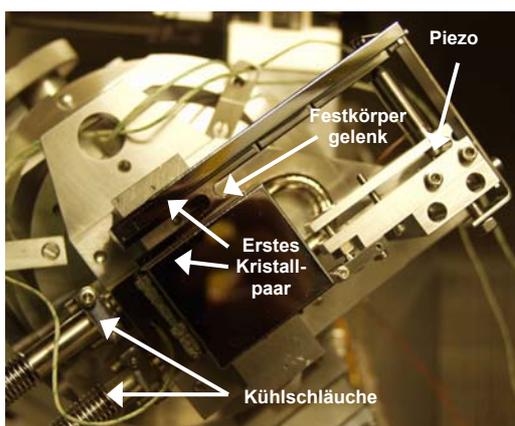
## 2.2 Harter Röntgenbereich

### 2.2.1 Strahlplatz A1 im Hasylab



**Abbildung 2.2:** Schematischer Aufbau des Strahlplatzes A1 im HASYLAB. Der Monochromator kann sowohl im Zwei-Kristall als auch im Vier-Kristall Modus betrieben werden. Es gibt zwei unterschiedliche Magnetsysteme für XMCD-Experimente (Erklärung siehe Text) (aus [TRÖ98]).

Abbildung 2.2 zeigt schematisch den Messaufbau des Strahlplatzes A1. Als Quelle der Strahlung dient ein Standard-Dipolablenkmagnet mit einem Ablenkradius von 12.2m. Das Eintrittsblendensystem des Monochromators, mit dem sowohl horizontal als auch vertikal der Strahl eingeschränkt werden kann, ist 30.7m vom Quellpunkt entfernt. Der Monochromator kann sowohl im Zwei-Kristall als auch im Vier-Kristall Modus betrieben werden.



**Abbildung 2.3:** Erstes Kristallpaar im Monochromator. Der Synchrotronstrahl trifft von links kommend auf den unteren Kristall. Rechts oben ist der Piezo zu erkennen, der die beiden Kristalle über das Festkörpergelenk gegeneinander verkippt.

Bei den Monochromatorkristallen handelt es sich „Channel-Cut“ Kristalle, d.h. aus einem massiven Siliziumkristall wurde entlang bestimmter Gitterebenen ein Kanal herausgesägt, wobei danach beide Kristalle noch über ein Festkörpergelenk miteinander verbunden sind (Abbildung 2.3). Mit Hilfe einer Piezo-Regelung können die beiden Kristalle gegeneinander leicht verkippt werden. Damit ist es mit diesem Zwei-Kristall Monochromator möglich, den Anteil der höherharmonischen Beimischungen der Strahlung um mehrere Größenordnungen zu verkleinern. Das Kristallpaar ist auf ein handelsübliches Huber-Goniometer montiert. Mit den standardmäßig eingebauten Si(111)-Kristallen kann ein sehr weiter Energiebereich von 2.1keV bis 18.5keV ( $70^\circ \leq \alpha_{\text{Bragg}} \leq 6^\circ$ ) abgedeckt werden, wobei die Energieauflösung bei 6keV im Zwei-Kristall Betrieb ca. 1.5eV beträgt. Zur Mes-

sung der Ru K Kanten bei 22.1keV wurde das Si(111)-Kristallpaar gegen ein Si(311) ausgetauscht werden, das Energien zwischen 4keV und 28keV ermöglicht. Eine Nachregelung des Kristallpaares erlaubt auch energetisch sehr ausgedehnte EXAFS-Messungen [KRO83].

Um zirkulare Polarisation zu erreichen, wird der Synchrotronstrahl bis 134 $\mu$ rad oberhalb der Ringebene ausgeblendet (Abbildung 2.1). Zwei Magnetsysteme sind vorhanden, um XMCD-Messungen durchzuführen. Ein supraleitender Magnet mit einem maximalen Feld von 2T mit einem Probenkühlsystem für Temperaturen von 3K bis 200K befindet sich zwischen der ersten und zweiten Ionisationskammer. Für Messungen bei Raumtemperatur steht ein normalleitender Magnet mit einem maximalen Feld von 0.6T zur Verfügung. Er befindet sich zwischen der zweiten und dritten Ionisationskammer (Abbildung 2.2). Die gesamte Steuerung des Experimentes erfolgt über das Messprogramm ON\_LINE [ONL02]. Eine detaillierte Beschreibung des Messplatzes A1 findet sich in [ATT00].

## 2.2.2 Messprinzip im Transmissionsexperiment

Die einfallende Intensität vor der Probe ( $I_0$ ) und die transmittierte Intensität ( $I_1$ ) nach der Probe werden mit Ionisationskammern gemessen. Zur Reduzierung der Absorption und Streuung an Luftmolekülen sind Vakuumstrecken zwischen den einzelnen Experimentabschnitten vorhanden. Es besteht die Möglichkeit die Ionisationskammern unabhängig voneinander durch ein Regelsystem mit verschiedenen Gasen bei verschiedenen Drucken zu betreiben, um bei verschiedenen Energien immer die gewünschte Absorption zu erreichen. Die Gase und der dazugehörige Druck werden in der ersten Ionisationskammer so eingestellt, dass in ihr die Absorption 10% bis 20% der einfallenden Intensität beträgt. Die Ionisationskammern sind baugleich und wurden während den Messungen mit einer Spannung von  $U = -700V$  betrieben. Eine genauere Beschreibung findet sich in [BRÜ98].

Der Ionisationsstrom  $I_0$  und  $I_1$  wird über schnelle Elektrometerverstärker des Typs *Keithley 428* in eine Spannung verstärkt und über Spannungs-Frequenzwandler ( $10V \equiv 1MHz$ ) an einen Pulszähler übergeben und synchron aufgezeichnet.  $I_0$  und  $I_1$  ergeben dann direkt die Messgröße  $\mu(E) \cdot d$  (Gl. 1.22). Durch die synchrone Messung von  $I_0$  und  $I_1$  ist es während einer typischen Messzeit an einem Energiepunkt von 4 bis 5s gewährleistet, dass Schwankungen in der Eingangintensität zeitgleich in beide Messsignale eingehen und dadurch in der Auswertung herausnormiert werden können. Besonders für XMCD-Messungen ist dies von enormer Wichtigkeit, da hier  $\mu_+ \cdot d$  und  $\mu_- \cdot d$  durch die prinzipiell bedingte Änderung der Magnetfeldrichtung nur zeitversetzt zueinander an einem Energiepunkt gemessen werden können. Normieren sich zeitliche Schwankungen der einfallenden Strahlung nicht schon jeweils einzeln bei der getrennten Bestimmung von  $\mu_+ \cdot d$  und  $\mu_- \cdot d$  nach Gl. 1.22 heraus, so kann sich bei der Bestimmung des XMCD-Signals, als Differenz obiger Absorptionskoeffizienten, sowohl ein erhöhter Rauschanteil als auch ein systematischer Fehler bemerkbar machen. Auf diese Problematik wird in Kapitel 2.4 genauer eingegangen.

## 2.3 Weicher Röntgenbereich

### 2.3.1 Messaufbau bei BESSY II

In Abbildung 2.5 ist der Aufbau des PM1 Strahlplatzes mit den optischen Elementen und der Weg des Synchrotronlichtes schematisch aufgezeigt. Es handelt sich um einen SX700 Monochromator mit ebenem Gitter [PEA97], der auch als Petersen Monochromator (PM) bezeichnet wird, mit einer Energieauflösung  $\Delta E \propto E^{3/2}$ . Das noch weiße Synchrotronlicht trifft zuerst auf ein Blendensystem, um danach über zwei ebene Vorspiegel  $M_1$  und  $M_2$ , die die hochenergetischen Anteile des Synchrotronlichtes herausnehmen, auf das eigentliche Monochromatorelement  $G$  zu fallen. Über die Winkelstellung dieses ebenen Gitters  $G$  bezüglich  $M_2$  wird die energetische Auswahl der Photonen getroffen. Das nun monochromatisierte Synchrotronlicht wird danach über einen elliptischen Spiegel  $M_3$  auf das Experiment fokussiert. Um nun einen gewissen Grad an zirkularer Polarisation zu erhalten, kann der Vorspiegel  $M_1$  so justiert werden, dass nun nicht mehr Licht aus der Ringebene, sondern vermehrt Synchrotronlicht von ober- oder unterhalb der Ebene durch den Monochromator auf das Experiment fällt. Bei einer Photonenenergie von 550eV wurde  $M_1$  so aus der Ringebene heraus verstellt, dass die Intensität auf 25% des Maximums in der Ringebene abgefallen ist. Dies entspricht einem Polarisationsgrad von  $P = 0.95$  [LEI97].

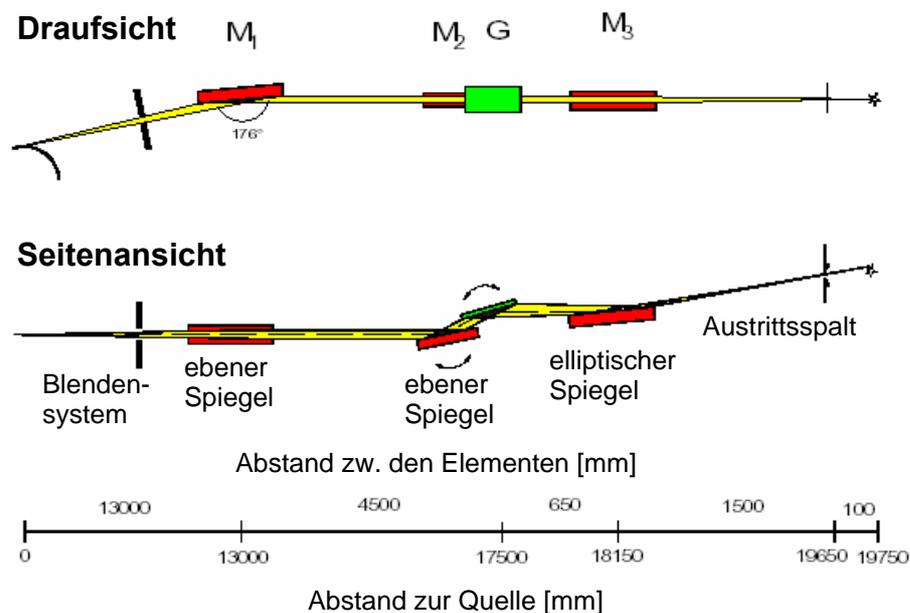


Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau des Strahlplatzes PM 1 bei BESSY II [BES02].

Die eigentliche Messapparatur zur Aufnahme der XMCD-Spektren besteht aus einem UHV-Magnet mit einem supraleitenden Spulenpaar in Helmholzgeometrie mit einem maximalen Feld von 2T am Probenort. Die zu messende Probe befindet sich auf einem um zwei Achsen drehbaren Manipulator, um sowohl deren Azimutwinkel, als auch den Einfallswinkel des Lichtes auf die Probe verändern zu können [FUS98]. Durch Kühlung mit LHe ist es möglich, die Temperatur der Probe, die durch einen Kupferhalter im thermischen Kontakt mit dem Manipulator steht, in einem weiten Bereich von  $T \approx 20\text{K}$  bis Raumtemperatur zu variieren. Zur Einstellung der Temperatur dient ein PI-Regler, der über eine Diode die Temperatur am

Probenort misst und über ein Halogenlämpchen die Probe heizen kann. Mit dieser Eigenentwicklung ist möglich, bei tiefen Temperaturen auf  $\Delta T < \pm 0.1 \text{ K}$  genau zu regeln.

### 2.3.2 Messprinzip im TEY-Modus

Auf Grund der geringen Durchdringungsfähigkeit<sup>14</sup> von weichen Röntgenstrahlen kann die Absorption der Lanthanmanganat Pulverproben nicht direkt in Transmission bestimmt werden. Daher wurde die indirekte Methode der Messung des totalen Elektronenverluststromes (Total Electron Yield, TEY-Modus) der Probe herangezogen. Der TEY-Modus basiert auf dem Nachweis der Absorption eines Photons über Relaxationsprozesse. Wird ein Photon absorbiert, so emittiert das Atom sowohl Photo- als auch Auger-Elektronen. Diese Elektronen können nun zum einen ungestreut die Probe verlassen, zum anderen durch Streuprozesse weitere Sekundärelektronen mit einer mittleren freien Weglänge  $\xi$  auslösen. Das TEY-Signal setzt sich zum überwiegenden Teil aus Sekundärelektronen zusammen, die in einer Probentiefe  $d \leq \xi$  entstehen. Dadurch ist eine effektive Probendicke  $d_{\text{eff}}$  definiert, die darüber bestimmt, bis zu welcher Tiefe die Probe untersucht werden kann, da Elektronen nicht mehr zum TEY-Strom beitragen können, die in einer Tiefe  $d > d_{\text{eff}}$  erzeugt werden. Das TEY-Signal ergibt sich nun nach Gl. 1.22 unter Berücksichtigung des Einfallswinkels  $\Phi$  der Photonen [HUN95] [NAK99] zur Probenoberflächennormale zu:

$$I_{\text{TEY}}(E) = I_0(E) \left( 1 - e^{-\mu(E) \frac{d_{\text{eff}}}{\cos\Phi}} \right) \quad (2.1)$$

Ist die Eindringtiefe der Photonen  $1/\mu(E)$  im Vergleich zu  $d_{\text{eff}}$  viel größer, so lässt sich der Exponent für kleine Werte entwickeln und man erhält aus Gl. 2.1 folgende Relation des Absorptionskoeffizienten  $\mu(E)$  zum Messsignal:

$$\frac{I_{\text{TEY}}(E)}{I_0(E)} \propto \mu(E) \frac{d_{\text{eff}}}{\cos\Phi} \quad (2.2)$$

Die einfallende Intensität  $I_0(E)$  wurde ebenfalls im TEY-Modus über ein mit Gold bedampftes Gitter gemessen, das sich vor der eigentlichen Probenkammer kurz nach dem Austrittsspalt des Strahlrohres befindet, um nicht dem störenden Einfluss des wechselnden Magnetfeldes ausgesetzt zu sein. Zur weiteren Unterdrückung des Einflusses des Streufeldes wurde das Gitter in einem 20cm langen  $\mu$ -Metallzylinder befestigt. Die Probe und das Gitter wurden auf eine Spannung von  $-40 \text{ V} \leq U \leq -100 \text{ V}$  gelegt, um zu verhindern, dass Elektronen, die die Probe oder das Gitter bereits verlassen haben, wieder zurückkehren können.  $I_0$  und  $I_{\text{TEY}}$  wurden mit hochempfindlichen Elektrometern des Typs *Keithley 6517A* synchron aufgenommen, um sicherzustellen, dass Intensitätsschwankungen der einfallenden Strahlung ideal kompensiert werden.

Zur quantitativen genaueren Analyse von Selbstabsorptions- und Sättigungseffekten müsste Gleichung 2.2 streng genommen erweitert werden [CHA98a]. Bei Oxiden spielen diese Ef-

<sup>14</sup>Die Halbwertsdicken liegen im Bereich von ca. 100nm und darunter.

fekte aber meistens nur eine untergeordnete Rolle [GOE02b]. Bei Pulverproben kann weiterhin über den  $\cos$ -Term keine Aussage getroffen werden. Hier befinden sich selbst bei senkrechtem Einfall der Strahlung bezüglich des Probenhalters viele Teilflächen der einzelnen Pulverkörner in streifendem Einfall, einen mittleren  $\cos$ -Beitrag kann aber nicht bestimmt werden, da man keine Information über den tatsächlichen Anteil der unterschiedlichen Flächenbeiträge zum Gesamtsignal besitzt.

## 2.4 Der NS-Effekt

Da die Messströme an dem BESSY PM1 Messplatz bei typischerweise 5-20pA liegen und im harten Röntgenbereich die XMCD-Effekte im Sub-Promille Bereich des Absorptionsswertes liegen können, spielen parasitäre Kapazitäten der Zuleitungen, Einstellzeit der Energie des Monochromators und Aufladungseffekte der Probe eine nichtverschwindende Rolle. Die daraus resultierende Trägheit des Messsignals, d.h. die Zeit  $\tau$  bis das Messsignal seinen Gleichgewichtswert erreicht hat, liegt in beiden Energiebereichen bei  $1\text{s} < \tau < 5\text{s}$ . Eine beliebige Vergrößerung der Wartezeiten zwischen zwei Magnetfeldrichtungen würde aber die Messsignale für beide Magnetfeldrichtungen verfälschen<sup>15</sup>. Besonders im Bereich der Absorptionskanten ändert sich die Absorption innerhalb eines kleinen Energieintervalls drastisch (Abbildung 2.6). Damit kann dem XMCD-Effekt eine Struktur überlagert sein, die die Form der ersten Ableitung des nichtdichroischen Absorptionsspektrums besitzt, bezeichnet als *Nord-Süd Effekt*.

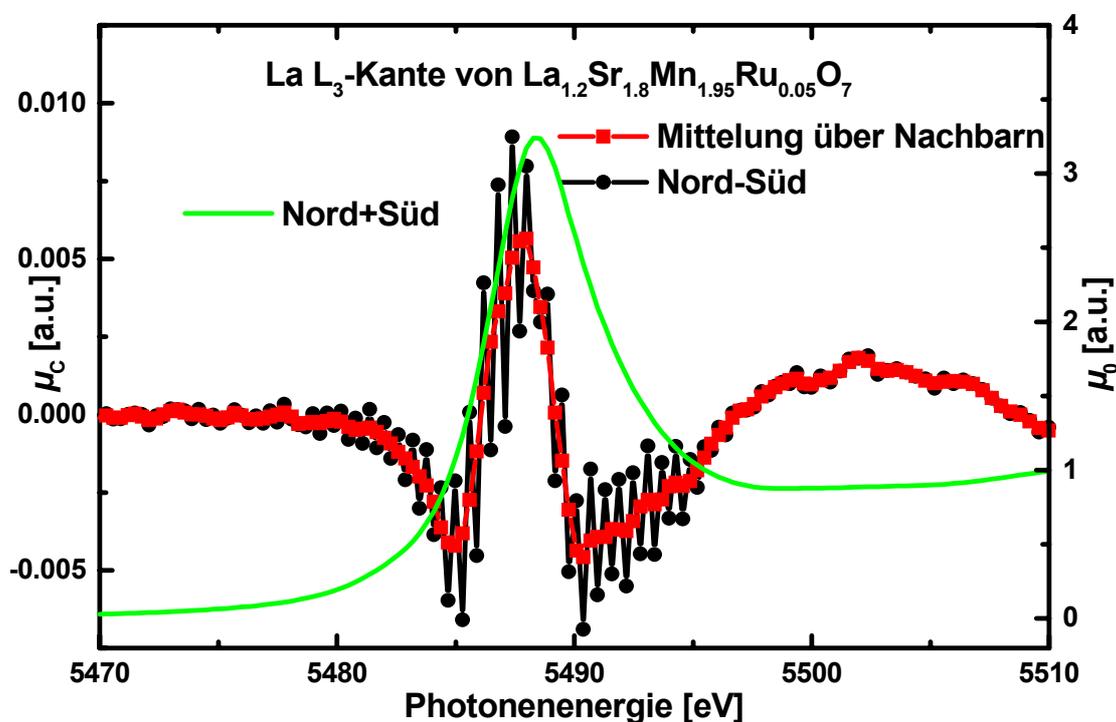


Abbildung 2.6: XMCD-Spektrum mit NS-Effekt vor Mittelung (schwarze Kurve) und geglättet nach Mittelung über benachbarte Punkte (rote Kurve). Gut zu erkennen sind die Oszillationen direkt an der weißen Linie nach der L<sub>3</sub> Kante. Grüne Kurve: Spingemitteltes Absorptionsspektrum.

<sup>15</sup>z.B. durch Änderung der Synchrotronstrahlage oder leichte energetische Drift der einfallenden monochromatisierten Strahlung durch thermische Effekte der Monochromatorelemente.

Um diese Problematik zu lösen, wird bei jedem Energiepunkt nur noch bei einer Magnetfeldrichtung gemessen, aber alternierend von einem Energiepunkt zum nächsten [GOE02c]. Das XMCD-Signal ist jetzt die Differenz einer Nord- und einer Süd-Messung bei zwei unterschiedlichen Energien, gleichzeitig wird aber die Energiepunktdichte im Vergleich zu einer Messung, bei der an jedem Energiepunkt beide Magnetfeldrichtungen angefahren werden, mindestens verdoppelt. Als Vorteil ergibt sich neben dem enormen Zeitgewinn eine Kontrolle über die nötigen Messparameter schon während der Messung, da der NS-Effekt jetzt direkt während einer einzigen Messung als Oszillation sichtbar ist (Abbildung 2.6). Die Oszillationen werden durch ein gewichtetes Verfahren über jeden Punkt ( $\frac{1}{2}$ ) mit seinen zwei Nachbarn (jeweils  $\frac{1}{4}$ ) herausgemittelt.



### 3. Aufbereitung der Rohdaten

Für die Ermittlung der Absorptionskoeffizienten in einem Transmissionsexperiment gilt Gleichung 1.22. Sie werden folgendermaßen aus den Rohdaten bestimmt<sup>16</sup>:

$$(\mu_+(E) + \mu_{\text{Unt}}(E)) \cdot x = \ln \frac{I_0^{\text{N}}}{I_1^{\text{N}}} \quad (3.1)$$

$$(\mu_-(E) + \mu_{\text{Unt}}(E)) \cdot x = \ln \frac{I_0^{\text{S}}}{I_1^{\text{S}}}. \quad (3.2)$$

Wobei jeweils  $I_{0/1}^{\text{N/S}}$  die Intensitäten des Photonenstrahls vor (Index 0) und nach (1) Transmission durch die zu messenden Probe der Dicke  $x$  für parallele (N) und antiparallele Orientierung (S) des Magnetfeldes bedeuten. Der spingemittelte  $\mu_0$  bzw. spinabhängige  $\mu_{\text{C}}$  Absorptionskoeffizient bestimmt sich folgendermaßen:

$$(\mu_0(E) + \mu_{\text{Unt}}(E)) \cdot x = \frac{1}{2} (\mu_+(E) + \mu_-(E) + 2\mu_{\text{Unt}}(E)) \cdot x = \frac{1}{2} \left( \ln \frac{I_0^{\text{N}}}{I_1^{\text{N}}} + \ln \frac{I_0^{\text{S}}}{I_1^{\text{S}}} \right) \quad (3.3)$$

$$\mu_{\text{C}}(E) \cdot x = (\mu_+(E) - \mu_-(E)) \cdot x = \ln \frac{I_0^{\text{N}}}{I_1^{\text{N}}} - \ln \frac{I_0^{\text{S}}}{I_1^{\text{S}}}. \quad (3.4)$$

In dieser Arbeit ist  $\mu_{\text{C}}$  daher an den Nahkanten, wie in den meisten veröffentlichten Arbeiten, als volle Differenz zwischen  $\mu_+$  und  $\mu_-$  definiert. Abweichend davon wird im kantenfernen Bereich zur Bestimmung der MEXAFS-Funktion  $\chi_{\text{C}}(E)$  (Gl. 1.53) nur die Abweichung des dichroischen Signals vom Mittelwert der spingemittelten Absorption (Gl. 3.3) benutzt, d.h.:

$$\mu_{\text{C}}^{\text{MEXAFS}}(E) \cdot x = \frac{1}{2} \mu_{\text{C}}(E) \cdot x = \frac{1}{2} \left( \ln \frac{I_0^{\text{N}}}{I_1^{\text{N}}} - \ln \frac{I_0^{\text{S}}}{I_1^{\text{S}}} \right) \quad (3.5)$$

Im Folgenden soll kurz auf die weitere Datenreduktion und -auswertung der XMCD-Messungen im kantenfernen (EXAFS) und -nahen Bereich (XANES) eingegangen werden.

## 3.1 EXAFS-Bereich

### 3.1.1 Bestimmung der Untergrundabsorption

Das gemessene Absorptionssignal (Gl. 3.3) beinhaltet noch den Photoabsorptionsuntergrund  $\mu_{\text{Unt}}$  der Probe, der Füllgase in den Ionisationskammern und der Restluftmoleküle in den Va-

<sup>16</sup> Im TEY-Modus gilt Gl. 2.2, mit dem Vorteil, nicht logarithmieren zu müssen.

kuumstrecken. Da alle dem gleichen  $E^{-7/2}$ -Gesetz [BRA83] [DAW74] folgen, kann zu deren Bestimmung folgende empirische Formel [VIC49] benutzt werden:

$$\mu_{Unt}^{Vic}(E) = 2\pi\hbar c \cdot (CE^{-3} - DE^{-4}) + \sigma_{K/N}NZ/A. \quad (3.6)$$

Die Konstanten  $C$  und  $D$  hängen von der Atomladungszahl  $Z$  und der jeweiligen Absorptionskante ab. Die Streuung eines Photons an Elektronen wird durch den Klein-Nishina Koeffizienten  $\sigma_{K/N}$  beschrieben [KLE29]. Diese Werte sind tabelliert [CRY68] und werden als Anpassparameter benutzt (Abbildung 3.1).

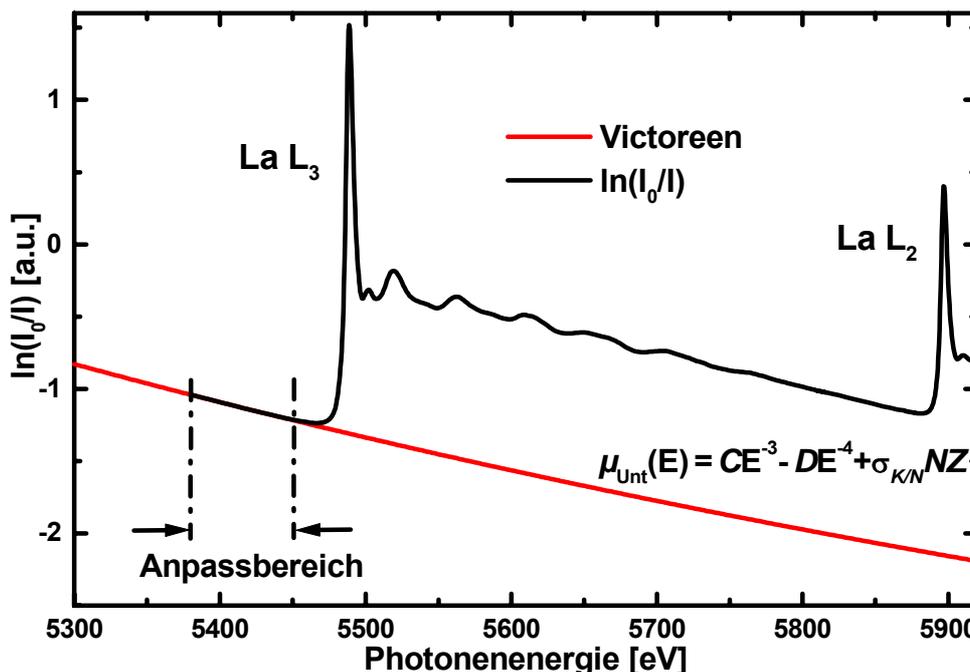


Abbildung 3.1: Bestimmung des gesamten Untergrundes einer  $La L_3$  Absorptionskante durch eine Victoreen-Anpassung im Vorkantenbereich. Mit den Parametern aus der Anpassung lässt sich die Funktion dann über den gesamten Messbereich (5300eV . E . 5950eV) berechnen.

### 3.1.2 Kantennormierung und Bestimmung von $E_0$

Um probendickenunabhängig zu werden, muss das Spektrum auf Kantenhub eins normiert werden. Dazu wird die energieabhängige „atomare“ Kantenabsorption  $\mu_{atom}(E)$  benötigt, die der Absorption eines einzelnen „freien“ Atoms ohne jegliche Nachbarn entspricht. Im einfachsten Fall lässt sich diese durch eine Anpassung eines Polynoms dritten Grades an den entsprechenden EXAFS-Bereich ermitteln (Abbildung 3.2)<sup>17</sup>.

Die Funktion  $\mu_{atom}$  entspricht somit der „Null“-Linie für die EXAFS-Oszillationen. Man erhält die (M)EXAFS-Funktionen  $\chi_0(E)$  und  $\chi_C(E)$  daher durch folgende Gleichungen:

<sup>17</sup>Es können aber durchaus auch verfeinerte Funktionen, wie z.B. Polynome höherer Ordnung oder Spline-Funktionen, nötig sein, um dies zu erreichen [TEO86] [RES97] [RES98].

$$\chi_0(E) = \frac{\mu_0(E) \cdot x - \mu_{\text{atom}}(E) \cdot x}{\mu_{\text{atom}}(E) \cdot x} = \frac{\mu_0(E)}{\mu_{\text{atom}}(E)} - 1 \quad (3.7)$$

$$\chi_c(E) = \frac{1}{2} [\chi^+(E) - \chi^-(E)] = \frac{1}{P_{\text{Photon}} M_{\text{mag}}} \frac{\mu_c^{\text{MEXAFS}}(E)}{\mu_{\text{atom}}(E)}. \quad (3.8)$$

Da physikalisch gesehen ein isoliertes Atom nicht ferromagnetisch sein kann, ist die atomare Absorption spinunabhängig. Damit darf bei der Ermittlung der MEXAFS-Funktion  $\chi_c(E)$  in Gl. 3.8 diese Absorption nicht subtrahiert werden, sondern es bedarf nur einer Normierung mit  $\mu_{\text{atom}}(E)$ . Mathematisch gesehen fällt bei der Subtraktion zur Ermittlung von  $\chi_c(E)$  nach der getrennten Ermittlung von  $\chi^{+/-}(E)$  durch Gl. 3.7 der Subtrahend Eins heraus, aber nicht die Division durch  $\mu_{\text{atom}}(E)$ <sup>18</sup>.

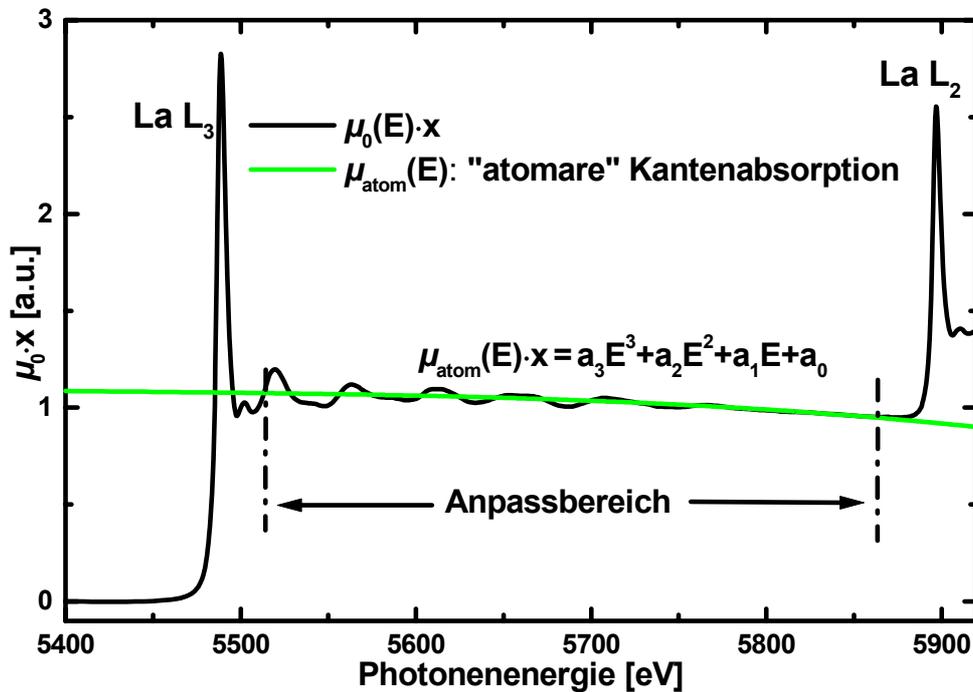


Abbildung 3.2: Bestimmung von  $\mu_{\text{atom}}$  an der La L<sub>3</sub> Kante mit einem Polynom dritten Grades. Die vertikalen Linien geben den für diese Anpassung benutzten Energiebereich an.

Vor der eigentlichen Fourier-Transformation (Kapitel 3.1.4) muss die Wellenzahl  $k$  des Photoelektrons berechnet werden. Mit  $E_0$  als Bindungsenergie und  $E_{\text{kin}}$  als kinetische Energie des Photoelektrons gilt:

$$k = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE_{\text{kin}}} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(E_{\text{Photon}} - E_0)} \quad (3.9)$$

Der Nullpunkt  $E_0$  ergibt sich physikalisch aus der Fermienergie  $E_F$ , ist aber nicht direkt aus den gemessenen Spektren ersichtlich. Daher wurde derjenige Punkt in  $\chi_0(E)$  bestimmt, der den Wert  $y = -0.5$  besitzt. In Abbildung 3.3 ist dies an der La L<sub>2</sub> Kante für  $E_0 = 5483.5\text{eV}$  erfüllt.

<sup>18</sup>In Gleichung 3.3 wurde davon ausgegangen, dass  $\mu_{\text{Unt}}$  ebenfalls spinunabhängig ist.

Die Abweichung zur Fermienergie, die z.B. aus theoretischen Bandstrukturrechnungen ermittelt werden kann, ist durch diese Methode nur ein paar Elektronenvolt und die Differenz erweist sich somit hier als vernachlässigbar.

### 3.1.3 Mittelung über mehrere Messserien

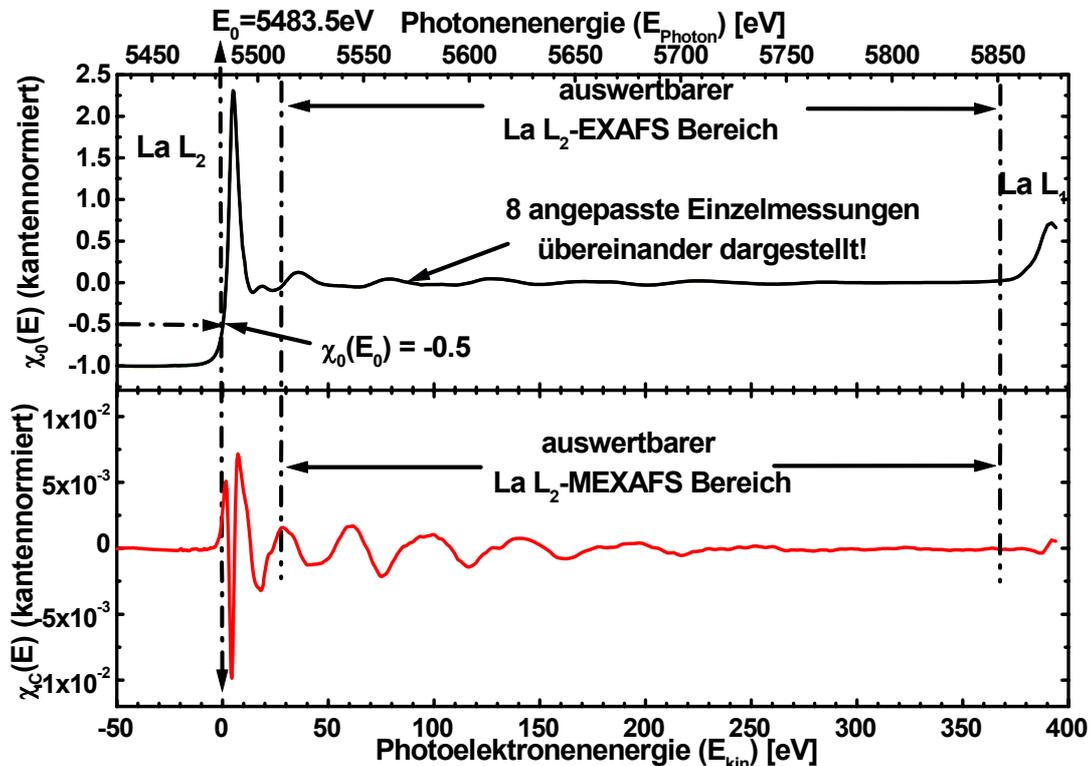


Abbildung 3.3: Oben: 8 angepasste  $\chi_0(E)$ -Einzelmessungen an der La  $L_2$  Kante über  $E_{\text{Photon}}$  aufgetragen. Die einzelnen Spektren liegen im Rahmen von Bruchteilen der Strichdicke übereinander.  $E_0$  bestimmt sich zu 5483.5eV. Unten: Über  $E_{\text{kin}}$  aufgetragenes  $\chi_c(E)$ -Spektrum mit sehr gutem Signal-Rauschverhältnis; Mittelung aus 8 Messungen.<sup>19</sup>

Da sich zwischen Einzelmessungen z.B. der Druck in den Ionisationskammern oder auch die Strahlmenge ändern kann, müssten alle Messserien erst getrennt voneinander ausgewertet werden, um danach die einzelnen  $\chi_0(E)$  und  $\chi_c(E)$  aufzaddieren und mitteln zu können. Um das Auswertverfahren zu beschleunigen und möglichst identische Einzelspektren zu erhalten, wurde ein Verfahren entwickelt, bei dem nur eine einmaligen Ermittlung von  $\chi^{+/-}(E)$  aus einer Messung benötigt wird. Diese Spektren dienen im Folgenden als „Norm“-Funktionen, an die alle weiteren Messserien angepasst werden. Der Algorithmus dazu besteht im Wesentlichen aus den Umkehrfunktionen für  $\mu_{\text{Unt}}(E)$  und  $\mu_{\text{Atom}}(E)$  und der Anpassung an das gewählte  $E_0$ . Daraus erhält man die benötigten Parameter zur Berechnung von  $\chi_{0/C}(E)$  für die jeweiligen Einzelmessungen. Im Vergleich zu einem nicht automatisierten Verfahren wird der systematische Fehler dadurch erheblich verkleinert (Abbildung 3.3).

<sup>19</sup>Die benötigte Anzahl an Messserien für K Kanten MEXAFS liegt um eine Größenordnung höher, da dort die magnetischen Signale erheblich geringer sind.

### 3.1.4 Fourier-Transformation

Bei den (M)EXAFS handelt es sich um eine Superposition ebener Wellen mit dem Wellenvektor  $k_j = \pi/r_j$ , wobei  $r_j$  die halbe Streupfadlänge beschreibt. Für Einfachstreuung ist dies der Abstand  $r$  vom Absorberatom zu den Nachbaratomen der Schale  $j$ . Die Fourier-Transformation (FT) von  $\chi_{0,C}(k)$  stellt somit im  $r$ -Raum die radiale Verteilungsfunktion  $\rho_{0,C}(r)$  um das Absorberatom dar und hat folgende Form:

$$\text{FT}(\chi_{0,C}(k)) = \rho_{0,C}(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} k^n \cdot g_{KB}(k) \cdot \chi_{0,C}(k) \cdot e^{i2kr} dk. \quad (3.11)$$

Die Dämpfungsterme der (M)EXAFS-Funktion in Gl. 1.27 und Gl. 1.53 sind für die Abnahme der Amplituden zu größeren  $k$ -Werten hin verantwortlich. Der Faktor  $k^n$  im Integral in Gl. 3.11 kompensiert daher je nach  $n$ -Wert ( $n = 1, 2, 3$ ) diese verschiedenen Dämpfungsterme. Mit  $n = 1$  wird der Term  $1/(kr^2)$  aufgehoben und mit höheren Werten kann u. A. die Rückstreuamplitude ausgeglichen werden, die asymptotisch für große  $k$ -Werte eine quadratische Abnahme zeigt ( $\propto 1/k^2$ ). In dieser Arbeit wurde stets  $n = 1$  gewählt, da die volle  $k$ -Abhängigkeit der Streuamplitude analysiert werden sollte.

Theoretisch müsste die FT über den gesamten  $k$ -Raum durchgeführt werden, d.h. das Integral in Gl. 3.11 müsste sich von  $k_{\min} = 0 \text{ \AA}^{-1}$  bis  $k_{\max} = \infty \text{ \AA}^{-1}$  erstrecken. Experimentell ist natürlich nur ein endliches Intervall  $\Delta k$  zugänglich. Zum einen kann die Integration gewöhnlich erst für  $k_{\min} > 2.5 \text{ \AA}^{-1}$  beginnen, um Effekte durch die Nahkante auszuschließen. Zum anderen ist der Wert für  $k_{\max}$  durch die energetische Lage der nächsten Absorptionskante begrenzt. Aber selbst ohne nachfolgende Kanten ist der messtechnisch sinnvolle Bereich für  $k_{\max}$  durch die Dämpfungsterme in Gl. 1.27 und damit durch den Signal-Rauschabstand des Experiments beschränkt. Die Beschränkung auf einen endlichen  $\Delta k$  Bereich entspricht somit einer Wichtung mit einer Rechteckfunktion und es kommt zu erheblichen Verfälschungen in der FT, da eine fourier-transformierte Rechteckfunktion stark ausgeprägte, periodische Linienmuster aufzeigt. Dies macht eine „Fenster“-Funktion nötig, die diese Artefakte verkleinert. Als Kompromiss dient hier ein Kaiser-Bessel-Fenster, das an den Integrationsgrenzen bei  $k_{\min}$  und  $k_{\max}$  gegen Null strebt. Diese Funktion  $g_{KB}(k)$  ist gegeben durch:

$$g_{KB}(k) = \frac{I_0\left(\beta \cdot \sqrt{1 - \left(\frac{k-k_0}{k_0}\right)^2}\right)}{I_0(\beta)}, \text{ mit } \begin{cases} k_0 := \frac{1}{2}(k_{\max} - k_{\min}) \\ \beta := 4 \text{ (freier Parameter)} \\ I_0 := \text{mod. Besselfkt. 1. Art und 0. Ordnung} \end{cases}$$

Bei der Fourier-Transformierten  $\rho_{0,C}(r)$  handelt es sich um eine komplexe Funktion mit Imaginär-  $\Im(\rho_{0,C}(r))$  und Realteil  $\Re(\rho_{0,C}(r))$  (Abbildung 3.4). Abweichend von obigen Definitionen ist in dieser Arbeit als Fourier-Transformation eines (M)EXAFS-Spektrums durchgängig das *Ortsspektrum* (schwarze Kurve in Abbildung 3.4) gemeint, das dem Betrag dieser radialen Verteilungsfunktion  $\rho_{0,C}(r)$  entspricht. Es berechnet sich folgendermaßen:

$$\text{FT}(\chi_{0,c}(k)) = |\rho_{0,c}(r)| = \left| \sqrt{(\Re\rho_{0,c}(r))^2 + (\Im\rho_{0,c}(r))^2} \right|. \quad (3.12)$$

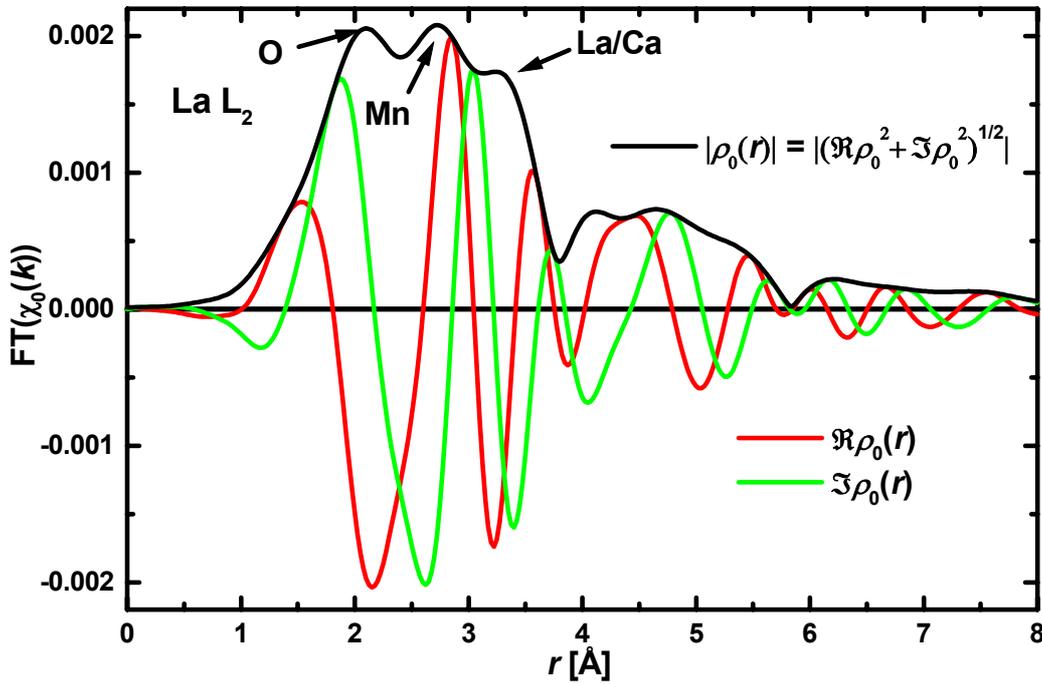


Abbildung 3.4: Fourier-Transformation ( $\text{FT}(\chi_0(k))$ ) des mit  $k^1$  und  $g_{\text{KB}}(k)$  gewichteten EXAFS-Spektrums aus Abbildung 3.3. Gezeigt sind der Imaginär- ( $\Im\rho_0(r)$  grüne Kurve) und Realteil ( $\Re\rho_0(r)$  rote Kurve) der Fourier-Transformierten  $\rho_0(r)$ . Schwarze Kurve: Betrag von  $\rho_0(r)$ .

Die Lage der Maxima im Ortsspektrum kann gegenüber den wirklichen Abständen der Atome im Kristall deutlich verschoben sein. Der Grund hierzu liegt im Wesentlichen in der  $k$ -Abhängigkeit der Phasenfunktion  $\phi_{ij}(k)$  in der EXAFS-Gleichung 1.27. Eine Taylorreihenentwicklung  $\sum_{n=0}^{\infty} p_n k^n$  dieser Funktion mit  $p_n := \frac{\partial^n}{\partial k^n} \phi_{ij}(k)$  und  $\phi_{ij}(k) = 2\delta_i(k) + \Phi_j(k)$  liefert für den Sinus-Term in Gl. 1.27:

$$\sin(2kr + \phi_{ij}(k)) = \sin\left(2k\left(r + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} p_n k^{n-1}}_{:=\Delta r}\right) + p_0\right). \quad (3.13)$$

Wäre die Phasenfunktion eine Konstante ( $\phi_{ij}(k) = \text{const.}$ ), so würden die Lage der Maxima im Ortsspektrum die tatsächlichen Abstände der Nachbaratome zum Absorberatom darstellen. Bei einem linearem Zusammenhang ( $\phi_{ij}(k) = p_1 k + p_0$ ) wären die Positionen aller Maxima für die verschiedenen Nachbaratome im  $r$ -Raum um den gleichen Betrag  $\Delta r = \text{const.}$  verschoben. Im Experiment ist der funktionelle Zusammenhang von  $\phi_{ij}$  und  $k$  jedoch meistens komplizierter und hängt von der Form der Rückstreumplituden  $F_j(k)$  der Nachbaratome ab.

Von besonderem Interesse ist die Verschiebung zwischen den EXAFS- und MEXAFS-Ortsspektren, wie z.B. ersichtlich in Abbildung 4.11 zwischen den Manganlinien mit

$\Delta r \approx 0.3 \text{ \AA}$ . Damit ist direkt aus den Fourier-Transformierten ableitbar, dass die Phasenfunktion der Rückstreuung im nichtmagnetischen Fall eine andere  $k$ -Abhängigkeit zeigt, wie die für den magnetischen Fall und damit auch die Rückstreuamplituden  $F_{0,j}(k)$  und  $F_{C,j}(k)$ .

## 3.2 XANES-Bereich

Im XANES-Bereich gilt für die Ermittlung der spingemittelten und -abhängigen Absorptionskoeffizienten prinzipiell das unter Kapitel 3.1.1 bis 3.1.3 gesagte. Da es sich hier an der Nahkante jedoch um einen relativ schmalen Energiebereich handelt, genügt es häufig, den Untergrund  $\mu_{\text{Unt}}(E)$  durch eine lineare Funktion anzunähern. Ebenso reicht es häufig aus, untergrundbereinigte Spektren durch einen konstanten, energieunabhängigen Faktor zu dividieren, um dickenunabhängig zu werden.

### 3.2.1 Bestimmung des nichtresonanten Untergrundes

Zur Berechnung der magnetischen Spin- ( $m_{\text{Spin}}$ ) und Bahnmomente ( $m_{\text{Orb}}$ ) muss der Flächenanteil an den Absorptionskanten ohne den jeweiligen nichtresonanten Untergrund bekannt sein. Als einfache Annahme dieses Untergrundes kann eine Arcustangens-Funktion dienen.

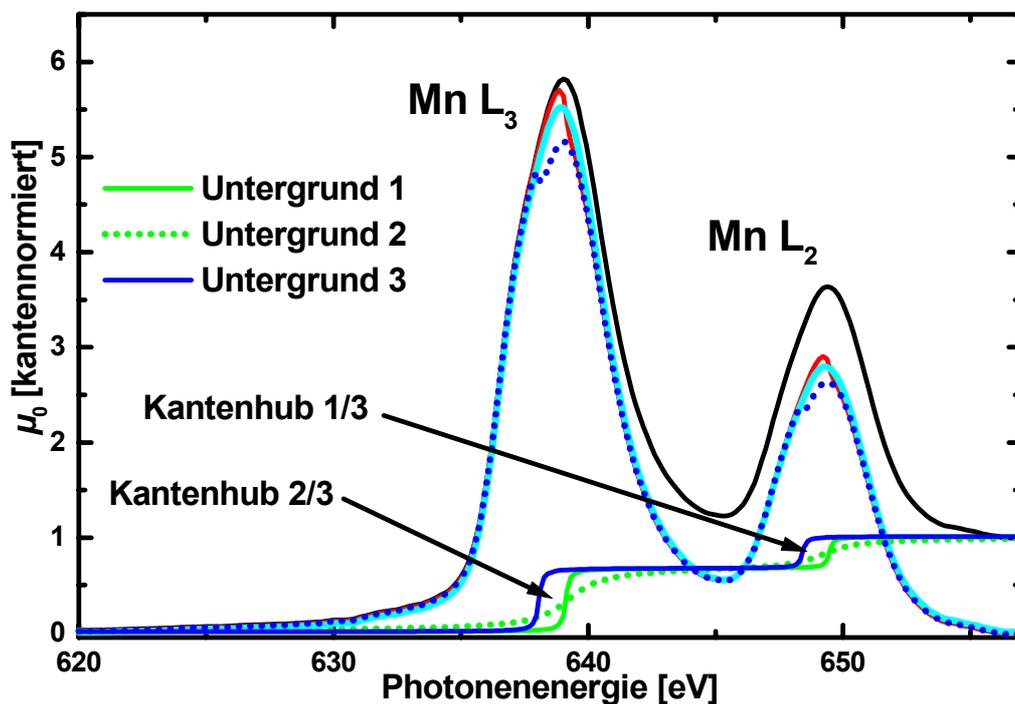


Abbildung 3.5: Kurven: schwarz: Kantennormiertes  $\mu_0(E)$  für Mn  $L_{2,3}$ ; grün: Arcustangens-Funktion 1 als Untergrund 1; rot:  $\mu_0$  minus Untergrund 1; grünpunktirt: Arcustangens-Funktion 2 als Untergrund 2; hellblau:  $\mu_0$  minus Untergrund 2; blau: Arcustangens-Funktion 3 als Untergrund 3; blaupunktirt:  $\mu_0$  minus Untergrund 2. Erklärung siehe Text.

Da diese Funktion eine Punktsymmetrie besitzt, ist die tatsächliche Form, wie z.B. die Breitenverteilung, nicht von entscheidender Bedeutung, da immer Flächengleichheit zwischen dem Flächenanteil rechts und links vom Symmetriepunkt gewährleistet ist. Dies gilt jedoch

nicht für die energetische Lage dieses Punktes, wie in Abbildung 3.5 verdeutlicht ist. Die grüne Kurve besteht aus zwei Arcustangens-Funktionen mit Kantenhub  $\frac{2}{3}$  an der  $L_3$  und  $\frac{1}{3}$  an der  $L_2$  Kante, entsprechend dem Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten an den Kanten von 1:2. Die punktierte grüne Kurve (Untergrund 2) besteht ebenfalls aus zwei Arcustangens-Funktionen mit denselben energetischen Lagen aber anderen Stufenparameter. Die aus der Differenz resultierenden Absorptionsspektren (rote und hellblaue Kurven) haben zwar einen anderen Verlauf, sind aber flächengleich. Untergrund 3 ist jedoch energetisch verschoben und als Resultat besitzt die blaupunktierte Kurve einen im Vergleich dazu kleineren Flächeninhalt.

### 3.2.2 Spinmomentbestimmung durch Momentenanalyse

Die Bestimmung des Spinmomentes durch das Verfahren der Momentenanalyse soll hier am Beispiel der Mn  $L_2$  und  $L_3$  Kanten aufgezeigt werden. Mit Gl. 1.47 lassen sich die berechneten Grundzustandsmomente durch deren gewichtete Addition mit einem Anpassalgorithmus [BAY01] an die gemessenen XMCD-Spektren bestimmen. Abbildung 3.6 zeigt die verwendeten vier Grundzustandsmomente mit der Spin-Bahn-Aufspaltung von  $\Delta E = 11.2\text{eV}$  [FUG80], wobei die Summe  $\sum \langle \underline{w}^{xyz} \rangle$  daraus (hellblaue Kurve in Abbildung 3.6 und Abbildung 3.7) die gemessene Form des XMCD-Spektrums (Abbildung 3.7 schwarze Kurve) noch nicht exakt wiedergibt. Es mussten daher insgesamt vier verschiedene Sätze von Grundzustandsmomenten bei leicht unterschiedlichen Energien ( $W_1$  bis  $W_4$  in Abbildung 3.7) angenommen werden. Physikalisch kann dies zum einen durch unterschiedliche Übergänge bei verschiedenen Energien (wie z.B. Übergänge ins  $e_g$ - und  $t_{2g}$ -Band) gerechtfertigt werden, zum anderen könnte es sich im Nachkantenbereich um MEXAFS-Oszillationen handeln.

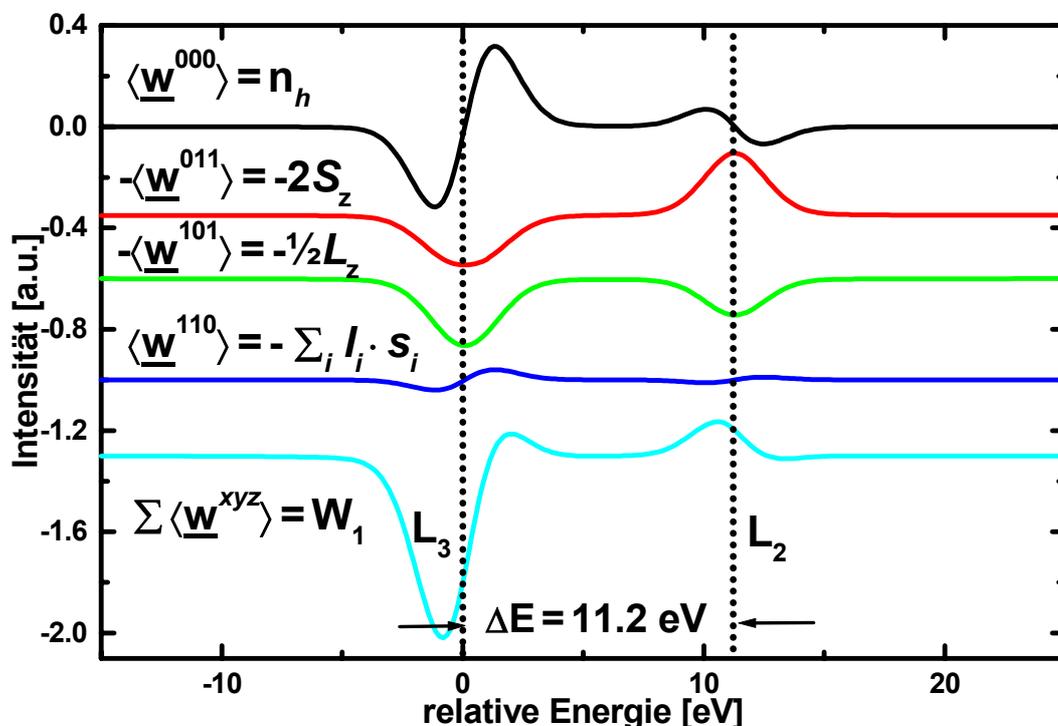


Abbildung 3.6: Die für den Anpassalgorithmus verwendeten vier Grundzustandsmomente und  $\sum \langle \underline{w}^{xyz} \rangle$  (hellblaue Kurve) als Summe daraus.

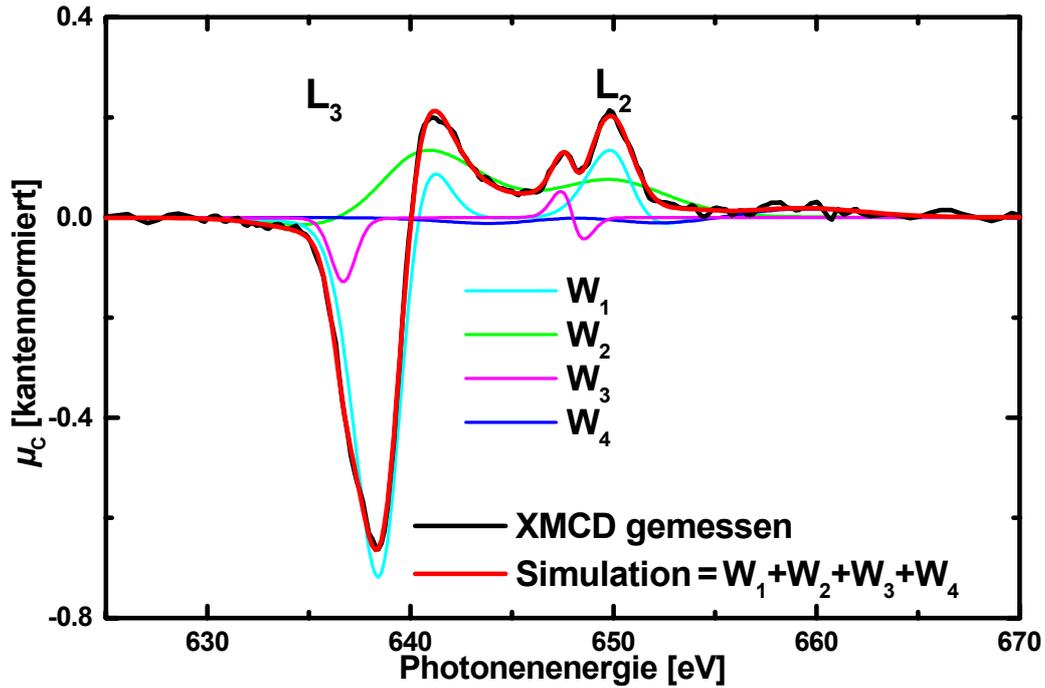


Abbildung 3.7: Gemessenes XMCD-Spektrum der Mn  $L_{2,3}$  Kante (schwarze Kurve) und Anpassung daran aus vier verschiedenen Sätzen an Grundzustandsmomenten.  $W_4$  beschreibt im Wesentlichen die MEXAFS-Oszillation im Nachkantenbereich für  $E > 655\text{eV}$ . Spin-Bahn-Aufspaltung bei allen Sätzen konstant zu  $\Delta E = 11.2\text{eV}$  [FUG80].

	$n_h$	$S_z$	$L_z$	$-\sum_i l_i \cdot s_i$	$\sigma_V$ [eV]	$E_{\text{exWW}}$ [eV]	$E_0$ [eV]
$W_1$	6.43	4.99	1.94	1.02	2.54	0.916	639.3
$W_2$	9.67	0.708	-1.73	1.31	5.88	0.512	639.2
$W_3$	4.51	0.472	0.266	-5.27	1.25	0.100	636.7
$W_4$	0	0.820	0	0	5.25	5.05	648.2
$\Sigma$	/	6.99	0.476	/	/	/	/

Tabelle 3.1: Die zu den Grundzustandsmomenten  $W_1$  bis  $W_4$  in Abbildung 3.7 gehörigen Werte.

Da zur Bestimmung des Bahnmomentes  $m_{\text{orb}}$  mit Hilfe der Summenregeln keine Trennung der  $L_2$  und  $L_3$  Kanten notwendig ist, kann dieser Wert als gesicherte Größe in den Anpassalgorithmus eingehen ( $\Sigma$ -Wert in Tabelle 3.1 für  $L_z$ ) und wurde so während des Anpassvorgangs konstant gehalten. Die Linienverbreiterung der Übergänge wurde als Pseudo-Voigt-Profil angenommen, mit einer konstanten Mischung zwischen Lorentz- und Gaußanteil von 0.8/0.2, mit  $\sigma_V$  in Tabelle 3.1 als volle Halbwertsbreite und  $E_{\text{exWW}}$  als effektive Austausch-aufspaltung der Linien. Die jeweiligen Werte in Einheiten von  $\mu_B$  für das gesamte Spin- und Bahnmoment ( $\Sigma$ -Symbol in Tabelle 3.1) ergeben sich durch Normierung durch die doppelte Fläche der spingemittelten weißen Linien<sup>20</sup>. Inwieweit den verschiedenen Momenten physikalische Übergänge zuzuordnen sind, bleibt Bandstrukturechnungen vorbehalten, die hier nicht vorlagen. Das Mn-Spinmoment bei Momentenanalyse ist hier um durchschnittlich 6% größer, als das durch Summenregeln berechnete. Die für die Summenregeln notwendige aber willkür-

<sup>20</sup>Da im spingemittelten Fall zur Mittelung von  $\mu^+$  und  $\mu^-$  durch zwei dividiert wurde; vgl. Gl. 1.35 und 1.37.

liche Trennung des Absorptionsspektrums in  $L_2$  und  $L_3$  Anteile unterschätzt damit das Spinmoment.

## 4. Resultate und Diskussion

Obwohl Lanthanmanganate schon seit längerem mit verschiedensten Methoden eingehend untersucht wurden, fehlt immer noch ein genaues Verständnis der Ursachen, die die Struktur der Mn K Kante bestimmen. Da es sich bei dieser Absorptionskante hauptsächlich um Übergänge von 1s in p-artige Endzustände handelt, muss der lokalen Mn 4p Zustandsdichte und damit wiederum deren Ursache eine bestimmende Rolle dabei zugeschrieben werden. XMCD-Messungen sind damit das ideale Mittel, diesen Sachverhalt und die Problematik dahinter zu klären.

Weiterhin sind Lanthanmanganate mit ihren magnetisch aktiven Mn 3d Elektronen ausgezeichnete Testsysteme, um die Anwendbarkeit und Schlüssigkeit des MEXAFS-Modells auch bei Systemen mit stark hybridisierten Elektronen nachzuweisen und damit dort anwenden zu können. Bisher wurde die Gültigkeit dieses Modells nur gezeigt für reine 3d-Metallsysteme wie Fe, Co, Ni [KNÜ95] und für Systeme mit relativ lokalisierten 4f Elektronen der Metalle Gd, Tb, Ho und den dazugehörigen Eisengranatverbindungen [SCH96] [AHL98].

Neben dem System  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  wurden zwei Ruddlesden-Popper Varianten  $\text{La}_{1.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$  und  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{2-x}\text{Ru}_x\text{O}_7$  mittels XMCD-Messungen elementselektiv untersucht. Das makroskopische Magnetisierungsverhalten der jeweiligen Probensysteme wurde mit einem handelsüblichen SQUID-Magnetometer MPMS2 der Firma Quantum Design am MPI-Stuttgart aufgenommen.

### 4.1 Das System $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$

Bei der untersuchten Pulverprobe handelt es sich um polykristallines  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ , das durch eine Festkörperreaktion der Oxide und Karbonate der einzelnen Bestandteile (La, Ca, Mn, O) hergestellt wurde [GOM98]. Da es sich bei  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  im Vergleich zu den später zu besprechenden Probensystemen um ein relativ einfaches System handelt, kann es als Referenzsystem für alle später zu besprechenden Systeme angesehen werden und die Ergebnisse auf die jeweilige Mn K Kante und La  $L_{2,3}$  MEXAFS verschiedener Systeme übertragen werden.

#### 4.1.1 Magnetisierungsmessungen

In der Verbindung  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  besitzt Mangan im Mittel eine Valenz von +3.3. Unter der Annahme, dass eine High-Spin Konfiguration der  $3d^{3.7}$  Zustände vorliegt, sollte das Mangan damit ein mittleres Spinmoment von  $3.7\mu_B$  tragen. Abbildung 4.1 zeigt Magnetisierungsmessungen von  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  in Abhängigkeit der Temperatur bei konstantem Magnetfeld und umgekehrt, jeweils in Einheiten von  $\mu_B$  pro stöchiometrischer Formeleinheit (F.E.). Für tiefe Temperaturen und hohes Magnetfeld strebt die Magnetisierung, wie aus vorheriger Überlegung erwartet, gegen den Wert  $M \approx 3.7\mu_{\text{Bohr}}$ . Für ein äußeres Feld von  $B = 6.5\text{T}$  (0.5T) bestimmt sich die Curie-Temperatur zu  $T_C = 263\text{K}$  (230K). Für  $T > 300\text{K}$  ist bis zum hier maximal erreichbaren Feld von 6.5T nur noch paramagnetisches Verhalten erkennbar. Es besteht

daher ein linearer Zusammenhang zwischen der Magnetisierung  $M$  und dem äußeren Feld  $B$ , das *Curie-Weiss-Gesetz* gilt (Gl. 1.10). Bemerkenswert ist zum einen, dass das System ein verschwindendes Koerzitivfeld von  $B < 4\text{mT}$  besitzt, zum anderen, dass für kleine Felder und tiefe Temperaturen ein signifikanter Unterschied zwischen einer nullfeldgekühlten (ZFC: **Z**ero **F**ield **C**ooled) und feldgekühlten Messung (FC) besteht. Eine Erklärung für ein solches spinglasartiges Verhalten ist ein „Einfrieren“ der magnetischen Momente am jeweiligen Mn-Platz beim Abkühlen im Nullfeld, z.B. durch Kristallgitterfehler oder Spin-Frustration. Erst beim Zuführen thermischer Energie nähern sich ZFC und FC Messungen einander an. Ein Feld von  $B = 6.5\text{T}$  reicht jedoch aus, um auch bei tiefen Temperaturen Sättigung zu erreichen, (Abbildung 4.1 blaue und grüne Kurve). Eine weitere Erklärung liefert ein Model magnetisch inhomogener Spin-Cluster [JU92], da ein solches Verhalten sehr oft bei magnetisch inhomogenen Systemen beobachtet wird [NAF91][CON94].

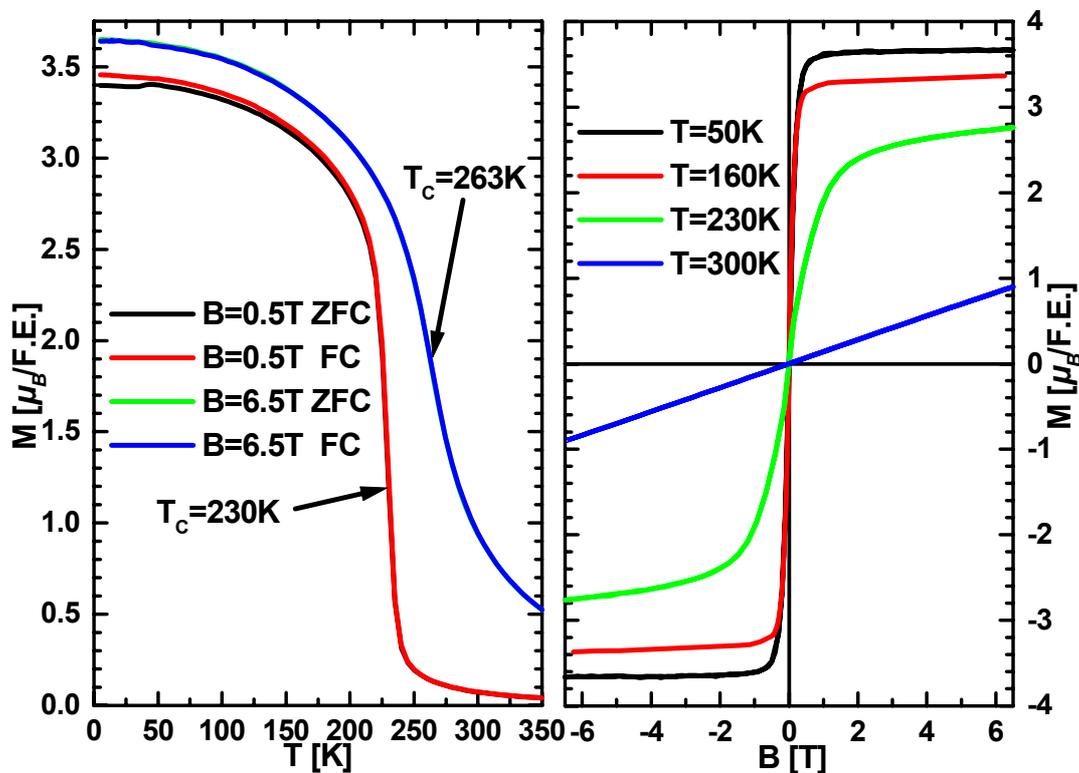


Abbildung 4.1: Magnetisierungsmessungen von  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  Pulver. Links: Magnetisierung ( $M$ ) über Temperatur ( $T$ ) für zwei verschiedene Magnetfelder ( $B=0.5\text{T}$  und  $6.5\text{T}$ ) jeweils nullfeld- (ZFC) und feldgekühlt (FC). Rechts:  $M(B)$  für vier verschiedene Temperaturen.

Für  $T < 35\text{K}$  ( $T/T_C < 0.1$ ) und kleinem äußeren Feld sollte die  $M(T)$ -Kurve dem *Blochschen*  $T^{3/2}$ -Gesetz folgen [SMO97], d.h. es gilt:

$$M_0 - M(T,0) = \text{const.} \cdot T^{3/2}. \quad (4.1)$$

Wobei  $M_0 = M(0,0)$  der Sättigungsmagnetisierung bei  $T=0$  und  $M=0$  entspricht. Extrapoliert man die  $M(T,H)$  Messkurven auf  $T=0$ , und nimmt weiterhin an, dass für den Tieftemperaturbereich [SMO97]

$$M(0,H) - M(T,H) = \text{const.} \cdot T^\alpha \quad (4.2)$$

gilt, so kann durch eine Anpassung von Gl. 4.3 an die Magnetisierungskurven der Parameter  $\alpha$  bestimmt werden. Die beste Anpassung in diesem Temperaturbereich bei  $B=0.5\text{T}$  ( $6.5\text{T}$ ) liefert  $\alpha=1.4\pm 0.2$  ( $1.7\pm 0.2$ ). Für kleine Magnetfelder gilt daher hier das Blochsche  $T^{3/2}$ -Gesetz nach Gl. 4.1. Dies steht im Widerspruch zu Ergebnissen von Snyder et al. [SNY96], die eine  $T^2$ -Abhängigkeit gefunden haben, wie es charakteristisch für Ein-Teilchen-Anregungen (Stoner-Typ) ist. Die Existenz von Spin-Wellen in  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  Systemen wurde unter Anderem durch inelastische Neutronenstreuung [PER96] [LYN96] und Spin-Wellen Resonanz Experimenten [LOF95] nachgewiesen. Die bloße Existenz von Spin-Wellen in metallischen Ferromagneten versichert jedoch nicht, dass das Blochsche  $T^{3/2}$ -Gesetz erfüllt wird [MOR91]. Dies gilt insbesondere bei schwachem Ferromagnetismus, wobei es sich aber bei den  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  Systemen um starke Ferromagneten handelt [SMO97]. Bei hohen Feldern muss bei der Berechnung der Spin-Wellen Dispersionsrelation noch ein Entmagnetisierungsfaktor miteinbezogen werden, womit sich das Blochsche Gesetz verändert und der Exponent feldabhängig wird,  $\alpha=\alpha(H)$  [SMO97]. Damit sollte er sich dem Wert 2 nähern, was in guter Übereinstimmung mit dem hier ermittelten Wert  $1.7\pm 0.2$  bei  $B=6.5\text{T}$  steht.

## 4.1.2 Mangan K Kante

### 4.1.2.1 XANES-Bereich

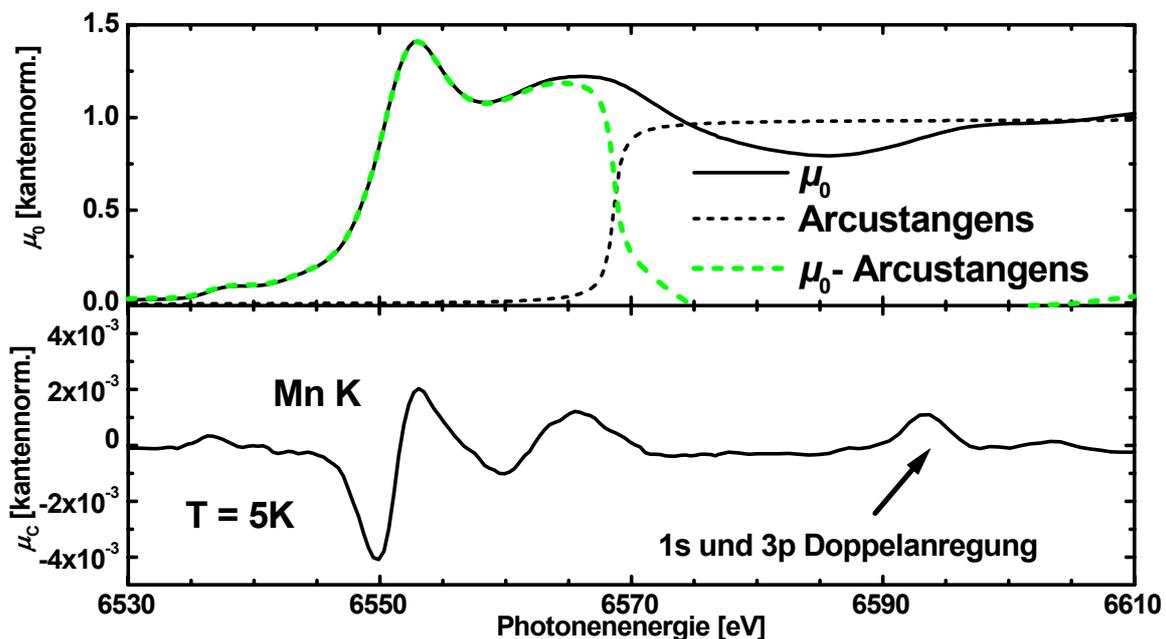


Abbildung 4.2: Spingemitteltes ( $\mu_0$  oben) und XMCD ( $\mu_C$  unten) Absorptionsspektrum an der Mn K Kante von  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  bei  $T=5\text{K}$  und  $B=0.5\text{T}$ . Schwarz punktiert: Nichtresonanter Untergrund durch Arcustanges Funktion angenähert. Grün punktiert: Nichtresonanter Untergrund subtrahiert von  $\mu_0$ .

Abbildung 4.2 zeigt das spingemittelte und das XMCD Absorptionsspektrum an der Mn K Kante von  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ . Das spingemittelte Spektrum wird dominiert durch den dipoleraulauten resonanten Übergang von  $1s$  in  $4p$  Zustände bei  $E=6553\text{eV}$ . Obwohl es sich um nahezu leere  $4p$  Zustände handeln muss, ist diese weiße Linie hier relativ schwach ausgeprägt, wie ein späterer Vergleich (Abbildung 4.5) mit einem anderen System verdeutlicht. Es

schließt sich für  $6560\text{eV} < E < 6575\text{eV}$  eine weitere sehr breite Struktur an mit Maximum bei  $E = 6566\text{eV}$ . Ab  $E \approx 6580\text{eV}$  beginnen die Nahkantenstrukturen in den EXAFS-Bereich überzugehen. Die sehr kleine Vorkantenstruktur bei  $E \approx 6538\text{eV}$  ist auf dipolverbotene  $1s \rightarrow 3d$  Übergänge zurückzuführen, die bei Oxiden häufig auftritt, und kann durch quadrupolare Übergänge erklärt werden [BEL80][GAR95][SUB97][ATT00]. Weiterhin kann es sich auch um Übergänge in leere  $4p$  Bandzustände handeln, die auf Grund der  $d$ - $p$  Coulombwechselwirkung durch die besetzten  $d$  Zustände beeinflusst werden [ISH98]. In diesem Modell haben die  $4p$  Zustände jedoch nahezu atomaren Charakter, wohingegen in einem Kristall diese energetisch sehr breite Bänder bilden werden, die den Einfluss der lokalen  $d$ - $p$  Wechselwirkung stark vermindern. Des Weiteren zeigt sich, dass der Effekt des „orbital ordering“ auf die  $4p$  Zustandsdichte große Auswirkung hat, da die ausgedehnten  $4p$  Zustände stark mit den  $3d$  Zuständen der Nachbarmanganionen direkt oder über das dazwischen liegende Sauerstoffion hybridisieren. Die lokale projizierte  $4p_x$ ,  $4p_y$  und  $4p_z$  Zustandsdichte ist daher sehr sensitiv auf die lokale Verzerrung des  $\text{MnO}_6$  Oktaeders sowie auf die Besetzung der  $d$  Zustände des Nachbarmanganions [ELF99].

Der Verlauf des spinabhängigen Absorptionskoeffizienten  $\mu_C$  folgt im Wesentlichen dem Verlauf von  $\mu_0$ . An der Vorkantenstruktur ist ein sehr kleines positives XMCD-Signal zu erkennen, das den Einfluss der magnetisch aktiven  $3d$  Zustände erkennen lässt. Danach folgt eine ableitungsartige Struktur am resonanten Übergang bis  $E \approx 6557\text{eV}$ , die von einer in der Höhe kleineren ableitungsartigen Struktur bei  $6558\text{eV} < E < 6575\text{eV}$  gefolgt wird. Diese besitzt eine vergleichbare Breite und gleiche energetische Lage wie die Struktur von  $\mu_0$ . Eine weitere Erhöhung des XMCD-Signals ist  $43\text{eV}$  oberhalb der Kante bei  $E \approx 6593\text{eV}$  sichtbar, wohingegen  $\mu_0$  dort keine ausgeprägte Struktur erkennen lässt. An diesem Punkt ist die Energie hoch genug, um simultan ein  $1s$  und  $3p$  Elektron anzuregen [SUB97]. Es wurde schon früher gezeigt, dass XMCD-Messungen sensitiv auf Multi-Elektronenanregungen sind [SCH97].

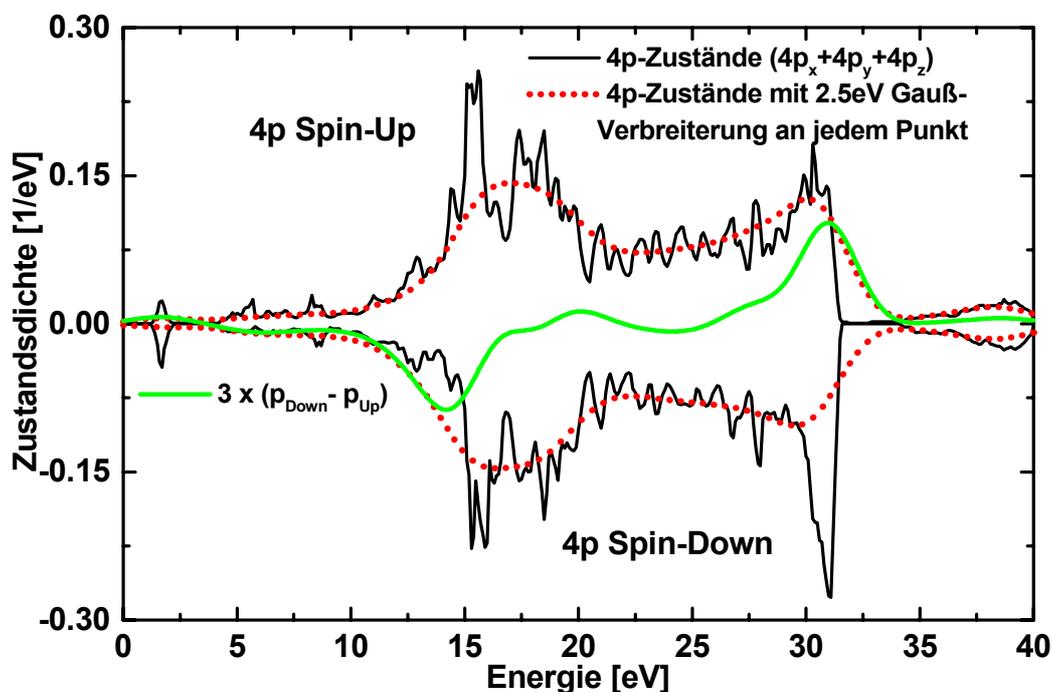


Abbildung 4.3: LSDA+U Rechnungen der unverbreiterten  $4p$ -spin aufgespaltenen Zustandsdichte von  $\text{LaMnO}_3$  (aus [ELF99]). Punktierte Linie: Mit  $2.5\text{eV}$  FWHM-gaußverbreiterte Zustandsdichte. Grüne Kurve: Differenz aus den gaußverbreiterten  $4p$  Spin-Down und  $4p$  Spin-Up Zustandsdichten.

Für K Kanten ( $l=0$ ) ergibt sich nach Gl. 1.31 keine Spinpolarisation der Photoelektronen. Es wird jedoch ein XMCD Effekt an der Absorptionskante nachgewiesen, der aber aufgrund der geringen Austauschspaltung der atomaren  $1s$  Anfangszustände nicht darauf zurückgeführt werden kann [EBE89]. Verantwortlich für den XMCD Effekt ist die Austausch- und Spin-Bahn-Aufspaltung der  $4p$  Endzustände und erklärt damit an K Kanten das sehr geringe XMCD-Signal im Vergleich zu dem an  $L_2$  und  $L_3$  Kanten. Nach theoretischen Berechnungen spiegelt das K Kanten XMCD-Spektrum die energetische Bahnmomentdichteverteilung  $d\langle l_z \rangle/dE$  der  $p$ -artigen Endzustände wider [GOT94] [BRO96]. Bandstrukturrechnungen der  $4p$  Zustandsdichte des Systems  $\text{LaMnO}_3$  zeigen unter anderem eine Verschiebung der  $4p_x$ ,  $4p_y$  und  $4p_z$  Spin-Up zu Spin-Down Zuständen [ELF99]. In Abbildung 4.3 ist die jeweilige Summation dieser spinaufgespaltenen Zustände aufgezeigt. Um der Lebensdauer des tiefliegenden Lochzustandes Rechnung zu tragen, wurde diese Zustandsdichte mit einer vollen Halbwertsbreite (FWHM) von  $\Delta E = 2.5\text{eV}$  gaußverbreitert. Damit ergibt sich eine Struktur der aufsummierten Zustandsdichte (rot gepunktete Kurve in Abbildung 4.3), die dem Verlauf des Absorptionskoeffizienten an der Mn K Kante ähnelt. Des Weiteren zeigt die Differenz aus Spin-Up und Spin-Down Zuständen (grüne Kurve in Abbildung 4.3) einen Verlauf, der in seiner Grundstruktur mit dem des XMCD-Signals vergleichbar ist. Zur Verdeutlichung dieses Sachverhalts sind in Abbildung 4.4 spingemittelter und spinabhängiger Absorptionskoeffizient der Mn K Kante obige Ergebnisse aus der Bandstrukturrechnung gegenübergestellt.

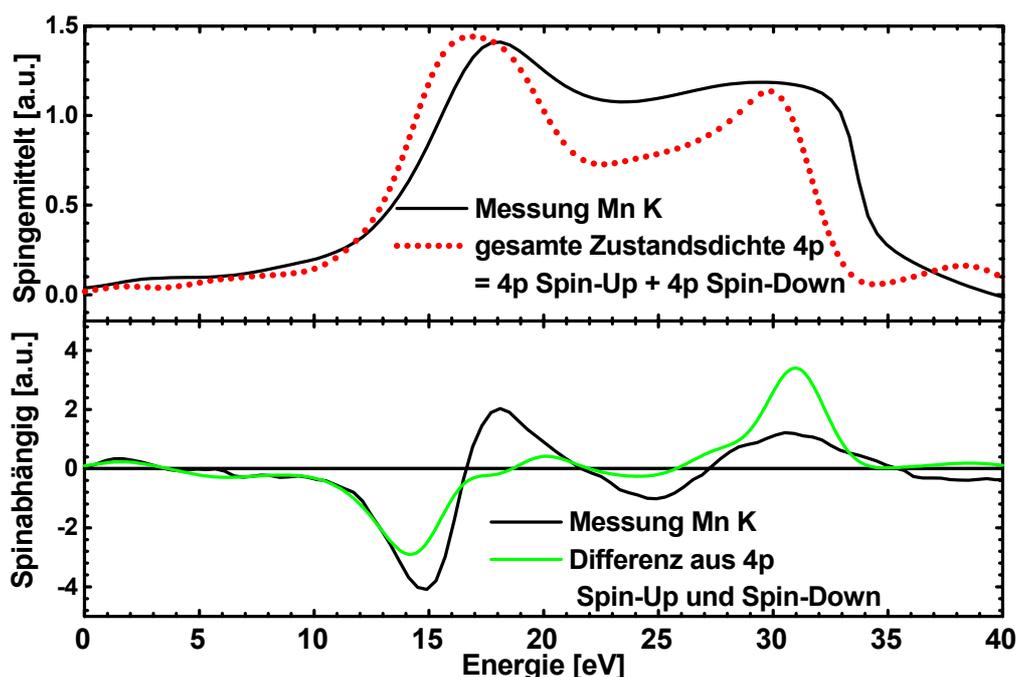


Abbildung 4.4: Oben: Schwarze Kurve: Spingemittelter Absorptionskoeffizient  $\mu_0$  an der Mn K Kante abzüglich des nichtresonanten Untergrunds (aus Abbildung 4.2); Rot gepunktete Kurve: gesamte  $4p$  Zustandsdichte (aus Abbildung 4.3). Unten: Schwarze Kurve: Spinabhängiger Absorptionskoeffizient  $\mu_C$  an der Mn K Kante (aus Abbildung 4.2); Grüne Kurve: Differenz aus  $4p$  Spin-Up und Spin-Down Zustandsdichten (aus Abbildung 4.3).

Die Größenverhältnisse der Grundstrukturen untereinander sind aber unterschiedlich, denn das Radialmatrixelement ist in einem derartig großen Energiebereich für den  $1s \rightarrow 4p$  Übergang nicht mehr als konstant zu betrachten. Damit kann nicht direkt von der Zustandsdichte der freien  $4p$ -artigen Zustände des Mangans auf den Absorptionskoeffizienten  $\mu_0$  (und damit

$\mu_C$ ) geschlossen werden. Die unterschiedlichen Zustandsdichten der Spin-Up und der Spin-Down Zustände für  $E > 5\text{eV}$  (Abbildung 4.3) lassen sich hauptsächlich auf die JT-Verzerrung der  $\text{MnO}_6$  Oktaeder für das berechnete System  $\text{LaMnO}_3$  zurückführen [ELF99]. Da dotierte Lanthanmanganate aber ebenfalls, wenn auch viel geringer, Jahn-Teller verzerrt sind, sollten diese Berechnungen für das hier untersuchte System  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  trotzdem eine gewisse Gültigkeit besitzen und damit den Größenunterschied des XMCD-Signals an der Mn K Kante im Vergleich zur berechneten Differenz der 4p Spin-Up und Spin-Down Zustände erklären.

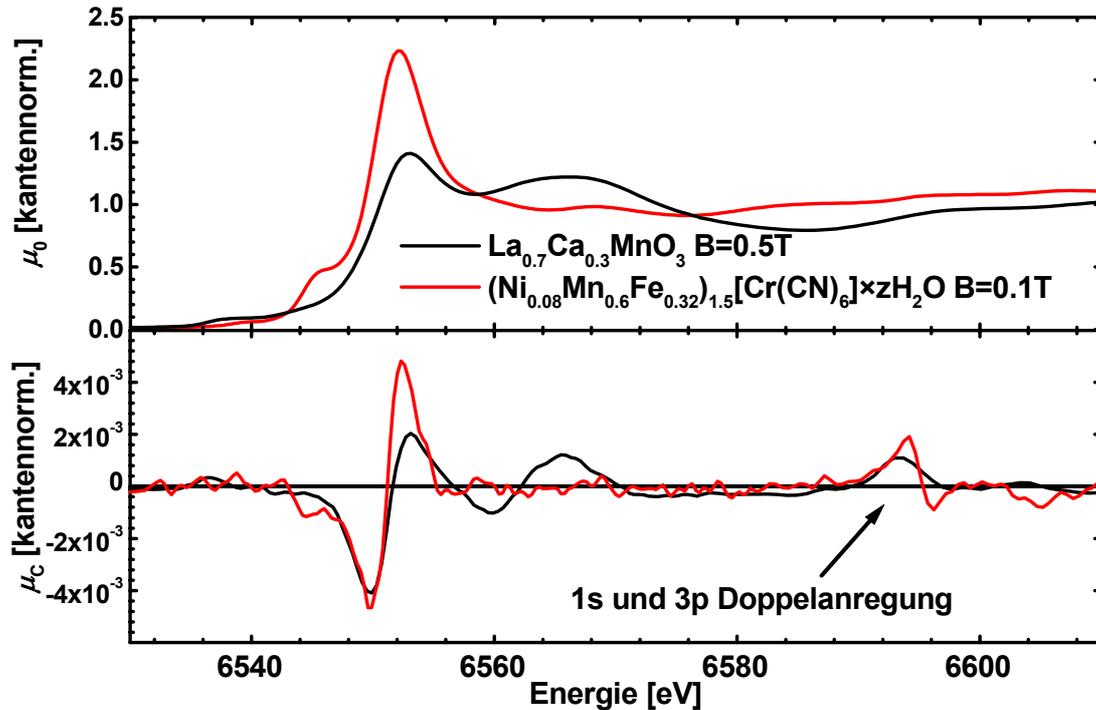


Abbildung 4.5: Spinabhängige Messungen der Absorptionskoeffizienten an der Mn K Kante der Berliner-Blau Verbindung  $(\text{Ni}_{0.08}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.32})_{1.5}[\text{Cr}(\text{CN})_6] \times z\text{H}_2\text{O}$  (rote Kurve) im Vergleich mit den Messungen am System  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  (schwarze Kurve; aus Abbildung 4.2).

Weitere Hinweise darauf liefern Vergleichsmessungen an der Mn K Kante der Berliner-Blau Verbindung  $(\text{Ni}_{0.08}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.32})_{1.5}[\text{Cr}(\text{CN})_6] \times z\text{H}_2\text{O}$ <sup>21</sup>. Bei diesem System befindet sich Mangan kristallographisch nicht in der Mitte eines Sauerstoffoktaeders und die Kristallstruktur weist neben starken  $\text{H}_2\text{O}$ -Einschlüssen auch CN-Ketten zwischen den magnetisch aktiven Ionen Ni, Mn, Fe und Cr auf<sup>22</sup>. Die Abstände zwischen diesen Ionen sind daher sehr groß und die Dispersion der elektronischen Bänder ist damit sehr gering. Es ist bei dieser Verbindung folglich ein eher atomarer Charakter der Mn 4p Zustände zu erwarten. Damit sollte der Verlauf der Absorptionskoeffizienten  $\mu_0(E)$  und  $\mu_C(E)$  bei diesem System verschieden sein von denen des Systems  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ . Dies ist in Abbildung 4.5 deutlich zu erkennen. Die Vorkantenstruktur ist stärker ausgeprägt und sitzt energetisch einige eV höher. Es fehlt nach der hier sehr hohen weißen Linie die im System  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  erkennbare zweite Struktur vollständig. Das gleiche Bild zeigt sich für  $\mu_C$ . Die Struktur im Vorkantenbereich ist negativ und nur bei  $E = 6553\text{eV}$  am resonanten Übergang ist ein ableitungsartiges Signal beobachtbar. Für  $6555\text{eV} < E < 6587\text{eV}$  ist kein XMCD-Signal vorhanden. Die Doppelanregung ist auch hier bei  $E \approx 6593\text{eV}$  sichtbar. Damit ist diese unabhängig von der kristallographischen Struktur.

<sup>21</sup>Diese Probe wurde uns freundlicherweise von Prof. K. Hashimoto, Universität Tokio, zur Verfügung gestellt.

<sup>22</sup>Einen Überblick mit Darstellung der kristallographischen Struktur dieses Ferroferrimagneten liefert [OHK99].

Neben dem bereits oben aufgeführten Gründen ist dies ein weiterer Hinweis darauf, dass es sich bei der bei Lanthanmanganaten immer beobachteten zweiten ableitungsartigen Struktur im XMCD-Signal an der Mn K Kante im Energiebereich  $6560\text{eV} < E < 6575\text{eV}$  nicht um magnetische Vielfachstreuung an magnetischen nächsten Nachbarmanganatomen handeln kann [SUB97], sondern dass diese Struktur in der spinaufgespaltenen Bandstruktur der 4p Zustände seinen Ursprung hat. Dies erklärt auch die viel zu kleine Höhe der weißen Linie direkt an der Mn K Kante. Dadurch dass die 4p Zustände bei diesen Systemen energetisch über 40eV ausgedehnt sind und zwei Maxima aufzeigen, müssen an der Mn K Kante immer zwei energetisch mehr als 10eV getrennte Strukturen in  $\mu_0$  (z.B. [SUB97] [CRO97] [BRI00]) und damit in  $\mu_C$  (z.B. Kapitel 4.2.2.1, Kapitel 4.3.2.1, [SUB97]) sichtbar sein.

Im Hinblick auf den annähernd gleichen Verlauf der Zustandsdichte (Abbildung 4.3 oberes Bild, rotpunktierte Kurve) im Vergleich zum Verlauf des gemessenen Absorptionskoeffizienten ohne den nichtresonanten Untergrund (Abbildung 4.3 oberes Bild, schwarze Kurve) wurde der Ansatz benutzt, durch vier Pseudo-Voigt-Profile unterschiedlicher Halbwertsbreiten und energetischer Lagen den Verlauf des Absorptionskoeffizienten  $\mu_0$  und damit  $\mu_C$  zu simulieren. In Abbildung 4.6 ist im oberen Bild der jeweilige „Spin-Up“ und „Spin-Down“ Absorptionskoeffizient für  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  und  $(\text{Ni}_{0.08}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.32})_{1.5}[\text{Cr}(\text{CN})_6] \times z\text{H}_2\text{O}$  aufgezeigt. Das vorzeichenrichtige Aufaddieren gibt in etwa die gemessenen  $\mu_0$  in Abbildung 4.2 und Abbildung 4.5 wieder. Die Differenz aus beiden (mittlere Bilder in Abbildung 4.6) entspricht sehr genau dem untergrundbereinigten XMCD-Signal. Die Vorkantenstrukturen bei  $E \approx 6538\text{eV}$  für  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  und bei  $E \approx 6546\text{eV}$  für die Berliner-Blau Verbindung können und sollen durch diese Methode natürlich nicht mit berücksichtigt werden, da durch die Simulationen ja gerade nur die Auswirkungen der p-artigen Bandzustände ermittelt werden soll. Dadurch ergibt sich auch der beobachtete Unterschied zwischen Simulation und Messung bei diesen Energien in Abbildung 4.6.

Das Integral über den gesamten Verlauf des kantennormierten spinabhängigen Absorptionskoeffizienten ist ein Maß für deren gesamte Bahn polarisation [IGA94] und kann zum Vergleich unterschiedlich dotierter Systeme benutzt werden (Kapitel 4.2.2.1 und Kapitel 4.3.2.1). Auf Grund des sehr kleinen XMCD-Effektes an K Kanten ist es bei der Auswertung der Rohdaten nicht immer möglich, den spinabhängigen Absorptionskoeffizienten  $\mu_C$  gänzlich untergrundfrei zu bestimmen. Neben dem Untergrund gehen bei der Integralbildung auch die Vorkantenstrukturen mit ein und verfälschen so das Ergebnis. Die oben durchgeführten Simulationen sind jedoch zwangsläufig untergrund- und vorkantenstrukturfrei und damit auch deren Integral. Das untere Bild in Abbildung 4.6 zeigt den Verlauf des Integrals der  $\mu_C$ -Simulationen. Da sich bei beiden Systemen negative und positive Anteile im XMCD-Spektrum nahezu aufheben, sind auch die jeweiligen Integralwerte nach der Kante bei  $E = 6610\text{eV}$  nahe Null, unterscheiden sich aber im Vorzeichen. Bedingt durch die kubische Symmetrie des Kristallfeldes am Mangan Gitterplatz bei Lanthanmanganaten entsteht eine jeweilige Kopplung von  $+m_{\text{orb}}$  und  $-m_{\text{orb}}$  und das Bahnmoment verschwindet fast vollständig, wobei nur ein sehr kleines Restmoment bestehen bleibt. Man spricht hier von einem „gequenchten“ Bahnmoment. Dies wird durch XMCD-Messungen der Mn  $L_{2,3}$  Kanten eines einkristallinen  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  Systems [FUS98] bestätigt. Dort wird für Mn 3d-Zustände ebenfalls ein sehr kleines Restbahnmoment nachgewiesen, was das hier für Mn K Kanten entwickelte Simulationsverfahren damit als schlüssig erscheinen lässt.

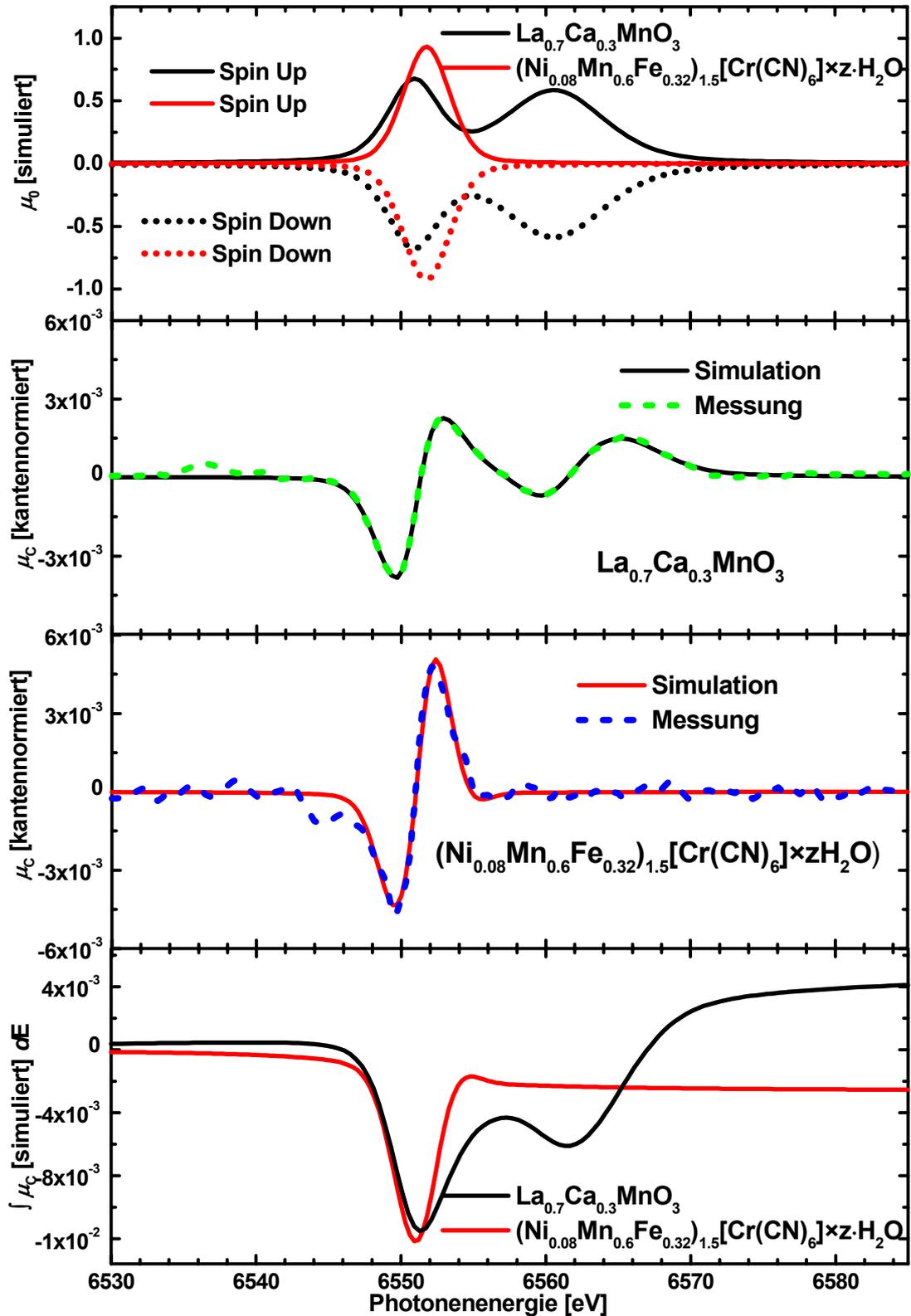


Abbildung 4.6: Oben: Simulation des Absorptionskoeffizienten  $\mu_0$  der Systeme  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  (schwarz) und  $(\text{Ni}_{0.08}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.32})_{1.5}[\text{Cr}(\text{CN})_6] \times z \cdot \text{H}_2\text{O}$  (rot) aus Abbildung 4.5. Mitte oben: Gemessenes (grün) und simuliertes (schwarz) XMCD-Signal  $\mu_C$  von  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ . Mitte unten: Gemessenes (rot) und simuliertes (blau) XMCD-Signal  $\mu_C$  von  $(\text{Ni}_{0.08}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.32})_{1.5}[\text{Cr}(\text{CN})_6] \times z \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Unten: Integral über  $\mu_C$   $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  (schwarz) und  $(\text{Ni}_{0.08}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.32})_{1.5}[\text{Cr}(\text{CN})_6] \times z \cdot \text{H}_2\text{O}$  (rot) als Maß für das vorliegende Bahnmoment an den Mn 4p Zustände.

### 4.1.2.2 EXAFS-Bereich

Da das XMCD-Signal an der Mn K Kante des Systems  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  zwar klein ist (max. 4%), sich aber noch deutlich vom Untergrundrauschen abhebt, wurde der Versuch unternommen, durch MEXAFS-Messungen die magnetische Nachbarumgebung des Mangans zu bestimmen. Da das MEXAFS-Signal durch die Elektronendoppelanregung bei  $E \approx 6593\text{eV}$  überlagert wird, kann eine Analyse erst nach dieser Energie durchgeführt werden. In Abbildung 4.7 ist das EXAFS- und MEXAFS-Signal ab  $k > 3.8\text{\AA}^{-1}$  aufgetragen. Das XMCD-Signal ist in seiner Höhe ab diesem  $k$ -Bereich im Vergleich zu seiner Höhe direkt an der Nahkante bereits um mehr als einen Faktor 40 reduziert und bewegt sich unterhalb von  $5 \cdot 10^{-5}$ ! Eine 5-Punkt Glättung lässt bis  $k = 6\text{\AA}^{-1}$  einem dem Verlauf von  $\chi_0$  ähnliche Struktur in  $\chi_C$  erkennen, für größere  $k$ -Werte kommt das Peak zu Peak Rauschen mit  $4 \cdot 10^{-5}$  in die Größenordnung des Signals selber.

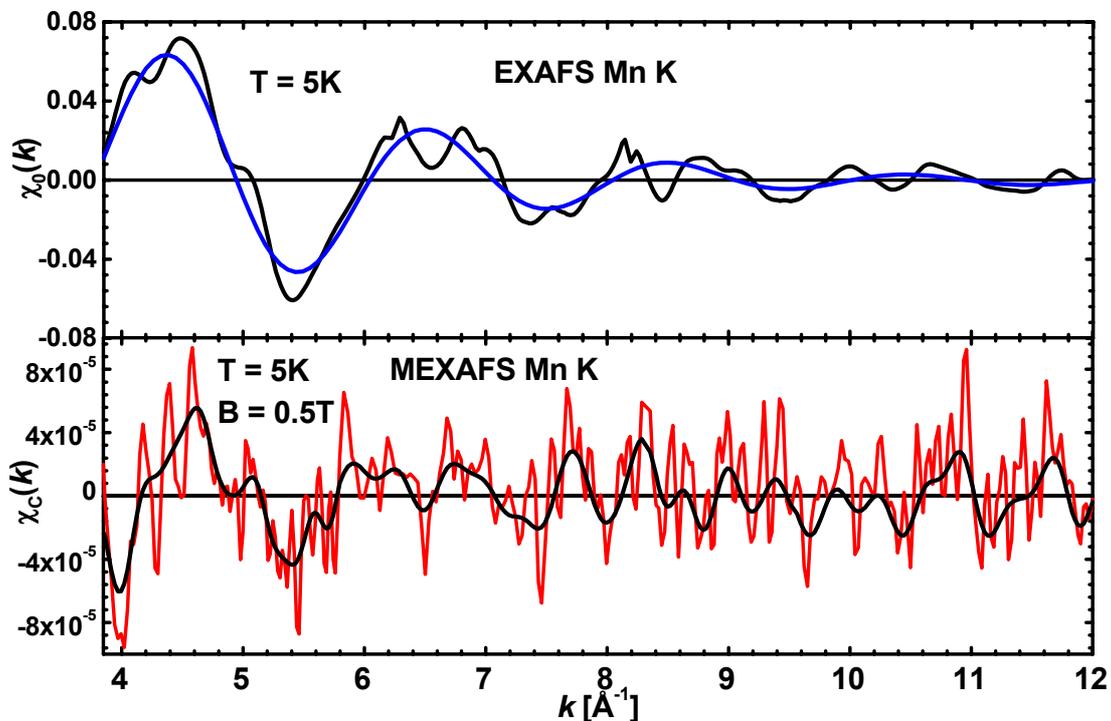


Abbildung 4.7: Oben: Schwarze Kurve EXAFS-Spektrum ( $\chi_0(k)$ ), Blaue Kurve: Anteil der ersten O-Schale; Unten: Rote Kurve gemessenes MEXAFS-Signal ( $\chi_C(k)$ ) nach der Mangan K Kante bei einer Temperatur von  $T = 5\text{K}$  und einem Feld von  $B = 0.5\text{T}$ , Schwarze Kurve: 5-Punkt Glättung des gemessenen MEXAFS-Signals.

Die EXAFS-FT (Abbildung 4.8) zeigt deutlich im Bereich von  $1\text{\AA} < r < 2\text{\AA}$  eine stark erhöhte Amplitude, deren Ursprung in der Rückstreuung an den dem Mangan am nächsten liegenden 6 Sauerstoffionen des  $\text{MnO}_6$  Oktaeders begründet liegt. Nach dem Sauerstoff folgen als nächste Nachbarionen Lanthan und Kalzium, die kristallographisch äquivalente Gitterpositionen einnehmen. Mit den Gitterparametern  $a = 5.4371\text{\AA}$ ,  $b = 7.6793\text{\AA}$ ,  $c = 5.4496\text{\AA}$  für tiefe Temperaturen ( $T \approx 40\text{K}$ ) [DAI96] und den in Tabelle 4.1 aufgeführten absoluten Positionen der unterschiedlichen Ionen ergibt sich für die Abstände der nächsten Lanthan/Kalzium-Schale um das Manganabsorberion der Bereich  $3.24\text{\AA} \leq r \leq 3.42\text{\AA}$ . Für die darauf folgende Schale der nächsten Manganionen wird ein Abstandsbereich  $3.84\text{\AA} \leq r \leq 3.85\text{\AA}$  berechnet.

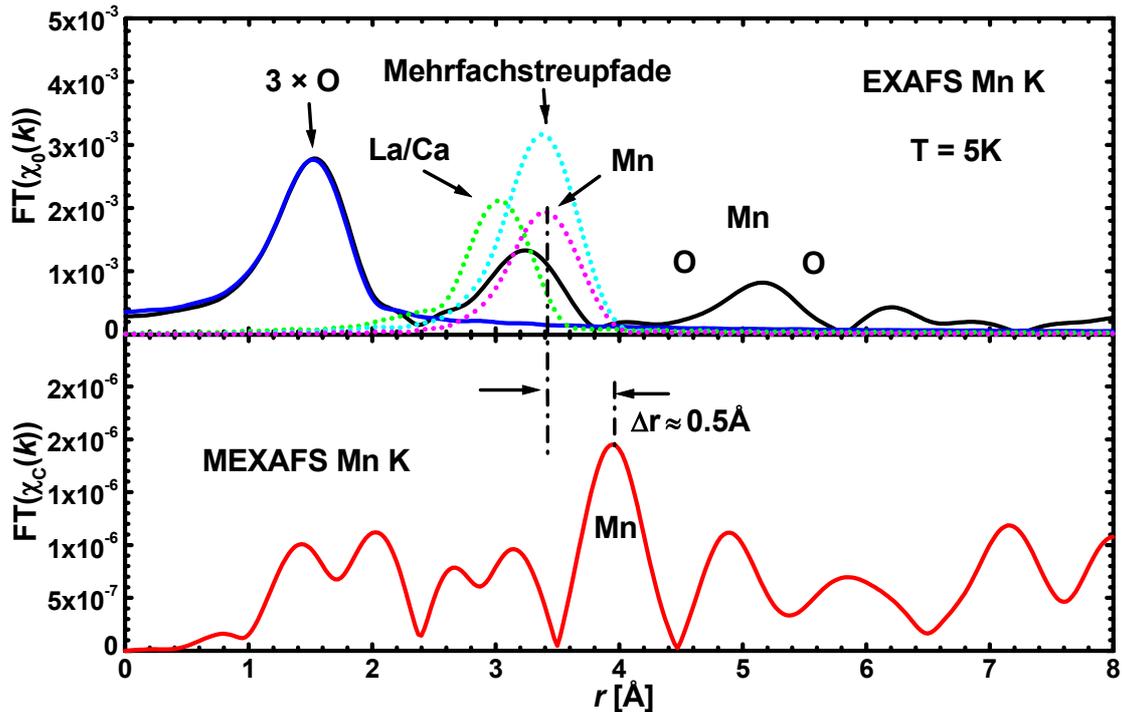


Abbildung 4.8: Oben: Schwarze Kurve  $FT(\chi_0(k))$  aus Abbildung 4.7, Blaue Kurve: Beste Anpassung der Simulation der drei O-Schalen an die Messung; Gepunktete Kurven: Nicht angepasste La/Ca- und Mn-Schalen sowie Anteil durch Mehrfachstreupfade (nur dreifach und vierfach). Unten: Fourier-Transformation des geglätteten MEXAFS-Signals  $FT(\chi_c(k))$  (rote Kurve).

	x	y	z	Wyckoff-Position
La/Ca	0.4796	0.2500	0.5032	4c
O(1)	0.0455	0.2500	0.5455	4c
O(2)	0.2200	0.9715	0.7800	8d
Mn	0.0000	0.0000	0.5000	4b

Tabelle 4.1: Absolute Positionen  $x$ ,  $y$  und  $z$  der verschiedenen Ionen im Kristallgitter des Systems  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  nach [DAI96]. Siehe auch Abbildung 1.2.

Mit Hilfe von EXAFS-Simulationen [ANK98] [ANK00] [REH00] unter Eingabe der Kristallparameter und absoluten Ionen-Positionen aus Tabelle 4.1 wurde der theoretische Verlauf des EXAFS-Signals  $\chi_0(k)$  und seiner Fourier-Transformierten berechnet. Es zeigt sich jedoch, dass bereits bei einem effektiven Abstand von  $r_{\text{eff}} = 3.24 \text{ \AA}$  Vielfachstreupfade mit einer erheblichen Amplitude zum Gesamtergebnis beitragen. Der Dreifachstreupfad  $\text{Mn}_{\text{Abs}} \rightarrow \text{O} \rightarrow \text{O} \rightarrow \text{Mn}_{\text{Abs}}$  besitzt eine Amplitude, die 20-25% der Amplitude der  $\text{Mn}_{\text{Abs}} \rightarrow \text{La/Ca} \rightarrow \text{Mn}_{\text{Abs}}$  Rückstreuung besitzt. Bei noch größeren Abständen ( $3.87 \text{ \AA} < r_{\text{eff}} < 3.90 \text{ \AA}$ ) treten mehrere Vielfachstreupfade auf, von denen  $\text{Mn}_{\text{Abs}} \rightarrow \text{Mn} \rightarrow \text{O} \rightarrow \text{Mn}_{\text{Abs}}$  schon alleine betrachtet eine gleich hohe Amplitude besitzt wie die direkte Rückstreuung durch das Nachbarmangan. Dazu kommen noch mehrere Vielfachstreupfade mit kleinerer Amplitude, die in ihrer Gesamtheit jedoch nicht vernachlässigbar sind. Es wurde daher darauf verzichtet, die theoretischen Berechnungen für diese Abstände an die Messkurve anzupassen, da die Anzahl zu bestimmender freier Parameter zu groß ist. Eine Verdopplung der Gesamtanzahl der zu bestimmender Parameter ergibt sich noch aus der Dotierung des Systems  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ . Es müsste jeweils für undo-

tiertes  $\text{LaMnO}_3$  und  $\text{CaMnO}_3$  getrennt die Berechnungen mit Hilfe des Programms FEFF8.1 [ANK98] durchgeführt und bei der späteren Anpassung die jeweiligen Amplituden der Streupfade der verschiedenen Systeme anteilmäßig aufaddiert werden.<sup>23</sup>

Gut zu bestimmen sind daher nur die Parameter der 6 O-Ionen des Mn-Absorberatoms im  $\text{MnO}_6$  Oktaeder. Abbildung 4.8 zeigt die beste Anpassung der theoretischen Berechnungen an den Verlauf der FT des EXAFS-Signals  $\chi_0(k)$  für  $0.36\text{\AA} < r < 2.28\text{\AA}$ . In Abbildung 4.7 ist der Anteil dieser ersten Sauerstoffschale an  $\chi_0(k)$  aufgezeigt, der durch Fourier-Rücktransformation in den  $k$ -Raum der O-Amplitude aus Abbildung 4.8 ermittelt wurde. Die Anpassung beinhaltet einen Debye-Waller Faktor von  $\sigma_{\text{O}}^2 = \sigma_{\text{vib}}^2 + \sigma_{\text{stat}}^2 = (5.8 \pm 0.1) \cdot 10^{-3} \text{\AA}^2$  (Gl. 1.28) für den Gitterplatz der O-Ionen (Index O). Unter der Annahme, dass die statistische Unordnung durch Gitterfehler im Kristall einen Beitrag von  $\sigma_{\text{stat}}^2 = 1.0 \cdot 10^{-3} \text{\AA}^2$  zum gesamten Debye-Waller Faktor beiträgt, dann wird die thermische Bewegung der Gitteratome im Kristall durch  $\sigma_{\text{vib}}^2 = (4.8 \pm 0.1) \cdot 10^{-3} \text{\AA}^2$  beschrieben. Mit  $T_{\text{Mess}} = 5\text{K}$  ergibt sich damit nach dem Debye-Modell eine Debye-Temperatur von  $\theta_{\text{D}} = 485 \pm 5\text{K}$ . Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit Werten, die durch Messungen der spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen für  $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$  zu  $\theta_{\text{D}} = 528\text{K}$  [TAN84] bestimmt wurden, liegt aber signifikant höher als  $\theta_{\text{D}} = 285\text{K}$  bei  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  [WOO97].

Die Anpassung liefert weiterhin für den  $k$ -unabhängigen Anteil des Amplitudenreduktionsfaktors (Gl. 1.28)  $S_0^2 = 0.966 \pm 0.006$ . Die Berechnung des Quadrats der atomaren Überlappintegrale für kernnahe Manganorbitale, jeweils für gefülltes und leeres Mn 1s-Orbital, ergibt  $S_0^2 = 0.94 + 0.06(-0.09)$ . Prinzipiell sind im  $\text{MnO}_6$  Oktaeder drei verschiedene Mn-O Abstände möglich. Die Anpassung ergibt aber für alle Mn-O Abstände annähernd die gleiche Distanz von  $r = (1.95 \pm 0.01)\text{\AA}$  und damit eine statische JT-Verzerrung bei tiefen Temperaturen von  $\Delta r < 0.01\text{\AA}$ , was den in obigen Kapitel erwähnten Unterschied des XMCD-Signals im Nahkantenbereich zu den Ergebnissen aus der Bandstrukturrechnung des stark JT-verzerrten Systems  $\text{LaMnO}_3$  miterklärt. Ebenfalls gleiche Werte für  $r$  wurden durch EXAFS-Messungen am System  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_6$  bestimmt [SUB98], wobei dort bei  $T = 90\text{K}$  gemessen wurde. Durch Neutronenstreuung am System  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_6$  ( $T = 40\text{K}$ ) wurde der Bindungsabstand Mn-O ebenfalls zu  $r = 1.95\text{\AA}$  bestimmt [DAI96].

Die Fourier-Transformation des MEXAFS-Signals (Abbildung 4.8) lässt eine leichte Erhöhung über den Rauschuntergrund im Abstand der magnetisch aktiven nächsten Nachbaranionen erkennen. Dies wird gestützt durch die Verschiebung des MEXAFS- zum EXAFS-Signal um  $\Delta r \approx 0.5\text{\AA}$ , die bei Oxiden immer beobachtet wird (vgl. z.B.  $\text{CrO}_2$  in [KNÜ95]). Um dies genauer zu klären, müsste das Peak zu Peak Rauschen von  $8 \cdot 10^{-5}$  (Abbildung 4.7) aber mindestens unter  $8 \cdot 10^{-6}$  gedrückt werden, damit das MEXAFS-Signal deutlicher zu erkennen ist. Geht man von statistischem Photonenrauschen aus, so bedeutet das mindestens einen Faktor 100 an Messzeitzunahme, wobei die Gesamtmesszeit, die zu Abbildung 4.7 benötigt wurde, eine Woche betrug. Man muss daher für zukünftige Experimente das gesamte Messverfahren ändern (siehe Kapitel III).

<sup>23</sup> Bei Betrachtung von Streupfaden nur bis vierter Ordnung und nur bis zu einem effektiven Radius  $r_{\text{eff}} = 4\text{\AA}$  ergeben sich bei  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  für die Anzahl der anzupassenden Parameter 281!

### 4.1.3 Lanthan $L_{2,3}$ Kante: XANES- und EXAFS-Bereich

Wird von einem streng ionischen Bild ausgegangen, so liegt Lanthan in diesem System dreifach positiv ionisiert als  $\text{La}^{+3}$  vor, da das einzelne 5d und die beiden 6s Elektronen sehr leicht abgegeben werden. Die elektronische Konfiguration ist damit dem Edelgas Xenon ähnlich. Im Unterschied zum Mangan wird daher Lanthan nur ein verschwindendes magnetisches Moment besitzen. XMCD-Messungen an den La  $L_{2,3}$  Kanten bestätigen dies (Abbildung 4.9). Durch die nahezu leeren 5d Zustände sind die weißen Linien der resonanten La  $2p \rightarrow 5d$  Übergänge direkt an Kanten stark erhöht. Im Gegensatz dazu ist das XMCD-Signal mit einer maximalen Amplitude von  $-2.0 \cdot 10^{-2}$  an der  $L_2$  und mit  $+5.6 \cdot 10^{-3}$  an der  $L_3$  Kante sehr klein. Das es überhaupt zu einem XMCD-Signal kommt, hat seinen Ursprung in der Polarisation der sehr geringen Restbesetzung der La 5d Zustände im Kristall mit den magnetisch aktiven Mn 3d Zuständen über die interatomare Coulombwechselwirkung im Heisenbergmodell (Gl. 1.15).

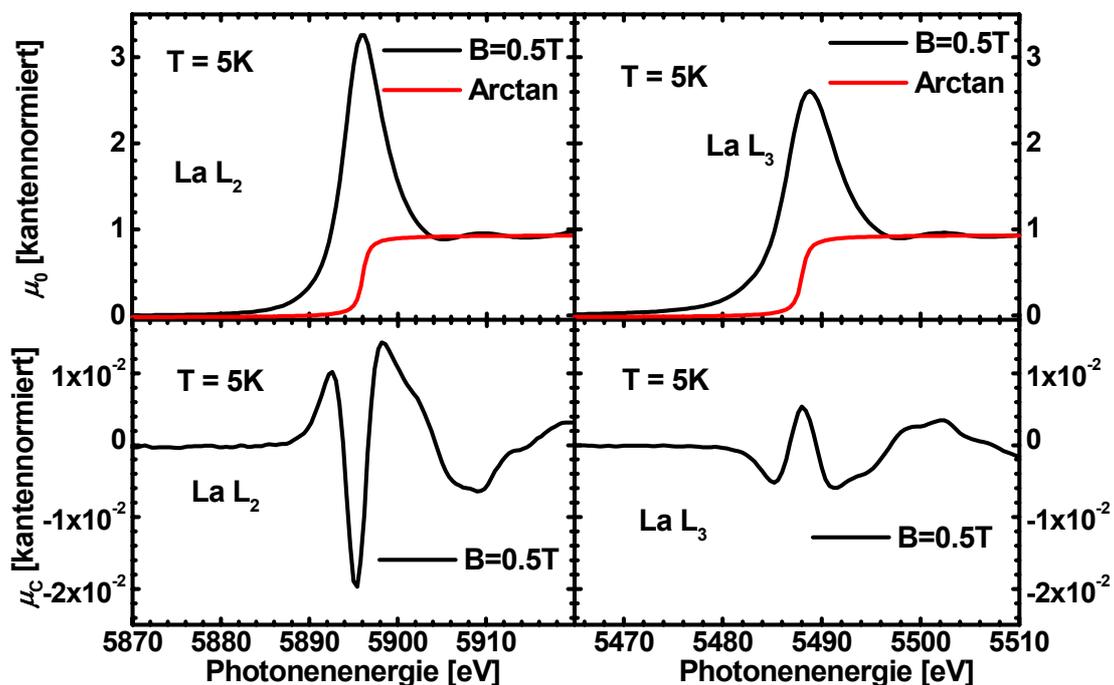


Abbildung 4.9: XMCD-Messungen an den La  $L_2$  und  $L_3$  Kanten mit  $B=0.5\text{T}$  bei  $T=5\text{K}$  des Systems  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ . Die Koeffizienten  $\mu_0$  und  $\mu_C$  sind jeweils kantennormiert. Arcustangens-Funktion zur Bestimmung der nichtresonanten La  $2p \rightarrow 5d$  Übergänge.

Die Anwendung von Summenregeln im weichen Röntgenbereich liefert gute Ergebnisse für die Spin- und Bahnmomente der Übergangsmetalle. Es ist jedoch ein prinzipielles Problem, ob bei Anwendung der Summenregeln im harten Röntgenbereich quantitative Resultate für die magnetischen Momente erzielt werden können. Zum einen treten im XMCD-Signal verstärkt Anteile von Übergängen mit quadrupolarem Charakter auf [WAN93] [JO93] [GAL95], zum anderen sind die radialen Übergangsmatrixelemente energieabhängig. Weiterhin ist der Übergang vom Nahkantenbereich in den kantenfernen Bereich fließend, sowohl im magnetischen Spektrum als auch für den nichtmagnetischen Fall. Dies macht die Bestimmung der Integrationsgrenzen für die Anwendung der Summenregeln nicht eindeutig und das Kantenormieren mit anschließender Subtraktion einer Untergrundfunktion zur Ermittlung der resonanten Übergänge schwierig. Es wird zwar der absolute Wert für Spin- und Bahnmoment

nicht exakt bestimmbar sein, bei konsequenter Einhaltung der Auswertemethoden innerhalb eines Systems (z.B. bei Variation der Temperatur oder anliegendem Feld) kann jedoch das Verhältnis aus Spin- und Bahnmoment Informationen zum Verhalten des Lanthan im Kristallverband erbringen, sowie auch für den Vergleich unterschiedlich dotierter Lanthanmanganat-Systeme untereinander (Kapitel 4.2, Kapitel 4.3).

B [T]	$m_{\text{Orb}} [\mu_B]$	$m_{\text{Spin}} [\mu_B]$	$m_{\text{Gesamt}} [\mu_B]$	$m_{\text{Spin}}/m_{\text{Orb}}$
0.5	0.003	0.043	0.046	14
Sättigung	0.0032	0.0456	0.0488	14

Tabelle 4.2: Aus Abbildung 4.9 mit Summenregeln ermittelte Werte für Spin- und Bahnmoment ( $m_{\text{Spin}}$  und  $m_{\text{Orb}}$ ) der La 5d Zustände für  $B=0.5\text{T}$ . Werte für Sättigung skaliert durch SQUID-Daten aus Abbildung 4.1.

Da  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  im untersuchten Temperaturbereich von  $T=5\text{K}$  ferromagnetisches Verhalten zeigt und Lanthan ferromagnetisch an die Nachbarmanganionen koppelt<sup>24</sup>, wie an den positiven Werten für  $m_{\text{Spin}}$  in Tabelle 4.2 zu sehen ist, muss das Lanthanmoment hier mit der makroskopischen Gesamtmagnetisierung skalieren. Aus dem Verhältnis der Gesamtmagnetisierung bei  $B=0.5\text{T}$  und im Sättigungsfall bei  $B=6.5\text{T}$  lässt sich auf die maximale erreichbare Magnetisierung des Lanthan im System  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  schließen und die dadurch ermittelten Werte sind somit ein Eichwert für eine Manganumgebung mit  $m_{\text{Mn}}=3.7\mu_B$ .

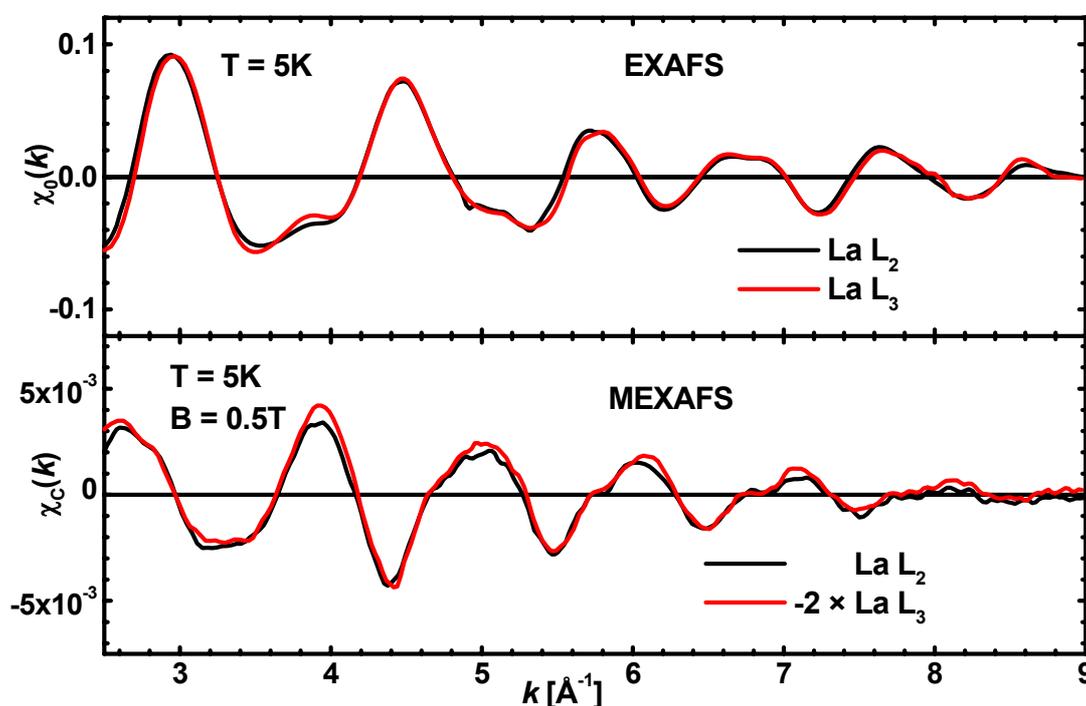


Abbildung 4.10: EXAFS- und MEXAFS-Spektrum ( $\chi_0$  und  $\chi_c$ ) an den Lanthan  $L_2$  und  $L_3$  Kanten. Aufgenommen bei einer Temperatur von  $T=5\text{K}$  und einem Feld von  $B=0.5\text{T}$ . Um der unterschiedlichen Spinpolarisation der Photoelektronen an den  $L_2$  und  $L_3$  Kanten Rechnung zu tragen, ist das MEXAFS-Spektrum der  $L_3$  Nachkante mit dem Faktor -2 multipliziert.

<sup>24</sup>Das Vorzeichen des Austauschintegrals (Gl. 1.15) besitzt positives Vorzeichen.

Bei Ausdehnung der XMCD-Messungen in den EXAFS-Bereich wird die unterschiedliche Polarisation der Photoelektronen an den  $L_2$  und  $L_3$  Kanten (Gl. 1.31) von  $-1/2$  und  $+1/4$  ersichtlich (Abbildung 4.10). Sowohl die MEXAFS-, als auch die EXAFS-Spektren haben an den  $L_{2,3}$  Kanten einen fast identischen Verlauf. Das MEXAFS-Spektrum kann seinen Ursprung nur durch die magnetischen Mn-Ionen in der Nachbarschaft des Lanthans haben. Das EXAFS-Spektrum enthält jedoch alle Beiträge aus der nächsten Lanthanumgebung, hier zusätzlich Lanthan/Kalzium und Beiträge durch Sauerstoff. Abbildung 4.11 zeigt die FT der  $\chi_0(k)$  und  $\chi_C(k)$  Spektren. Wie erwartet, ergibt sich auch hier eine nahezu übereinstimmende Struktur jeweils zwischen den  $L_2$  und  $L_3$  EXAFS- und den  $L_2$  und  $L_3$  MEXAFS-Strukturen. Im Bereich von  $1.0\text{\AA} < r < 3.8\text{\AA}$  ist im Falle der EXAFS eine deutliche Dreierstruktur zu erkennen, die sich zu größeren  $r$ -Werten mit stark verminderter Amplitude wiederholt. Die Berechnungen der verschiedenen Anteile der Streupfade zur Gesamttrückstreuamplitude ergeben drei unterschiedliche Hauptbeiträge durch die zum Lanthan nächsten Ionen. Das erste Maximum bei  $r \approx 2.1\text{\AA}$  hat seinen Ursprung in der ersten Schale der 12 nächsten O-Ionen. Das zweite Maximum bei  $r \approx 2.7\text{\AA}$  entsteht durch die sich anschließende Schale aus 8 Mn-Ionen und das dritte bei  $r \approx 3.3\text{\AA}$  durch die folgenden 6 La-/Ca-Ionen. Im Gegensatz zu den Mn K EXAFS spielen hier Mehrfachstreupfade im Bereich  $r < 5\text{\AA}$  eher eine untergeordnete Rolle und werden bei nachfolgender Simulation daher vernachlässigt. Damit reduziert sich die Anzahl zu bestimmenden freien Parameter deutlich.

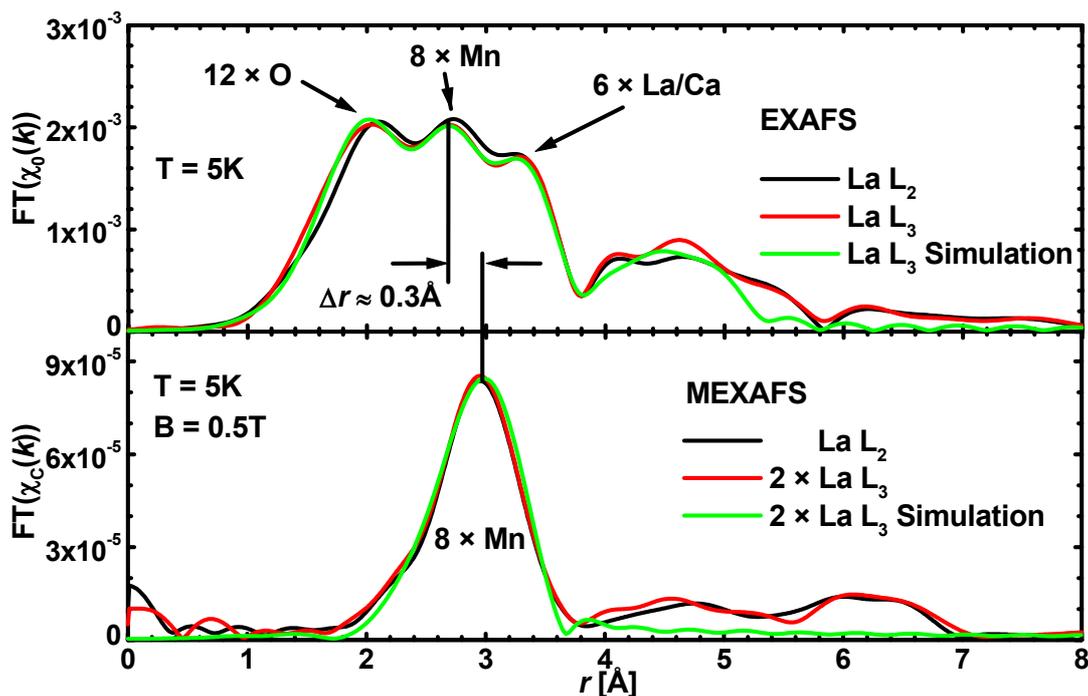


Abbildung 4.11: Schwarze und rote Kurven: Fourier-Transformation von  $\chi_0$  und  $\chi_C$  der La  $L_2$  und  $L_3$  Kante aus Abbildung 4.10. Grüne Kurven: Simulation, Erklärung siehe Text.

In Abbildung 4.11 ist die Anpassung der FEFF8.1 Berechnung an das gemessene EXAFS-Spektrum bis zu einem Abstand von  $r = 5\text{\AA}$ , was die übernächste Sauerstoffschale mit 24 O-Ionen beinhaltet, als grüne Kurve aufgetragen. Die Mithineinnahme in die Anpassung dieser 24 Ionen ist zwingend notwendig, um den Verlauf bis  $r \approx 3.8\text{\AA}$  korrekt widergeben zu können. Um die Anzahl der freien zu bestimmenden Parameter nicht weiter ansteigen zu lassen, wurde von einem genauen La/Ca-Dotierungsverhältnis von 0.7/0.3 ausgegangen und zusätzlich von

einem gleichen Abstand von Ca und La zum Lanthanabsorber. Des Weiteren wurde mit der oben bestimmter Debye-Temperatur von  $\theta_D=485\text{K}$  für  $T=5\text{K}$  die jeweiligen Debye-Waller Faktoren der Nachbarionen berechnet und im Weiteren konstant gehalten. Durch das Anpassungsverfahren ergeben sich so für die nächsten 8 Manganionen insgesamt 3 unterschiedliche Abstände für jeweils zwei Ionen, wobei jedoch zwei Abstände entartet sind. Die Werte für  $r$  sind in Abbildung 4.12 mit eingetragen. Es zeigt sich, dass diese Abstände im untersuchten Kristallpulver um durchschnittlich  $0.2\text{\AA}$  kleiner sind, als man es aus den Angaben in Tabelle 4.1 erwarten würde. Ein Hauptgrund liegt vermutlich in der geringeren Temperatur, bei der hier gemessen wurde.

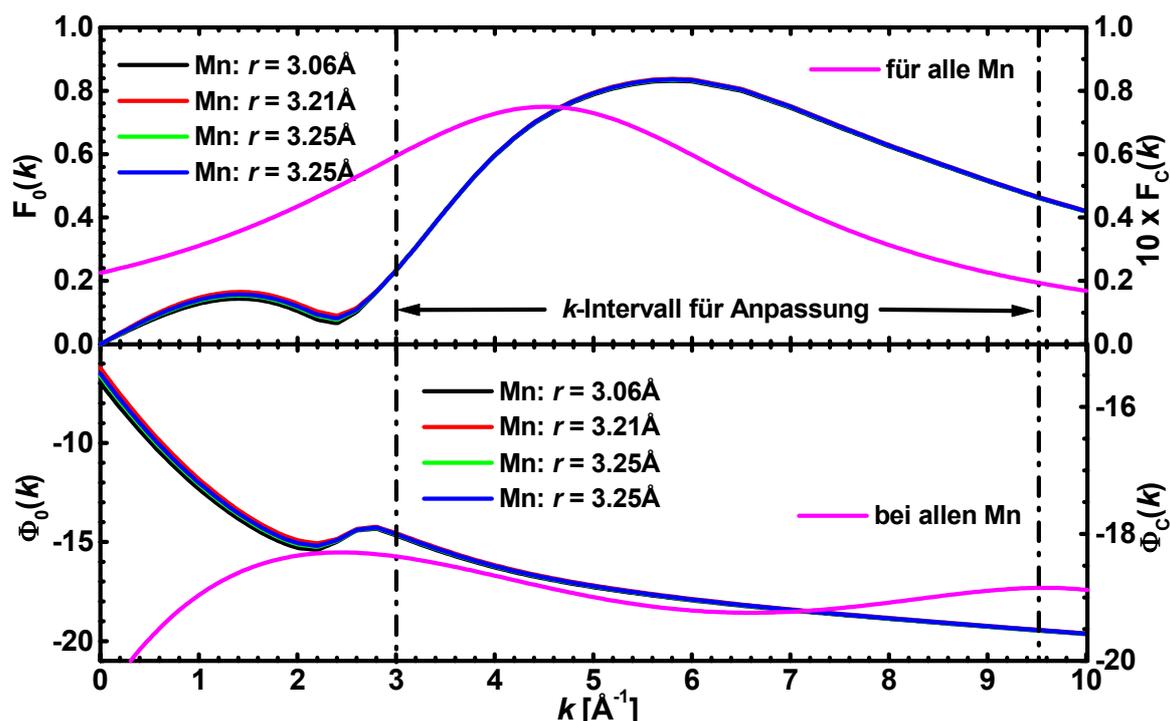


Abbildung 4.12: Die Coulomb- ( $F_0(k)$ ) und spinabhängige Streuamplitude ( $F_C(k)$ : magentafarbig) sowie die  $k$ -Abhängigkeit der Phase des Photoelektrons (spingemittelt:  $\Phi_0$ , spinabhängig:  $\Phi_C$  magentafarbig) der zum Lanthan nächsten 8 Mn-Nachbarionen, bestimmt durch La  $L_3$  (M)EXAFS-Spektren aus Abbildung 4.10 unter Benutzung des phänomenologischen Modells (Kapitel 1.3.6) und Berechnungen durch das Programm FEFF8.1.

Mit den ermittelten Abstandswerten können nun wiederum die durch FEFF8.1 berechneten Parameter verfeinert werden. In Abbildung 4.12 ist die hierdurch bestimmte Rückstreumplitude und der Phasenverlauf des Photoelektrons für alle vier Abstände der Nachbarmanganionen zum Lanthan aufgezeigt. Für  $k > 3\text{\AA}^{-1}$  unterscheiden sie sich nicht mehr wesentlich. Bei der Anwendung des phänomenologischen Modells der MEXAFS (Kapitel 1.3.6) kann daher ebenfalls von gleicher Coulomb-Streuamplitude und  $k$ -Abhängigkeit der Phase für alle vier Mn-Abstände ausgegangen werden. Man erhält mit den in Tabelle 4.3 aufgeführten Parametern die beste Übereinstimmung zwischen der Messung an der La  $L_3$  Nachkante und angepasster MEXAFS-Struktur (grüne Kurve in Abbildung 4.11). Die  $k$ -Abhängigkeit der spinabhängigen Streuamplitude und der Phase des Photoelektrons ist zusammen mit den jeweiligen spingemittelten Verläufen zum Vergleich in Abbildung 4.12 aufgetragen. Die spinabhängige Streuamplitude unterscheidet sich nicht grundsätzlich von der spingemittelten, beide steigen für  $k > 3\text{\AA}^{-1}$  zuerst bis zu einem Maximum an, um dann wieder abzufallen, wobei sich die je-

weiligen Positionen der Maxima um  $\Delta k \approx 1.3 \text{ \AA}^{-1}$  unterscheiden und deren Höhe für den spingemittelten Fall um mehr als einen Faktor 10 größer ist. Darin wird deutlich, dass nur die Elektronen der magnetisch aktiven 3d-Schale des Mangans hier zur Rückstreuung beitragen, im spingemittelten Fall jedoch alle Mn-Elektronen. Auch der Verlauf der Phase für beide Fälle ist nicht sehr verschieden. Beide nehmen nur negative Werte an und sind im betrachteten Intervall bis  $k \approx 6.5 \text{ \AA}^{-1}$  monoton fallend, die spinabhängige Phase zeigt jedoch danach wieder einen Anstieg bis zum Ende des zur Anpassung benutzten  $k$ -Intervalls, wobei die Variation auf hohem negativen Wert insgesamt geringer ausfällt. Dadurch wird auch die Verschiebung der Fourier-Transformierten der EXAFS und MEXAFS um  $\Delta r \approx 0.3 \text{ \AA}$  im  $r$ -Raum erklärbar (Gl. 3.13). Die  $k$ -Abhängigkeit der spinabhängigen Phase des Photoelektrons hier bei Mangan ist vergleichbar mit der bei den 4f Metallen Gd, Tb und Ho [AHL98]. Wie man an der geringen Größe des Parameters  $\xi$  ( $< 1 \cdot 10^{-4}$ ) sehen kann, ist der magnetischer Beitrag zur freien Elektronenweglänge vernachlässigbar gering.

$A$	$B^2$	$C$	$P_0$	$P_1$	$P_2$	$P_3$	$P_4$	$\xi$
0.075(5)	8.7(4)	4.5(6)	-21(1)	2.4(2)	-0.80(6)	0.098(7)	$-3.9(3) \cdot 10^{-3}$	$< 1(1) \cdot 10^{-4}$

Tabelle 4.3: Parameter der spinabhängigen Rückstreuamplitude und Phase für den La  $L_3$  MEXAFS-Bereich nach Gl. 1.54. Der Fehler resultiert aus dem numerischen Anpassungsprozess und ist als Wert in den Klammern als Unsicherheit in der letzten Stelle angegeben.

Durch obige Bestimmung der freien Parameter der EXAFS- und MEXAFS-Funktionen ist es nun möglich, die gesamte (M)EXAFS-Struktur in die jeweiligen Beiträge der einzelnen unterschiedlich weit entfernten Mn-Nachbarionen aufzuschlüsseln (Abbildung 4.13).

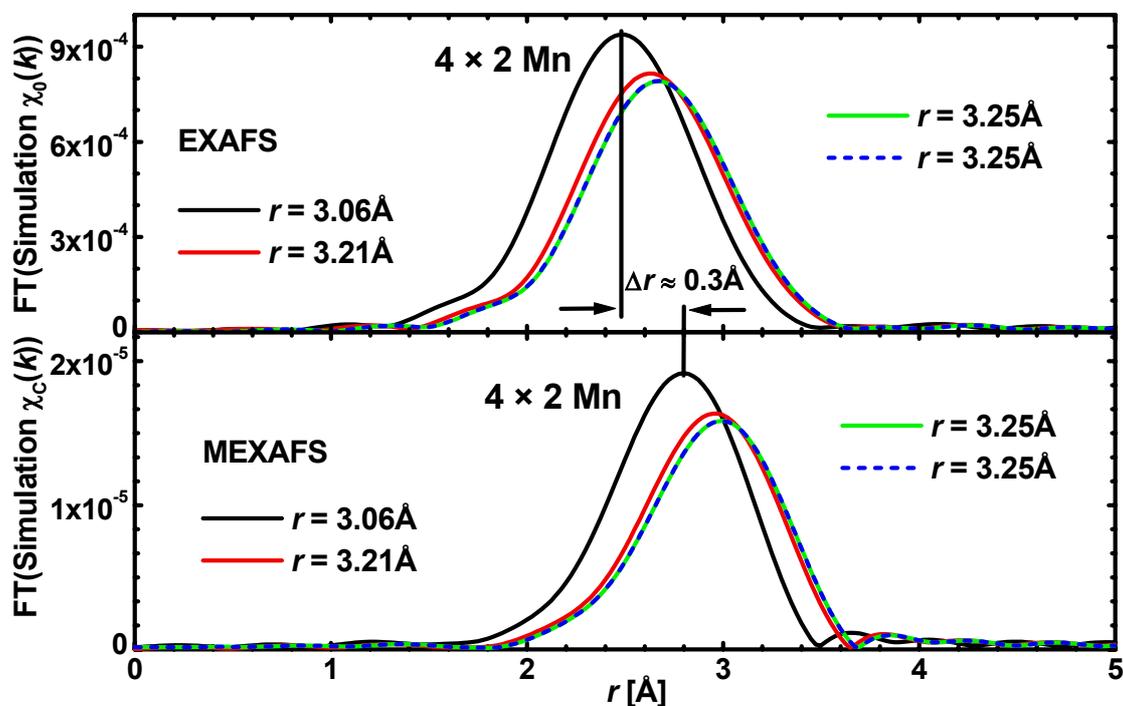


Abbildung 4.13: EXAFS- und MEXAFS-Simulation der einzelnen Beiträge der zum Lanthan nächsten 8 Nachbarmanganionen.

Bildet man das Verhältnis der Maxima der Manganbeiträge in der FT der (M)EXAFS Signale, dann kürzen sich alle gleichen Beiträge in Gl. 1.27 und 1.53 heraus, damit auch die Temperaturabhängigkeit durch den Debye-Waller Faktor. In Tabelle 4.4 und Tabelle 4.5 sind die dadurch bestimmten Werte jeweils für die Messungen an den La L<sub>2,3</sub> Kanten (Abbildung 4.11) und die Simulationen der einzelnen Beiträge der Manganeionen (Abbildung 4.13 nur für L<sub>3</sub>) aufgeführt.

Kante	$\sigma_Z$	Max(FT( $\chi_C$ )) ( $\cdot 10^{-5}$ )	Max(FT( $\chi_0$ )) ( $\cdot 10^{-3}$ )	$\mathbf{G} =$ $\frac{1}{\sigma_Z} \frac{\text{Max}(\text{FT}(\chi_C))}{\text{Max}(\text{FT}(\chi_0))}$	$m_{\text{Spin}}$ $\pm 0.1$ [ $\mu_B$ ]	$\mathbf{G} / m_{\text{Spin}}$ [ $\mu_B^{-1}$ ] $\cdot 10^{-3}$
L <sub>2</sub>	-1/2	8.35	2.08	0.0803	3.4	2.36 ± 0.24
L <sub>3</sub>	+1/4	4.26	2.02	0.0844	3.4	2.48 ± 0.25

**Tabelle 4.4:** Aus den fourier-transformierten La L<sub>2</sub> und L<sub>3</sub> (M)EXAFS-Spektren (Abbildung 4.11) bestimmte Amplitudenmaximaverhältnis  $\mathbf{G}$  der ersten aus 8 Ionen bestehenden Manganschale (Max(FT( $\chi_{0,c}$ ))), normiert mit der jeweiligen Spinpolarisation  $\sigma_Z$  des Photoelektrons. Der Wert von  $m_{\text{Spin}}$  wurde aus Abbildung 4.1 für B=0.5T und T=5K bestimmt.

Manganschale bei:	Max(FT( $\chi_C$ )) ( $\cdot 10^{-5}$ )	Max(FT( $\chi_0$ )) ( $\cdot 10^{-4}$ )	$\mathbf{G} =$ $\frac{1}{\sigma_Z} \frac{\text{Max}(\text{FT}(\chi_C))}{\text{Max}(\text{FT}(\chi_0))}$	$m_{\text{Spin}}$ $\pm 0.1$ [ $\mu_B$ ]	$\mathbf{G} / m_{\text{Spin}}$ [ $\mu_B^{-1}$ ] $\cdot 10^{-3}$
r = 3.06Å	1.92	9.38	0.0819	3.4	2.41 ± 0.36
r = 3.21Å	1.64	8.16	0.0804	3.4	2.36 ± 0.35
r = 3.25Å	1.59	7.91	0.0804	3.4	2.36 ± 0.35
r = 3.25Å	1.59	7.91	0.0804	3.4	2.36 ± 0.35

**Tabelle 4.5:** Aus den fourier-transformierten La L<sub>3</sub> (M)EXAFS-Simulationen (Abbildung 4.13) bestimmte Amplitudenmaximaverhältnis  $\mathbf{G}$  der jeweiligen aus 2 Ionen bestehenden Manganschalen (Max(FT( $\chi_{0,c}$ ))) im Abstand r, normiert mit der Spinpolarisation  $\sigma_Z$  des Photoelektrons an der L<sub>3</sub> Kante. Der Wert von  $m_{\text{Spin}}$  wurde aus Abbildung 4.1 für B=0.5T und T=5K bestimmt.

Es ergibt sich für die Messungen im Rahmen der Fehlergrenzen eine gleiche Proportionalitätskonstante an beiden Kanten, den Spinnmoment-Korrelationskoeffizienten. Eine Mittelung liefert:

$$\mathbf{a}_{\text{Spin}}^{\text{Mess}} = \left\langle \frac{1}{\sigma_Z} \frac{\text{Max}(\text{FT}(\chi_C))}{\text{Max}(\text{FT}(\chi_0))} \cdot \frac{1}{m_{\text{Spin}}} \right\rangle = \left\langle \frac{\mathbf{G}}{m_{\text{Spin}}} \right\rangle = (2.42 \pm 0.24) \cdot 10^{-2} [\mu_B^{-1}].$$

Für die Simulationen nur an der L<sub>3</sub> Kante ergibt sich ein über alle vier Manganschalen gemittelter Wert des Spinnmoment-Korrelationskoeffizienten von:

$$\mathbf{a}_{\text{Spin}}^{\text{Simul}} = \left\langle \frac{\mathbf{G}}{m_{\text{Spin}}} \right\rangle = (2.38 \pm 0.35) \cdot 10^{-2} [\mu_B^{-1}]$$

Ähnliche Werte wurden in allen bisher untersuchten Probensystemen gefunden und die Annahme, dass das MEXAFS-Signal sich proportional zum Spinnmoment der Nachbarionen verhält gilt damit nicht nur für reine 3d-Metallsysteme wie Fe, Co, Ni [KNÜ95] und Systeme mit den relativ lokalisierten Elektronen der 4f Schale der Metalle Gd, Tb, Ho und den dazugehörigen Eisengranatsystemen [SCH96][AHL98], sondern auch hier bei den Lanthanmanganat-Systemen mit den stark hybridisierten Mn 3d Elektronen.

#### 4.1.4 Zusammenfassung und Modellbildung

Magnetisierungsmessungen an diesem relativ einfachen System  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  zeigen, dass für kleine Magnetfelder ( $B=0.5\text{T}$ ) und tiefe Temperaturen ( $T/T_C < 0.1$ ) das Blochsche  $T^{3/2}$  Gesetz gilt. Für höhere Felder ( $B=6.5\text{T}$ ) verändert sich das Blochsche Gesetz, der Exponent wird feldabhängig ( $\alpha = \alpha(H)$ ) und nähert sich wie erwartet dem Wert 2 an. ZFC-Messungen lassen bei sehr tiefen Temperaturen ein spinglasartiges Verhalten erkennen, dass auf Kristallgitterfehler oder Frustration zurückgeführt werden kann. Das System besitzt nur ein Koerzitivfeld von  $B < 4\text{mT}$ . Oberhalb der magnetfeldabhängigen Curie-Temperatur sind keine ferromagnetischen Restanteile mehr erkennbar und es gilt streng das Curiesche-Gesetz.

Es konnte durch XMCD-Messungen an der Mn K Kante in Übereinstimmung mit theoretischen Bandstrukturrechnungen gezeigt werden, dass eine sehr breite Aufspaltung der Mn 4p Zustände vorliegt, hervorgerufen durch die Kristallstruktur des Systems mit dem bestimmten Element des  $\text{MnO}_6$ -Oktaeders. Damit lässt sich das Verhalten des XMCD-Effektes an der K-Kante durch die spinaufgespaltenen 4p Zustanddichten beschreiben. Die Struktur des XMCD-Signals lässt sich so durch eine einfache Simulation mittels zueinander verschobener Pseudo-Voigt-Profile hervorragend wiedergeben. Dadurch wurde die bei allen Lanthanmanganat-Systemen beobachtete Doppelstruktur nach der Mn K Kante als zwei energetisch getrennte, resonante Übergänge in leere Mn 4p Zustände identifiziert, was sich daher auch im XMCD-Signal als doppelte Struktur niederschlägt. Dieses einfache Modell wird weiter bestärkt durch Absorptionmessungen an der Berliner-Blau Verbindung  $(\text{Ni}_{0.08}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.32})_{1.5}[\text{Cr}(\text{CN})_6] \times z\text{H}_2\text{O}$ , bei der Mangan keine kubische Kristallfeldumgebung besitzt und die Mn 4p Zustände keine große Dissipation zeigen.

Durch Anpassung von ab Initio Berechnungen an EXAFS-Messungen der Mn K Kante wurde nachgewiesen, dass für tiefe Temperaturen alle drei prinzipiell unterschiedlichen Mn-O Bindungen des  $\text{MnO}_6$  Oktaeders gleich  $r = (1.95 \pm 0.01)\text{Å}$  sind und daher keine große statische Jahn-Teller Verzerrung vorliegen kann. Theoretisch könnte ein Mn 3d Leitungselektron auf seinem Weg durch den Kristall Kurzzeitfluktuationen der 3d Konfiguration bewirken, die mit einer dynamischen Jahn-Teller-artigen Verzerrung gekoppelt sind. Wenn die Fluktuationszeit kurz im Vergleich zu vibronischen Relaxationen ist, dann ändern sich die mittleren Positionen der Nachbarionen des Mangans nicht und daher auch nicht die mittlere radiale Verteilungsfunktion, die in den EXAFS beobachtet werden kann. Da die MEXAFS nur sensitiv ist auf die Valenzschale, die instantan der besetzungsinduzierten Fluktuationen der Nachbarpotentiale folgt, sollte dieser Effekt durch ebendiese Messungen nachweisbar sein. Leider lässt sich im Rahmen des Rauschens der MEXAFS-Messungen der Mn K Kante weder eine Aussage über eine dynamische JT-Verzerrung des  $\text{MnO}_6$  Oktaeders treffen noch über das magnetische Moment des Sauerstoffs. XMCD-Messungen an der O K Kante eines  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{SrTiO}_3$ -

Viellagensystems [SCH02] zeigen aber Hinweise auf ein kleines magnetisches Sauerstoff-Moment. Die positive Verschiebung des Mn-Mn Abstandes in der MEXAFS FT zu der EXAFS FT um  $\Delta r \approx 0.5 \text{ \AA}$  ist von derselben Größe, wie sie schon früher an anderen Oxiden (vgl.  $\text{CrO}_2$  [KNÜ95]) beobachtet wurde. Zur endgültigen Klärung wären weitere MEXAFS-Messungen der Mn K Kante nötig, die aber ein sehr viel besseres Signal-Rauschverhältnis benötigen, wozu der neu entwickelte Messaufbau mit Phasenschieber und digitalem Lock-In (Kapitel III) beitragen könnte.

Lanthan trägt zur Gesamtmagnetisierung nur ein unerhebliches Moment bei, was durch die XMCD-Messungen an den La  $L_2$  und  $L_3$  Kanten gezeigt wurde. Da jedoch der Ursprung des kleinen XMCD-Signals begründet liegt in der Polarisation der sehr geringen Restbesetzung der La 5d Zustände im Kristall mit den magnetisch aktiven Mn 3d Zuständen über die interatomare Coulombwechselwirkung, können XMCD-Messungen an den La  $L_{2,3}$  Kanten als Eichung für die magnetische Umgebung des La dienen. Davon wird in den nachfolgenden Messungen in den Kapiteln 4.2 und 4.3 Gebrauch gemacht. Das Gleiche gilt für die MEXAFS an den La  $L_2$  und  $L_3$  Kanten. Hier wurde gezeigt, dass bei Annahme eines Manganspinmomentes von  $m_{\text{Spin}} = 3.4 \mu_B$ , ermittelt aus SQUID-Messungen bei gleicher Temperatur und äußerem Feld, sich ein gleicher Spinmoment-Korrelationskoeffizient  $a_{\text{Spin}}$  wie bei früheren Messungen an anderen Systemen ergibt. Der proportionale Zusammenhang der Größe der MEXAFS mit dem Spinmoment der Nachbarionen gilt daher auch hier bei den Lanthanmanganat-Systemen mit den stark hybridisierten Elektronen der Mn 3d Schale, was eine weitere und neuere Bestätigung des MEXAFS-Modells ist.



## 4.2 Das System $\text{La}_{1.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$

Bei der untersuchten  $\text{La}_{1.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$  Probe handelt es sich um polykristallines Pulver, das von K. Dörr vom Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung (IFW) Dresden hergestellt wurde. Die Probe wurde in einer Festkörperreaktion in mehreren Sinter- und Mahlprozessen aus stöchiometrisch gemischten Mengen der Ausgangsmaterialien  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  und  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  synthetisiert [DÖR00]. Das Material stellt ein natürliches Multilagensystem vom Typ  $n=2$  und damit ein Ruddlesden-Popper System (siehe Kapitel 1.2.4) dar. Die Gitterkonstanten sind  $a = b = 3.859(1) \text{ \AA}$  und  $c = 20.275(1) \text{ \AA}$ .

Bei undotiertem  $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$  koppeln die einzelnen Doppelschichten für  $T < 90\text{K}$  [PER98] untereinander ferromagnetisch. Bei weiterer Abkühlung im Nullfeld findet ein kontinuierlicher Übergang von der ferromagnetischen in die antiferromagnetische Phase statt [PER98][RUC01]. Durch Anlegen eines äußeren Feldes vollzieht das System in diesem Temperaturbereich einen metamagnetischen Übergang erster Ordnung zum Ferromagnetismus. Der elektrische Widerstand ist stark anisotrop. Senkrecht zu den Schichten ist er um bis zu zwei Größenordnungen höher als innerhalb der Schichten ( $\rho_{ab} \leq 10^{-2} \rho_c$ ) [MOR96][KIM96][KIM97][PER98]. Der Stromfluss senkrecht zu den Schichten wird als eine Art Tunnelprozess der spinpolarisierten Leitungselektronen durch die isolierende Zwischenschicht verstanden, der durch eine ferromagnetische Kopplung zwischen den Doppellagen begünstigt wird. Damit ist der metamagnetische Übergang begleitet von einem CMR-Effekt in Höhe von  $MR_0 = 75\%$  (Gl. 1.20) bei  $B = 1\text{T}$  [PER98][KIM96]. Dieses Verhalten hat den Begriff der Spin-Valves geprägt [DIE91][KIM96][PER98][NAC01]. Die ferromagnetische Ordnung bleibt bei diesem System jedoch auch nach Abschalten des äußeren Feldes bestehen [RUC01], was für eine eventuelle spätere technische Anwendung nicht erwünscht ist.

Da Neodym, wie nahezu alle Seltenen Erden, in Verbindungen am wahrscheinlichsten als dreifach positives Ion vorliegt [NOL86], besitzt es auf Grund der Lanthanidenkontraktion eine geringere räumliche Ausdehnung bei gleicher Ionizität als  $\text{La}^{+3}$  [MAN68]. Daher bewirkt eine Dotierung mit Nd am Gitterplatz des La eine tetragonale Gitterverzerrung, d.h. eine Vergrößerung der Jahn-Teller Verzerrung des  $\text{MnO}_6$  Oktaeders. Das wiederum bewirkt einen verkleinerten Mn-Mn Abstand innerhalb einer Doppelschicht und einen vergrößerten Abstand der Doppellagen zueinander. Durch diesen größeren Abstand wird die ferromagnetische Kopplung, vermittelt durch den Doppelaustausch über die  $e_g$ -Elektronen, zwischen den Doppellagen unterdrückt, die antiferromagnetische jedoch verstärkt [MOR99]. Dadurch kehrt das System für tiefe Temperaturen ( $T < 40\text{K}$ ) nach Abschalten eines äußeren Magnetfeldes selbstständig in die antiferromagnetische Phase zurück.

Das magnetische Verhalten des Neodyms innerhalb des Gesamtsystems soll durch XMCD- und Magnetisierungsmessungen geklärt werden.  $\text{Nd}^{+3}$  besitzt eine  $4f^3$ -Elektronenkonfiguration und wird damit ein erhebliches magnetisches Moment zu der Gesamtmagnetisierung der Probe beitragen.

## 4.2.1 Magnetisierungsmessungen

Geht man davon aus, dass Neodym als  $\text{Nd}^{+3}$  vorliegt, so kann man die mittlere Valenz der Manganionen unter Berücksichtigung der Valenzen der anderen Bindungspartner bestimmen. Aus  $\text{La}_{1.2}^{+3}\text{Nd}_{0.2}^{+3}\text{Sr}_{1.4}^{+2}\text{Mn}_2\text{O}_7^{-2}$  ergibt sich für  $x$  ein Wert von  $+3.5$ . Daher liegt Mangan im Mittel in einer  $3d^{3.5}$  Konfiguration mit einem Spinmoment von  $m_{\text{Spin}} = 3.5\mu_B$  vor. Da es sich bei der  $4f^3$ -Konfiguration des  $\text{Nd}^{+3}$  um nahezu atomare und nur schwach hybridisierte Zustände handelt [KOP93], können mit Hilfe der Hundschen Regeln wie für ein freies Atom (Kapitel 1.1.1.2) die Erwartungswerte für Spin- und Bahnmomente im Grundzustand berechnet werden. Mit drei Elektronen in der  $4f$  Schale erhält man:  $S=1.5$ ,  $L=6$  und  $J=4.5$ . Für die Erwartungswerte gilt dann:

$$m_S = 2\sqrt{S(S+1)}\mu_B = 3.87\mu_B$$

$$m_L = \sqrt{L(L+1)}\mu_B = 6.48\mu_B$$

$$m_J = g\sqrt{J(J+1)}\mu_B = 3.63\mu_B$$

$$\text{mit } g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} = 0.73 \text{ als Landé-Faktor.}$$

Auf die Hälfte der stöchiometrischen Formeleinheit (F.E./2) bezogen<sup>25</sup> bedeutet das, dass zum zugehörigen Gesamtmoment einmal das mittlere Moment eines Mn-Ions mit  $3.5\mu_B$  beiträgt und durch Neodym zusätzlich  $0.1 \cdot 3.63\mu_B \approx 0.36\mu_B$  beigesteuert werden kann. In Abbildung 4.14 ist jedoch zu erkennen, dass selbst ein Feld von  $B=6.5\text{T}$  bei  $T=5\text{K}$  nicht ausreicht, um beide Momente parallel zur äußeren Feldrichtung zu stellen und damit pro F.E./2 ein Moment von  $3.5\mu_B + 0.36\mu_B = 3.86\mu_B$  zu erhalten. Andererseits kann es sich auch nicht um eine rein antiferromagnetische Kopplung zwischen Mangan und Neodym handeln, da hier ein Moment von  $3.5\mu_B - 0.36\mu_B = 3.14\mu_B$  zu erwarten wäre, welche hier bei hohen Feldern übertroffen wird. Weiterhin gehen die einzelnen Doppellagen miteinander eine antiferromagnetische Kopplung unterhalb einer Ordnungstemperatur  $T_2(B)$  ein und der Einfluss des Nd auf die Gesamtmagnetisierung kann dadurch nicht mehr durch makroskopische Messungen ermittelt werden. Unterhalb  $T_2$  sind deutliche Unterschiede zwischen ZFC und FC Messungen zu erkennen (Abbildung 4.14, links). Selbst ZFC-Messungen bei  $6.5\text{T}$  zeigen noch ein „Einfrieren“ der Spins (Spin-Freezing) (siehe auch Kapitel 4.1.1). Sehr deutlich ist dieser Effekt auch in den Hysteresekurven  $M(B)$  (Abbildung 4.14, rechts) bei  $5\text{K}$  und  $25\text{K}$  zu erkennen. Hier liegt die Neukurve komplett außerhalb der eigentlichen Hysteresekurve. Zusätzlich besitzen diese  $M(B)$  Kurven eine positive Krümmung im Bereich von  $B=0.3\text{T}$ , was auf einen metamagnetischen Übergang erster Ordnung hindeutet [DÖR00]. Nach Dörr et al. [DÖR00] ist der metamagnetische Übergang von der antiferromagnetischen in die ferromagnetische Phase bei diesem System für  $T < 50\text{K}$  bei  $B=0.3\text{T}$  als abgeschlossen zu betrachten, wohingegen nach Abbildung 4.14 und Gleichung 4.4 dies hier erst ab einem interpoliertem

<sup>25</sup> Um die Gesamtmagnetisierung auf die Hauptträger der magnetischen Momente in einer „gemittelten Perowskiteinheit“ zu reduzieren zu können.

Feld von  $B = 6.72\text{T}$  bei  $T = 0\text{K}$  der Fall ist. Für  $B = 4.5\text{T}$  ist noch deutlich ein antiferromagnetischer Anteil zu erkennen.

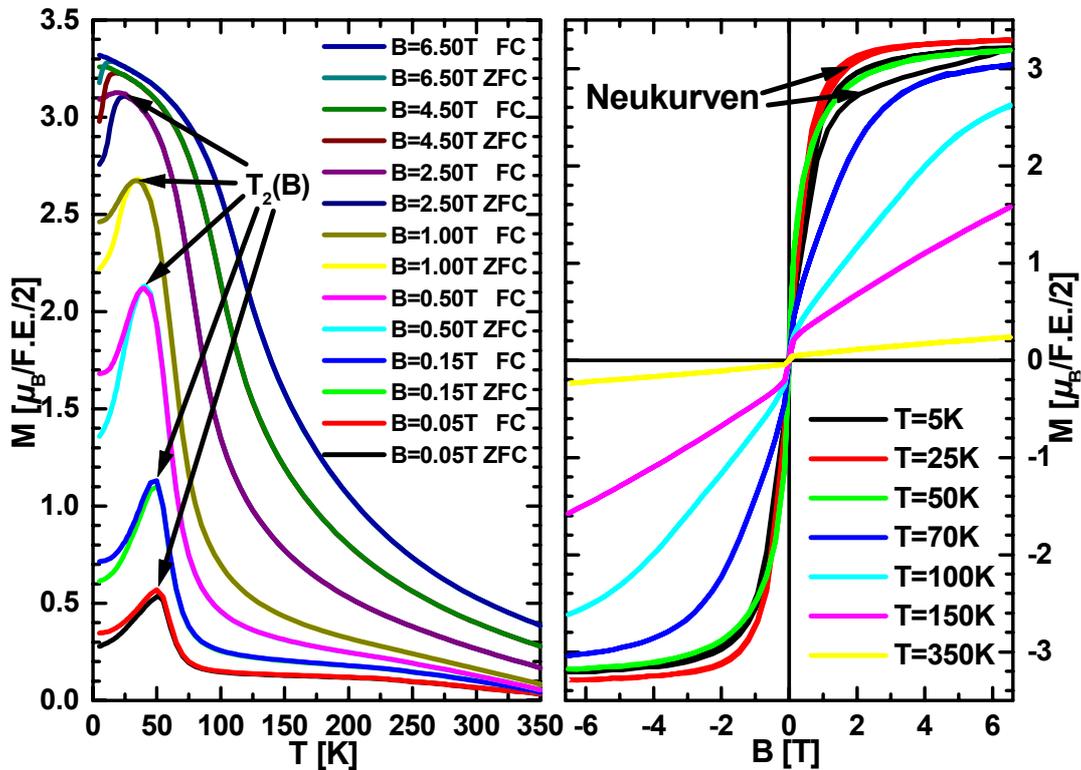


Abbildung 4.14: Magnetisierungsmessungen von  $\text{La}_{1.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$  Pulver. Links: Magnetisierung ( $M$ ) über Temperatur ( $T$ ) für verschiedene Magnetfelder ( $B = 0.05\text{T}$  bis  $6.5\text{T}$ ) jeweils nullfeldgekühlt (ZFC) und feldgekühlt (FC). Rechts:  $M$  über  $B$  für verschiedene Temperaturen  $T$ .

Die Magnetisierungskurven  $M(T)$  im Temperaturbereich von  $220\text{K}$  bis  $350\text{K}$  zeigen, obwohl oberhalb der eigentlichen Curie-Temperatur, teilweise ferromagnetisches Verhalten in ihrem Verlauf, dessen Ursache nicht in Fremdphasen liegt, sondern mit der geschichteten Struktur des Systems selbst in Beziehung steht. Es könnte sich hierbei um „intergrowths“-Defekte handeln, d.h. Zwischenlagenwachstum. Mehr als zwei Perowskitschichten zwischen den isolierenden Zwischenschichten führen zu einer lokalen Erhöhung des Ferromagnetismus [LAF96][BAD98], was durch zweidimensionale magnetische Korrelationen *innerhalb* der Dreifachschichten insgesamt zu einer Erhöhung des ferromagnetischen Anteils bei hohen Temperaturen führt [POT98][PAT99]. Eine Anpassung der  $M(T; B = 0.05\text{T})$  Kurve aus Abbildung 4.14 mittels des Blochschen  $T^{3/2}$ -Gesetzes (Gl. 4.1) liefert ein Sättigungsmoment dieses ferromagnetischen Untergrundes von  $M = 0.155\mu_B$  für  $T = 0\text{K}$ .

Um diesen ferromagnetischen Untergrund im eigentlich paramagnetischen Bereich des Gesamtsystems ( $T > T_C$ ) zu extrahieren, wurde der paramagnetische Anteil des Gesamtsystems durch eine lineare Anpassung der  $M(B)$ -Kurven (für  $T \geq 100\text{K}$  Kurven aus Abbildung 4.14<sup>26</sup>) im Bereich  $-3\text{T} < B < +3\text{T}$  bestimmt und dieser Paramagnetismus von diesen  $M(B)$ -Kurven subtrahiert. Man erhält so die Magnetisierungskurven in Abbildung 4.15, die nun nur noch den ferromagnetischen Untergrund darstellen. Dieser ferromagnetische Anteil ist bis hinunter zu Temperaturen von  $100\text{K}$  erkennbar und ist bereits für  $B \geq 0.15\text{T}$  gesättigt. Für die  $T = 100\text{K}$

<sup>26</sup>und für  $T = 300\text{K}$   $M(B)$  Kurve, die in Abbildung 4.14 zwecks Übersichtlichkeit nicht mit aufgezeigt wird.

und teilweise auch die  $T = 150\text{K}$  Messung liegt kein reiner Paramagnetismus bei hohem Feld ( $|B| \geq 3\text{T}$ ) mehr vor, da in diesem Temperaturbereich bereits die Curie-Temperaturen für hohe Felder liegen und den Messungen hier mehr und mehr die eigentliche ferromagnetische Kopplung der Doppelschichten *untereinander* überlagert ist.

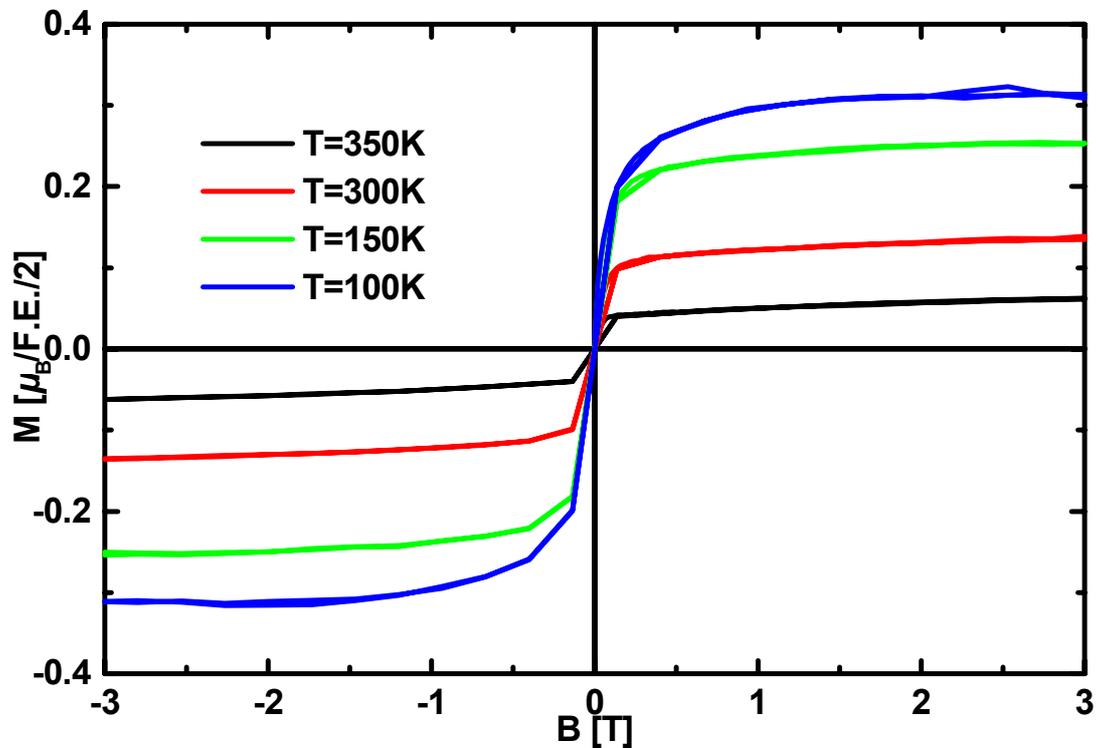


Abbildung 4.15: Magnetisierungskurven aus Abbildung 4.14 abzüglich paramagnetischer Anteil.

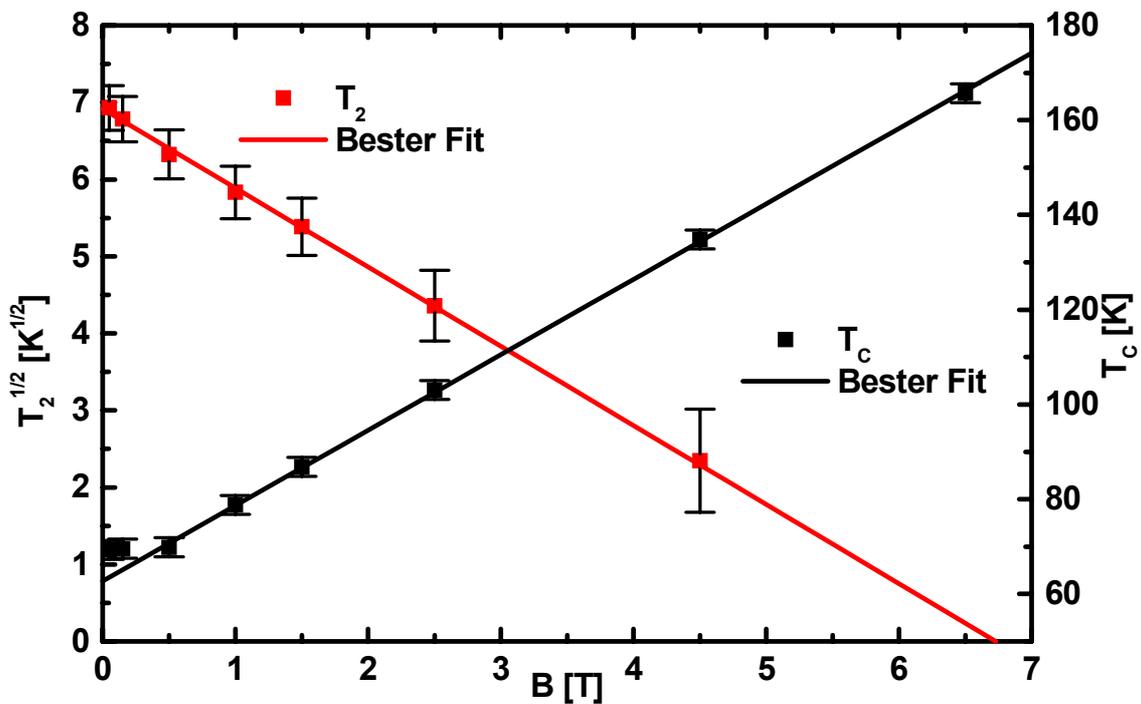


Abbildung 4.16: Übergangstemperatur  $T_2$  und Curie-Temperatur  $T_C$  bestimmt aus Abbildung 4.14.

Bestimmt man die Curie-Temperaturen in Abhängigkeit der externen Magnetfelder durch eine Extrapolation des linearen Teil von  $M^2(T)$  nach  $M=0$  [DÖR00], so ergibt sich für  $B > 0.5T$  folgender linearer Zusammenhang zwischen  $T_C$  und  $B$ :

$$T_C \text{ [K]} = (62.7 \pm 0.4) \text{ [K]} + (15.9 \pm 0.1) \text{ [K/T]} \cdot B \text{ [T]} \quad (4.3)$$

Der nichtlineare Zusammenhang für  $B < 0.5T$  hat vermutlich seine Ursache in dem oben erwähnten ferromagnetischen Untergrund. Berechnet man für diese Bereiche mit Gl. 4.3 die Curie-Temperaturen, so ergibt sich für  $B=0.05T(0.15T)$  eine Temperatur von  $T_C \approx 64K$  (65K), die um 4K(5K) tiefer liegt als die aus Abbildung 4.14 bestimmte. Werden die aus dem Maximum der FC Messungen in Abbildung 4.14 bestimmten Übergangstemperaturen  $T_2(B)$  als  $T^{1/2}(B)$  aufgetragen (Abbildung 4.16), so lässt sich ein linearer Zusammenhang zwischen  $T^{1/2}$  und  $B$  wie folgt bestimmen:

$$T_2^{1/2} \text{ [K}^{1/2}] = (6.92 \pm 0.03) \text{ [K}^{1/2}] - (1.03 \pm 0.02) \text{ [K}^{1/2}/\text{T]} \cdot B \text{ [T]} \quad (4.4)$$

Damit kann nun die Übergangstemperatur für  $B=6.5T$  zu  $T_2=0.05K$  berechnet werden. Interpolation auf  $T_2=0K$  liefert ein Feld von  $B=6.72T$ . Ohne anliegendes Magnetfeld ergibt sich für die Übergangstemperatur  $T_2(B=0T)=47.9K$ .

## 4.2.2 XMCD-Messungen

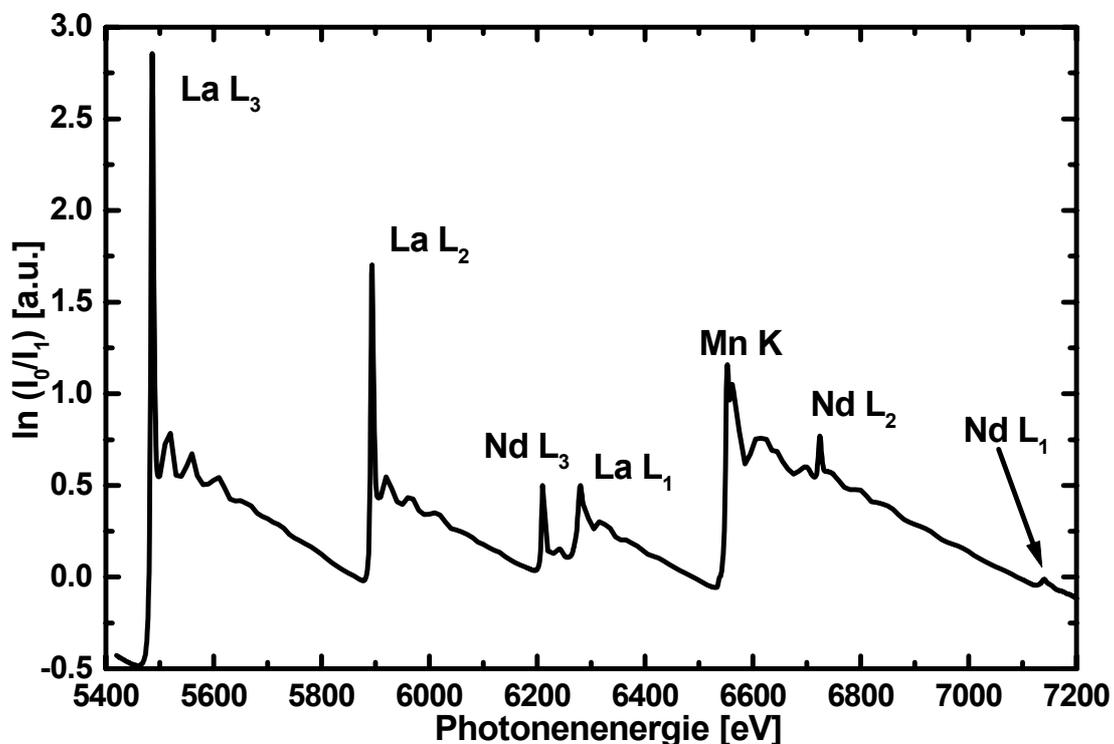


Abbildung 4.17: Übersichtsspektrum im harten Röntgenbereich von  $\text{La}_{1.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ . Auffallend sind die sehr hohen weißen Linien des Lanthan und Neodym, verursacht durch die hohe Übergangswahrscheinlichkeit der La und Nd 2p-Elektronen in die leeren La und Nd 5d Zustände.

Abbildung 4.17 zeigt ein Übersichtsspektrum im harten Röntgenbereich von der La L<sub>3</sub> bis zur Nd L<sub>1</sub> Kante. Da die Nd L<sub>2</sub> Kante sich nur 160eV nach der Mn K Kante anschließt, überlagern sich die EXAFS-Strukturen beider Kanten und sind nicht mehr direkt voneinander trennbar. Aus diesem Grund wurde bei diesem System darauf verzichtet, EXAFS Messungen an der Mn K Kante durchzuführen.

#### 4.2.2.1 Mangan

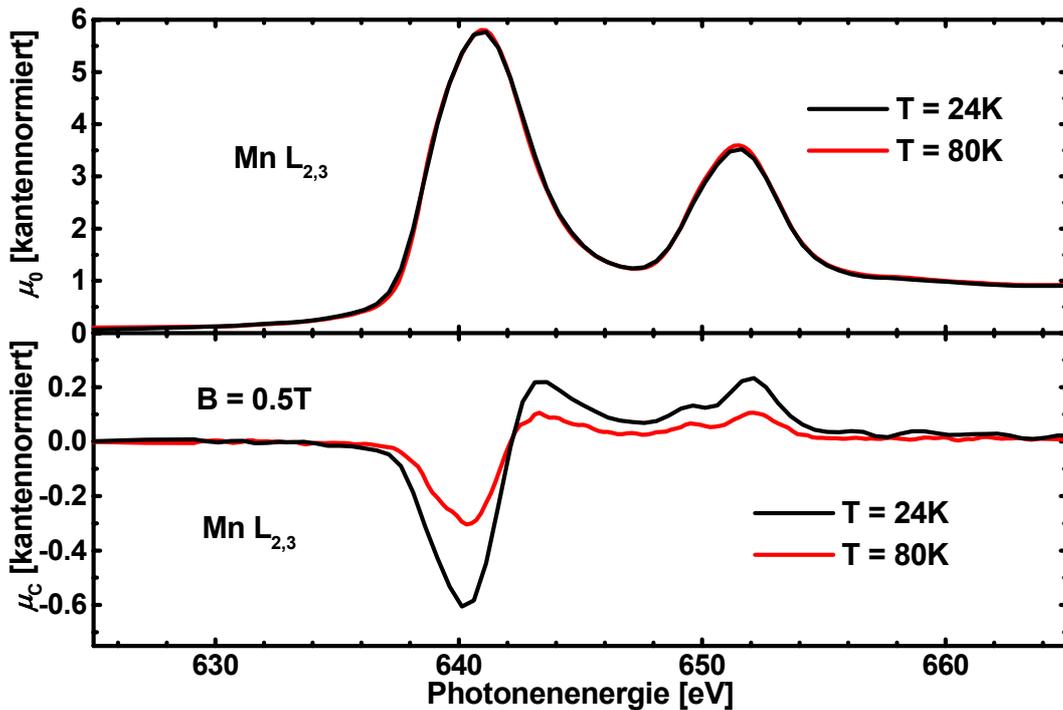


Abbildung 4.18: Kantennormierte Absorptionskoeffizienten  $\mu_0$  und  $\mu_c$  der Mn L<sub>2,3</sub> Kante bei B=0.5T und T=24 bzw. 80K des Systems La<sub>1,2</sub>Nd<sub>0,2</sub>Sr<sub>1,6</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

In Abbildung 4.18 ergeben sich nahezu identische Verläufe für  $\mu_0$  bei beiden Temperaturen, woran die Beibehaltung der Valenz des Mangans deutlich wird. Ein Vergleich der Spinmomente  $m_{\text{Spin}}$  bei B=0.5T (Tabelle 4.6: Momentenanalyse) und der Gesamtmagnetisierung  $M_{\text{Tot}}$  (Abbildung 4.14:  $M(T;B=0.5T)$ -Kurve) jeweils für T=80 und 24K liefert stark unterschiedliche Verhältnisse<sup>27</sup>:

$$\frac{m_{\text{Spin}}(T = 24\text{K})}{m_{\text{Spin}}(T = 80\text{K})} = 2.0 \pm 0.1 < 2.7 \pm 0.1 = \frac{M_{\text{Tot}}(T = 24\text{K})}{M_{\text{Tot}}(T = 80\text{K})}$$

$M_{\text{Tot}}$  fällt damit bei Erhöhung der Temperatur deutlich schneller ab als  $m_{\text{Spin}}$  des Mangans. Dies ist ein erstes Anzeichen darauf, dass die Gesamtmagnetisierung nicht allein durch das magnetische Verhalten des Manganuntergitters bestimmt wird, sondern Neodym eine wichtige Rolle im magnetischen Kristallgesamtverband spielt und daher im Temperaturverhalten der Magnetisierung mitberücksichtigt werden muss. Wie weiter oben erwähnt, besitzt undo-

<sup>27</sup>Bei Anwendung von Summenregeln ergibt sich statt 2.0 sogar nur ein Verhältnis von  $1.7 \pm 0.1$ !

tiertes  $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$  eine Ordnungstemperatur von 90K, die bei Erhöhung des externen Magnetfeldes noch weiter ansteigt. Mit Neodymdotierung wurde andererseits eine Curie-Temperatur des Systems von  $T_C \approx 71\text{K}$  bei  $B = 0.5\text{T}$  ermittelt (Gl. 4.3). Eine Erklärung dafür würde ein magnetisches Neodymuntergitter liefern, das eine deutlich niedrigere Ordnungstemperatur als das Mangangitter besitzt und damit in der Gesamtheit die Curie-Temperatur auf die ermittelten Werte erniedrigt wird.

B [T]	T [K]	$m_{\text{Orb}} [\mu_B]$	Summenregel $m_{\text{Spin}} [\mu_B]$	Momentenanalyse $m_{\text{Spin}} [\mu_B]$
0.075	24	-0.025	0.141	0.151
0.15	24	-0.030	0.251	0.273
0.2	24	-0.030	0.283	0.319
0.5	24	-0.027	0.528	0.551
0.5	80	+0.005	0.294	0.272
1	34	-0.025	0.585	0.654

Tabelle 4.6: Aus Abbildung 4.18 und weiteren Messungen an der Mangan  $L_2$  und  $L_3$  Kante mit Summenregeln und Momentenanalyse ermittelte Spin- und Bahnmomente.

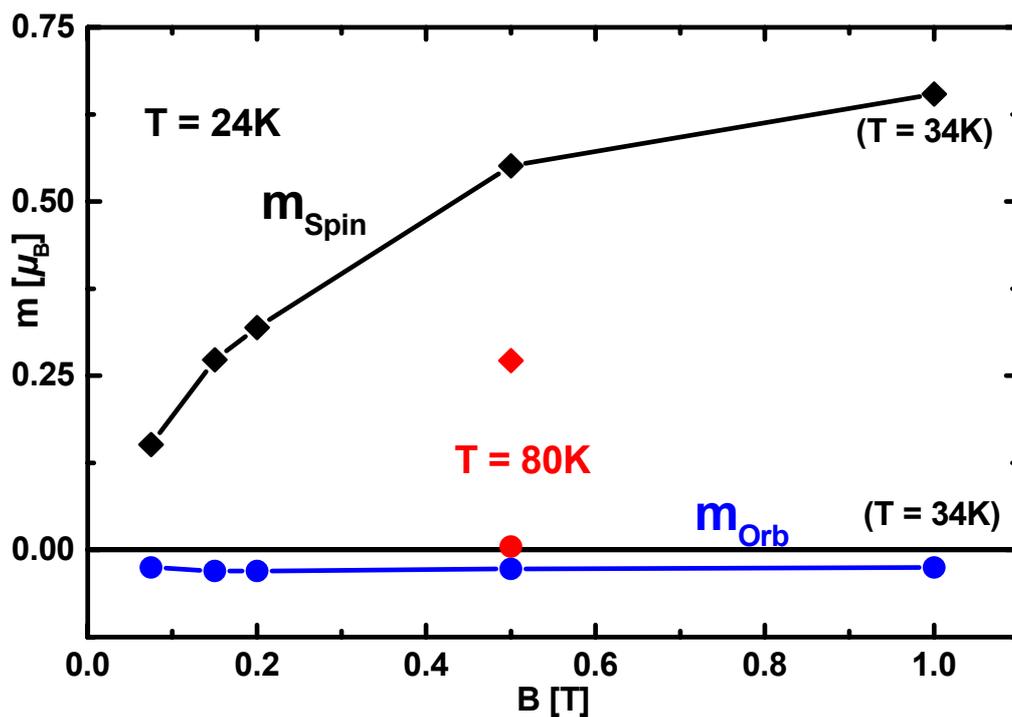


Abbildung 4.19: Mit Momentenanalyse ermittelte Manganspinmomente in Abhängigkeit des anliegenden Feldes  $B$  bei einer Temperatur  $T = 24\text{K}$  (aus Tabelle 4.6). Bei  $B = 1\text{T}$  betrug die Temperatur  $T = 34\text{K}$ .

In Abbildung 4.19 sind die Spin- und Bahnmomente aus Tabelle 4.6 jeweils in Abhängigkeit des anliegenden Feldes aufgetragen. Wie erwartet, steigt das Manganspinmoment bei Erhöhung des äußeren Feldes  $B$  an. Im Gegensatz dazu bleibt das Bahnmoment  $m_{\text{Orb}}$  nahezu konstant auf sehr kleinem negativem Wert, obwohl es proportional zum Spinmoment sein sollte (Bahnsuszeptibilität). Für  $T = 80\text{K}$  bei  $B = 0.5\text{T}$  wechselt das Bahnmoment sein Vorzeichen und zeigt in Richtung des anliegenden Feldes. Bei dieser Temperatur und diesem anliegenden

Feld befindet sich das System gerade am Übergang von der paramagnetischen zur ferromagnetischen Phase ( $T_C \approx 71\text{K}$  aus Gl. 4.3). Absorptionsmessungen [TOU99] und Streuexperimente mit Neutronen [ARG99] haben gezeigt, dass der PI-FM Übergang bei den Lanthanmanganaten eng mit einer strukturellen Veränderung des Kristallgitters verbunden ist. Oberhalb der Curie-Temperatur wurde dort eine vergrößerte Jahn-Teller Verzerrung des  $\text{MnO}_6$ -Oktaeders beobachtet. Eine Veränderung des Bahnmomentes hier könnte daher eine Veränderung der lokalen Symmetrie des Kristallfeldes am Mangangitterplatz aufzeigen.

Die Bestimmung des Bahnmomentes mit Summenregeln bei solchen kleinen Werten ist jedoch mit einem großen Fehler verbunden, da bereits ein sehr kleiner Offset im XMCD-Signal mit einer drastischen Veränderung des Wertes von  $m_{\text{Orb}}$  einhergeht. Trotz sorgfältigster Bestimmung des Untergrundes, muss also davon ausgegangen werden, dass der Fehler in den bestimmten Bahnmomenten in der Größenordnung des jeweiligen Wertes selber liegt. Abschließend lässt sich daher nur feststellen, dass bei jeder Temperatur und äußerem Magnetfeld das Kristallfeld nahezu kubische Symmetrie am Mangangitterplatz besitzt (vgl. Kapitel 4.1.2). Auffällig ist, dass die sowohl durch Summenregeln als auch durch Momentenanalyse berechneten absoluten Werte von  $m_{\text{Spin}}$  im Vergleich mit den durch SQUID-Messungen ermittelten Werten der Gesamtmagnetisierung  $M_{\text{tot}}$  (Abbildung 4.14) um einen Faktor 3 bis 4 kleiner sind, wobei  $M_{\text{tot}}$  aber noch Neodymanteile enthält. Diese deutliche Verringerung der Mn 3d Spinmomente kann teilweise durch Hybridisierung der Mn 3d mit den Sauerstoff 2p Orbitalen erklärt werden. Ähnliche Hybridisierungseffekte wurden schon früher bei anderen Übergangsmetalloxidsystemen (z.B.  $\text{CrO}_2$ ) beobachtet [GOE02a] [GOE02b]. Des Weiteren ist das Verhältnis der Manganspinmomente bei  $T = 24\text{K}$  und unterschiedlichem Feld kleiner als das der Gesamtmomente  $M_{\text{tot}}$  (Abbildung 4.14:  $M(T)$ -Kurven):

$$\frac{m_{\text{Spin}}(B = 0.50\text{T})}{m_{\text{Spin}}(B = 0.15\text{T})} = 2.0 \pm 0.1 < 2.4 \pm 0.1 = \frac{M_{\text{Tot}}(B = 0.50\text{T})}{M_{\text{Tot}}(B = 0.15\text{T})}$$

In diesem Unterschied könnte sich ein weiterer Neodym-Einfluss auf den Verlauf der Gesamtmagnetisierung zeigen. XMCD-Daten müssen durch den prinzipiell benötigten Feldrichtungswechsel an jedem Messpunkt eigentlich auf die im Nullfeld gekühlten SQUID-Messungen der Gesamtmagnetisierung (ZFC-Messungen in Abbildung 4.14) bezogen werden. Geht man jedoch von einem antiferromagnetisch gekoppelten Nd-Untergitter aus, das zusätzlich noch hartmagnetische Eigenschaften besitzt, so kann darauf geschlossen werden, dass die Werte der Gesamtmagnetisierung bei  $B = 0.15\text{T}$  in diesem Vergleich zu klein ausfallen. Das hartmagnetische Nd-Untergitter könnte weniger „Spin-Freezing Verhalten“ als Mangan zeigen und würde daher bei ZFC-Messungen das Gesamtmoment bei kleinem Feld stärker erniedrigen, als es sich durch das Verhältnis der Mn-Spinmomente ergibt. Vergleicht man daher das Spinmoment- mit dem Gesamtmomentverhältnis bei FC-Messungen, so ergibt sich zumindest im Rahmen der Fehlertoleranz eine Übereinstimmung:

$$\frac{m_{\text{Spin}}(B = 0.50\text{T})}{m_{\text{Spin}}(B = 0.15\text{T})} = 2.0 \pm 0.1 \approx 2.2 \pm 0.1 = \frac{M_{\text{Tot}}(B = 0.50\text{T})}{M_{\text{Tot}}(B = 0.15\text{T})}$$

Wie Transmissionsmessungen, die sensitiver auf Bulk-Eigenschaften des Kristalls sind, an der Mn K Kante hinweisen (Abbildung 4.20), ist das an den Mn  $L_{2,3}$  Kanten bestimmte Verhalten

nicht auf Oberflächeneffekte zurückführbar. Auch hier zeigt sich eine deutliche Abnahme des XMCD-Signals bei Reduktion des externen Feldes von  $B = 1\text{T}$  auf  $0.2\text{T}$ . Im Vergleich der fast identischen Vorkantenstruktur bei  $E \approx 6536\text{eV}$  dieses Systems mit der bei  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  erweist sich die Annahme einer mittlerer Mn 3d Valenz von  $+3.5$  als gerechtfertigt [BEL80]. Im weiteren Verlauf von  $\mu_0$  zeigt sich jedoch nur eine Übereinstimmung mit  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  bei der ersten resonanten Übergangsstruktur bei  $E \approx 6553\text{eV}$ , die von gleicher Höhe ist. Obwohl auch hier bei  $\text{La}_{1.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$  von annähernd leeren Mangan 4p-Zuständen auszugehen ist, ist keine einzelne hohe weiße Linie vorhanden, sondern es schließt sich nach dieser ersten schmalen Struktur eine breitere an. Diese erreicht im Vergleich zu  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  bei deutlich niedrigeren Energien ihr Maximum und fällt im weiteren Verlauf flacher ab. Die Mn 4p DOS-Struktur muss daher bei  $\text{La}_{1.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$  einen anderen Verlauf bei höheren Energien besitzen<sup>28</sup>. Ähnliches Verhalten ist auch im Verlauf der XMCD-Signale zu erkennen, wobei die Struktur der Doppelanregung (vgl. Kapitel 4.1.2.1) bei  $E \approx 6593\text{eV}$  im Rahmen des Rauschens identisch ist.

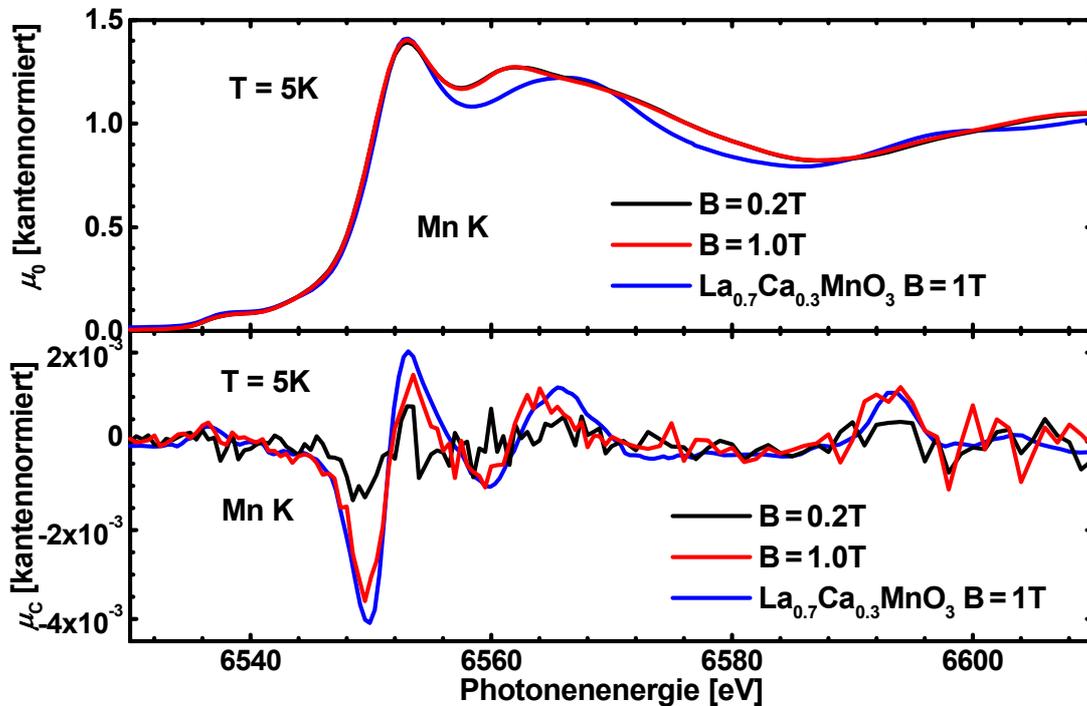


Abbildung 4.20: Mn K Kante von  $\text{La}_{1.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$  für  $B = 0.2$  und  $1\text{T}$  bei  $T = 5\text{K}$ .  $\mu_0$  und  $\mu_c$  sind auf Kantenhub eins normiert. Als Vergleich dient  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  aus Abbildung 4.2.

Da auf Grund des schlechten Signal-Rauschverhältnisses es als nicht praktikabel erscheint eine direkte Integration des XMCD-Signals der gesamten Mn K Kante durchzuführen, wurde zum Vergleich der Bahnmomente für unterschiedliche externe Felder mit dem unter Kapitel 4.1.2.1 beschriebenen Verfahren der jeweilige spinabhängige Absorptionskoeffizient  $\mu_c$  simuliert. Es ergibt sich für beide äußere Felder ein negativer Wert des Integrals, wobei sich ein Verhältnis der Integralwerte bei  $T = 5\text{K}$  von

$$\int_{Mn\ K} \mu_c dE (B = 1\text{T}) / \int_{Mn\ K} \mu_c dE (B = 0.2\text{T}) \approx 12$$

<sup>28</sup> Bei Annahme gleicher Übergangsmatrixelemente bei beiden Systemen.

ergibt. Das Gesamtmoment steigt jedoch bei Zunahme des Feldes von  $B=0.2\text{T}$  auf  $1\text{T}$  bei  $T=5\text{K}$  nur um den Faktor  $3.2 \pm 0.1$  an ( $M[\text{H}]$ -Neukurve in Abbildung 4.14). Die Integralwerte als Maß für das vorliegende Bahnmoment spiegeln hier in keinsten Weise das Verhalten der Gesamtmagnetisierung wider. Es ist hier eher davon auszugehen, dass dies in der unterschiedlichen Größe der negativen Struktur von  $\mu_C$  bei  $E=6549.6\text{eV}$  erkennbar ist, da sich daraus ein Verhältnis von  $\mu_C(B=1\text{T})/\mu_C(B=0.2\text{T})=3.1 \pm 0.3$  bilden lässt. Durch das kleinere äußere wie innere Feld ist die Verschiebung der  $4p$  Spin-Up zu den  $4p$  Spin-Down Zustandsdichten (vgl. Abbildung 4.3) geringer, was in der Differenz zu einem erheblich erniedrigten XMCD-Signal führt, das im Verhältnis dem der  $M[\text{H}]$ -Neukurve gleicht. Ein ähnliches Verhältnis von  $2.6 \pm 0.3$  lässt sich aus der Struktur bei  $E=6593.5\text{eV}$  ermitteln.

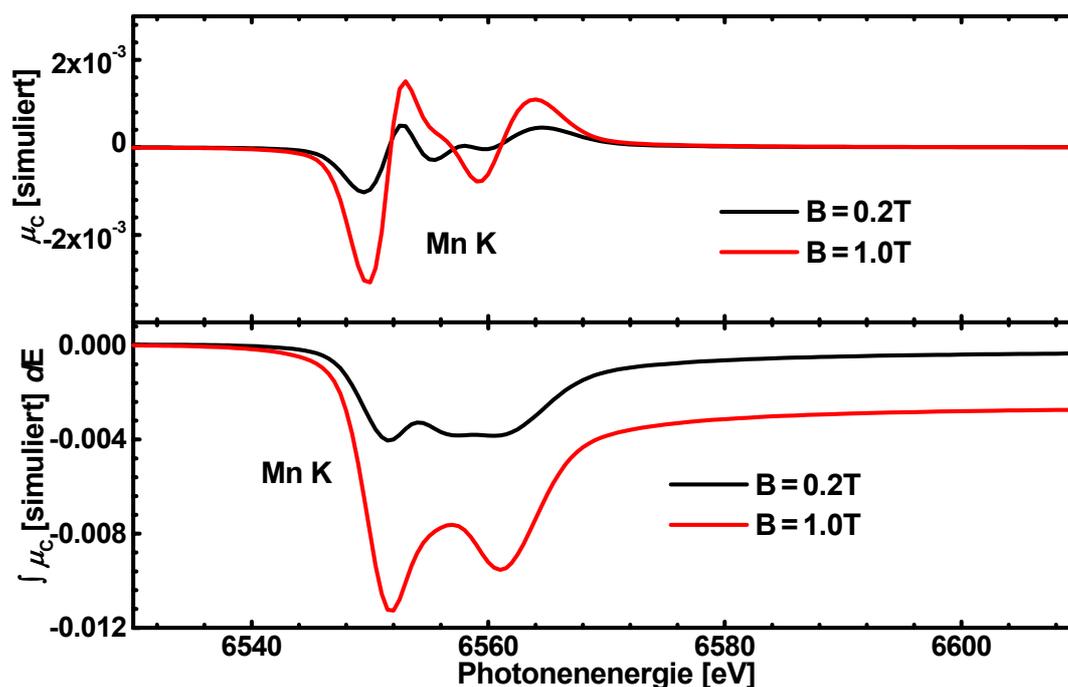


Abbildung 4.21: Oben: Simulierte XMCD-Spektren der Mn K Kante aus Abbildung 4.20. Unten: Integral der Simulationen.

### 4.2.2.2 Neodym

Um das magnetische Verhalten des Neodyms im Kristallverband direkt zu bestimmen, wurden sowohl Messungen im harten Röntgenbereich an den Nd  $L_{2,3}$  Kanten (Abbildung 4.22) als auch Messungen im weichen Röntgenbereich an den Nd  $M_{4,5}$  Kanten (Abbildung 4.23) durchgeführt und daraus Bahn- und Spinmomente bestimmt (Tabelle 4.7 und Abbildung 4.25).

Das spingemittelte Absorptionssignal  $\mu_0$  (Abbildung 4.22) zeigt deutliche und stark ausgeprägte weiße Linien der Nd  $L_{2,3}$  Kanten. Diese Kanten entsprechen den Übergängen  $2p_{1/2} \rightarrow 5d$  und  $2p_{3/2} \rightarrow 5d$  und lassen in ihrer Überhöhung darin die nahezu leeren Nd  $5d$ -Zustände erkennen. Bei einem externen Feld von  $B=1\text{T}$  zeigt  $\mu_C$  ein großes XMCD-Signal an der  $L_2$  Kante mit einer Amplitude von  $+7 \cdot 10^{-2}$ . An der  $L_3$  Kante ist das Signal mehr als 10-mal schwächer ausgeprägt. Die Form dieser XMCD-Signale ist vergleichbar zu Messungen an diesen Nd-

Kanten bei dem Vergleichssystem  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  [CHA98b][MIG00]. Das XMCD-Signal kann erklärt werden durch eine intraatomare Endzustand-Coulombwechselwirkung zwischen der sehr kleinen 5d Besetzung und der magnetisch ausgerichteten inneren Nd 4f Schale [GOE97].

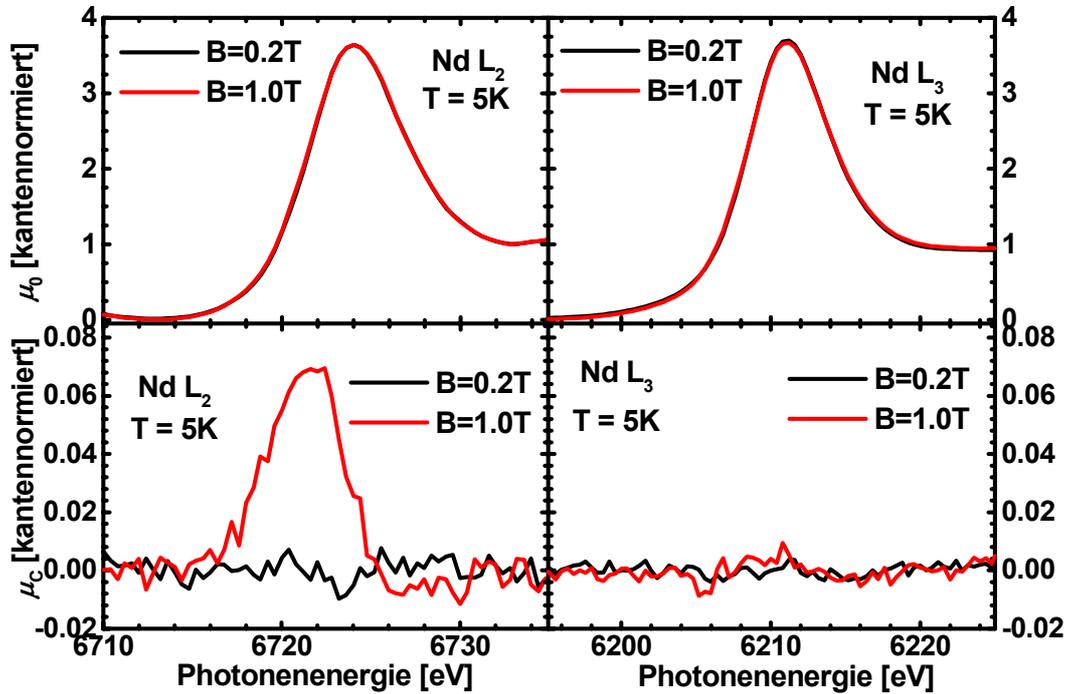


Abbildung 4.22: Nd  $L_2$  und  $L_3$  Kante von  $\text{La}_{1.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$  für  $B=0.2$  und  $1\text{T}$  bei  $T=5\text{K}$ .  $\mu_0$  und  $\mu_c$  sind auf Kantenhub eins normiert.

B [T]	$m_{\text{Orb}} [\mu_B]$	$m_{\text{Spin}} [\mu_B]$	$m_{\text{Gesamt}} [\mu_B]$	$m_{\text{Spin}}/m_{\text{Orb}}$
0.2	$<0.001$	$<0.002$	$<0.002$	/
1	-0.029	0.074	0.045	-2.6

Tabelle 4.7: Aus Abbildung 4.22 mit Summenregeln ermittelte Spin- und Bahnmomente.

Mit Hilfe von Summenregeln erhält man ein großes projiziertes magnetisches Bahnmoment, das in der Größenordnung des Spinmomentes liegt, aber unterschiedliches Vorzeichen besitzt (Tabelle 4.7). Es ergibt sich ein Verhältnis  $m_{\text{Spin}}(B=1\text{T})/m_{\text{Orb}}(B=1\text{T})=-2.6 \pm 0.1$ . Für  $B=0.2\text{T}$  verschwindet das dichroische Signal an beiden Kanten fast vollständig und es können mit Summenregeln daher nur Abschätzungen für die Momente gemacht werden. Für die resultierende Bahn- und Spinmomente ergibt sich jeweils ein Wert von  $m_{\text{Orb}} < 0.001\mu_B$  und  $m_{\text{Spin}} < 0.002\mu_B$ . Dieses scheinbare Verschwinden des Magnetismus bei kleinem Feld lässt sich durch das relativ große Bahnmoment des Neodyms erklären. Nach dem Bruno-Modell [BRU89] orientiert sich das Bahnmoment im anisotropen Kristallfeld und über die LS-Kopplung innerhalb der 5d-Schale orientiert<sup>29</sup> sich das Spinmoment  $S$  an  $L$ . Hier kann die Ankopplung des Bahnmomentes auf Grund seiner relativen Größe an das Kristallfeld stark sein und ein äußeres wechselndes Magnetfeld von  $B=\pm 0.2\text{T}$  könnte nicht groß genug sein,

<sup>29</sup> Durchaus auch negativ!

um die magnetische Richtung der Nd-Momente jeweils in die anliegende Magnetfeldrichtung zu zwingen. Folglich ist kein XMCD-Signal bei kleinem Feld messbar [WEI01].

Messungen der Neodym  $M_{4,5}$  Kanten (Übergänge  $3d_{3/2} \rightarrow 4f$  und  $3d_{5/2} \rightarrow 4f$ ) bestätigen oben ermitteltes Verhalten (Abbildung 4.23). Auf Grund der nur teilweise gefüllten Nd 4f Schale, der niedrigen 4f Bandbreite und den großen Übergangsmatrixelementen ergeben sich sehr hohe weiße Linien. Das dichroische Signal  $\mu_C$  ist bei diesem Feld ( $B = 0.5T$ ) nur sehr schwach ausgeprägt und zeigt nur an der  $M_4$  Kante eine deutliche negative Struktur. Da es sich hier um  $M_4$  und  $M_5$  Kanten handelt, können nicht die Summenregeln nach Gl. 1.35 und 1.37 angewandt werden. Es müssen die verallgemeinerten Regeln herangezogen und mit den Parametern für diese Übergänge berechnet werden [CAR93][THO92]. Es ergeben sich folgende Summenregeln für die Bahn- und Spinmomente bei  $M_{4,5}$  Kanten<sup>30</sup>:

$$m_{\text{Orb}} = -2 \cdot \frac{\int_{M_4+M_5} (\mu_+ - \mu_-) dE}{\int_{M_4+M_5} (\mu_+ + \mu_-) dE} \cdot n_h \mu_B \quad (4.5)$$

$$m_{\text{Spin}} = -\frac{5 \cdot \int_{M_5} (\mu_+ - \mu_-) dE - 3 \cdot \int_{M_4+M_5} (\mu_+ - \mu_-) dE}{\int_{M_4+M_5} (\mu_+ + \mu_-) dE} \cdot n_h \mu_B \quad (4.6)$$

Damit ergibt sich aus den Messungen von  $\mu_0$  und  $\mu_C$  (Abbildung 4.23) bei einem äußeren Feld von  $B = 0.5T$  und einer Temperatur  $T = 26K$  ein negatives Spinmoment  $m_{\text{Spin}} = -0.29\mu_B$  und ein Bahnmoment mit positivem Vorzeichen  $m_{\text{Orb}} = +0.07\mu_B$ .

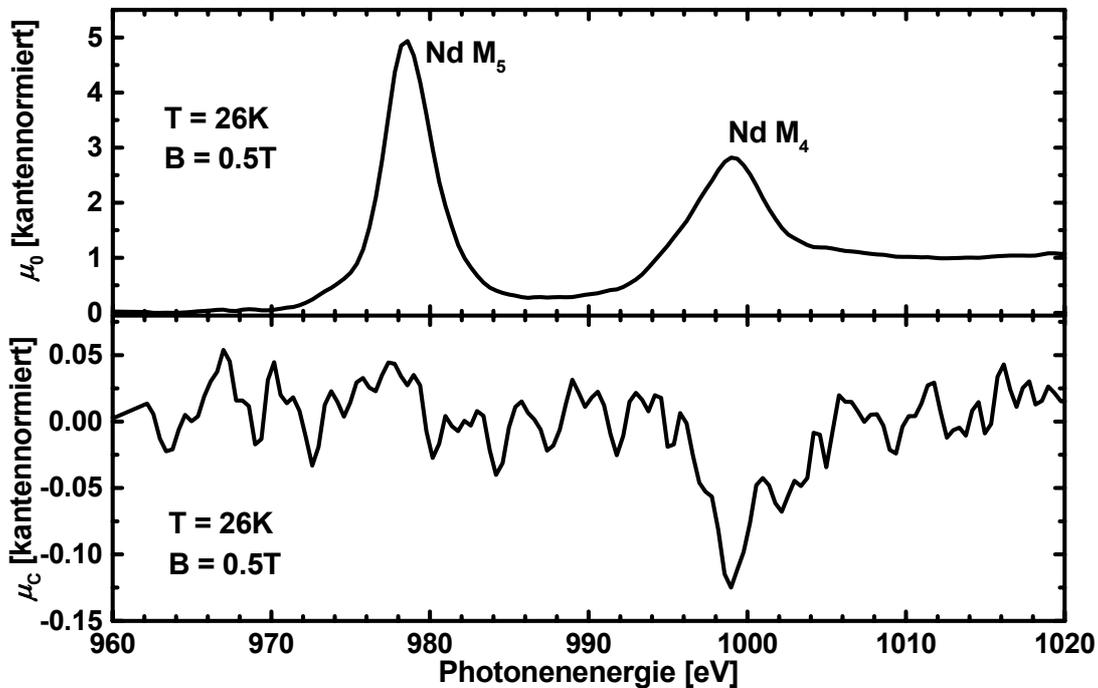


Abbildung 4.23: Nd  $M_{4,5}$  Kante von  $\text{La}_{1,2}\text{Nd}_{0,2}\text{Sr}_{1,6}\text{Mn}_2\text{O}_7$  für  $B = 0.5T$  bei  $T = 26K$ .  $\mu_0$  und  $\mu_C$  sind auf Kantenhub eins normiert.

<sup>30</sup>Bei Vernachlässigung von  $\langle T_z \rangle$ . (Kapitel III.1.3.4).

Um nun das magnetische Verhalten des Neodyms in diesem System zu untersuchen, wurden für verschiedene externe Magnetfelder XMCD-Spektren aufgenommen (Abbildung 4.24)<sup>31</sup>. Da das XMCD-Signal an der Nd M<sub>5</sub> Kante sehr gering ist, wurde nur an der Nd M<sub>4</sub> Kante für Felder von B=0.1T bis 1.0T der spinabhängige Absorptionskoeffizient gemessen<sup>32</sup>, auf  $\mu_C$  für B=0.5T normiert und die jeweiligen Spinmomente mit folgender Skalierung bestimmt:

$$m_{\text{Spin}}(B) = \frac{\int_{E_1=992\text{eV}}^{E_2=1009\text{eV}} \mu_C(B) dE}{\int_{E_1=992\text{eV}} \mu_C(B=0.5\text{T}) dE} \cdot m_{\text{Spin}}(B=0.5\text{T}) = S(B) \cdot m_{\text{Spin}}(B=0.5\text{T}) \quad (4.7)$$

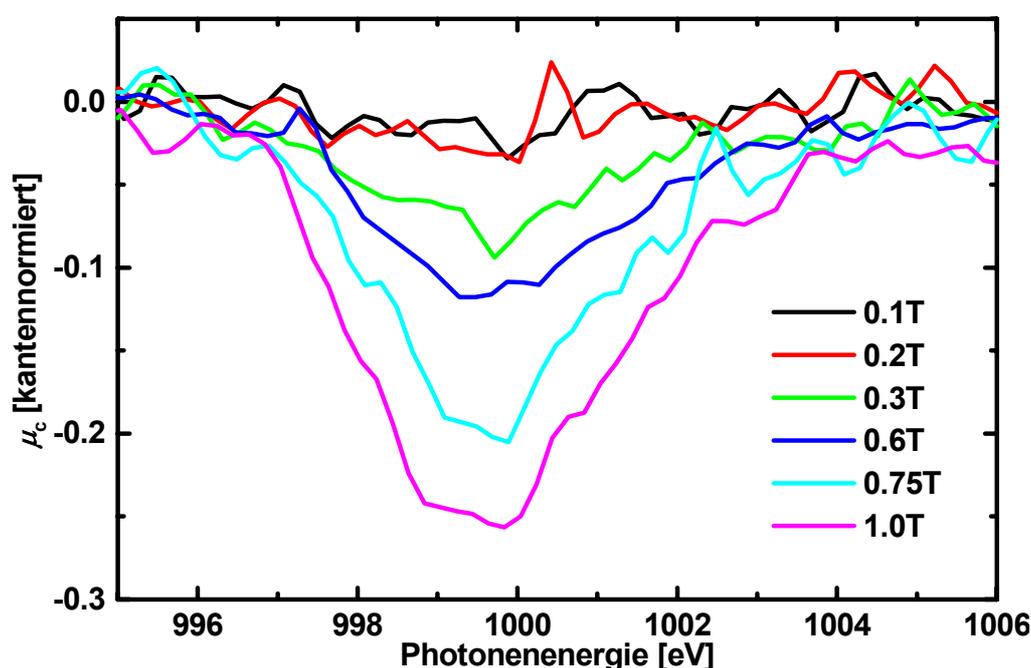


Abbildung 4.24: XMCD Spektren an der Nd M<sub>4</sub> Kante für verschiedene Magnetfelder bei T=26K.

Es ergeben sich mit  $S(B)$  nach Gl. 4.7 die in Tabelle 4.8 aufgetragenen Werte für  $m_{\text{Spin}}$  und damit auch  $m_{\text{Orb}}$ <sup>33</sup>. Das hierdurch ermittelte Neodymgesamtmoment  $m_{\text{Ges}}$  ist für  $B \leq 0.2\text{T}$  im Rahmen des Fehlers Null und für größere Felder durchweg negativ (Abbildung 4.25). Dies ist in Übereinstimmung mit den weiter oben aufgeführten Messungen an den Nd L<sub>2,3</sub> Kanten. Auf die Ursache wurde dort schon eingegangen und liegt auch hier in der starken Ankopplung des Bahnmomentes  $L$  an das Kristallfeld.

<sup>31</sup>Das Mess- und Auswertverfahren mittels atomarer Hysteresen [GOE00] ist auf Grund des hohen Sättigungsfeldes hier mit großer Unsicherheit verbunden.

<sup>32</sup>Es musste bei dieser Strahlzeit erhebliche Messzeit eingespart werden!

<sup>33</sup>Eigentlich kann über das Spin- und Bahnmoment keine Aussage gemacht werden. Die Grundannahme ist aber, dass sich die XMCD Form nicht ändert und damit das Bahn zu Spin Verhältnis konstant bleibt. Damit sind Bahn- und Spinmoment proportional zur Intensität und damit beide auch zum Skalierungsfaktor nach Gl. 4.7!

B [T]	Skalierungs- faktor $S(B)$	$m_{\text{Spin}} [\mu_B]$	$m_{\text{Orb}} [\mu_B]$	$m_{\text{Ges}} [\mu_B]$ ( $m_{\text{Spin}}/m_{\text{Orb}} = -4.1$ )
0.10	0.10	-0.03	<+0.01	<-0.03
0.20	0.10	-0.03	<+0.01	<-0.03
0.30	0.75	-0.22	+0.05	-0.17
0.40	0.89	-0.26	+0.06	-0.20
0.45	0.90	-0.26	+0.06	-0.20
0.50	1	-0.29	+0.07	-0.22
0.60	1.10	-0.32	+0.08	-0.24
0.75	1.54	-0.45	+0.11	-0.34
1.00	2.34	-0.68	+0.16	-0.52

Tabelle 4.8: Nd-Momente  $m_{\text{Orb}}$  und  $m_{\text{Spin}}$  für  $B=0.5\text{T}$  berechnet nach Gl. 4.5 und 4.6. Für  $B \neq 0.5\text{T}$  mittels Skalierungsfaktor  $S(B)$  nach Gl. 4.7 ermittelt.

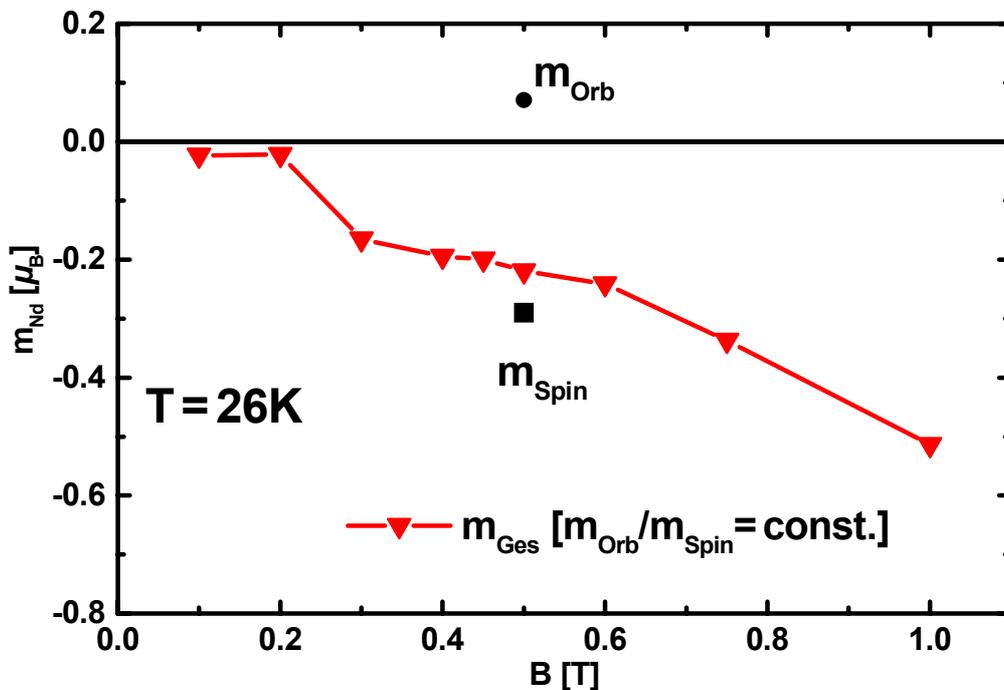


Abbildung 4.25: Verlauf des Neodym-Gesamtmomentes nach Tabelle 4.9.

Neodym kann im Kristallgitter aber zwei kristallographisch unterschiedliche Positionen besetzen und hat damit verschiedene chemische Umgebungen. Einmal die Position 2b in der Mitte einer Perowskitdoppellage und das andere mal 4e in der isolierenden Zwischenschicht (vgl. Abbildung 1.7), wobei letztere im Vergleich eine doppelt so hohe Häufigkeit besitzt, wenn davon ausgegangen wird, dass beide Positionen mit der gleichen Wahrscheinlichkeit durch Neodym besetzt werden. Beide Positionen können jedoch mit obigen Absorptionsmessungen nicht voneinander getrennt und dadurch werden nur Mittelwerte gemessen. Die Ankopplung des Bahnmomentes an das Kristallfeld kann dadurch jeweils verschieden stark sein. Da die Nd  $4f^3$  Zustände jedoch nahezu atomaren Charakter besitzen und nur schwach mit der Umgebung hybridisieren [KOP93], sollte bei XMCD-Messungen in Sättigung die unter Kapi-

tel 4.2.1 berechneten Werte für das Nd-Gesamtmoment erwartet werden. Der Verlauf der Neodym-Gesamtmagnetisierung in Abbildung 4.25 lässt jedoch bei einem Feld von  $B = 1\text{T}$  noch kein Sättigungsverhalten erkennen. In einfachster Näherung linearer Interpolation dieses Verlaufs ergeben sich Sättigungsfelder von  $B > 8\text{T}$ . Dies lässt sich auch aus dem Verlauf der mit SQUID-Messungen ermittelten Gesamtmagnetisierung erkennen, die bei  $B = 6.5\text{T}$  noch nicht Sättigung erreicht hat (Abbildung 4.14). Dieses Verhalten zu kleiner gemessener Nd-Momente lässt sich folgendermaßen erklären: Über die LS-Kopplung ist das Spinnmoment an das Bahnmoment gekoppelt. Ist diese Kopplung schwach, so kann sich das Spinnmoment der Nd-Ionen auf den 2b Positionen bei höheren Feldern am Spin des Mangans der Perowskitdoppellage ausrichten, wobei diese Doppellagen jedoch bei Feldern von  $B < 1\text{T}$  und Temperaturen von  $T \approx 26\text{K}$  zumindest teilweise noch zueinander antiferromagnetisch gekoppelt sind. Damit sind auch die 2b Nd-Ionen von einer Doppellage zur nächsten zueinander antiparallel ausgerichtet, was in der Summe ein drastisch verkleinertes durch XMCD-Messungen zugängliches Nd-Spinnmoment liefert. Zusätzlich können die Nd-Ionen auf den 4e Plätzen nicht kollinear mit denen auf den 2b-Plätzen sein, da sonst die Feldenergie nicht minimiert wäre. Sie müssen mit ihnen einen Winkel größer  $0^\circ$  einnehmen, womit das messbare projizierte Nd-Moment weiter verkleinert wird.

Das Vorzeichen der Nd-Spinnmomente zeigt nun die nach obiger Erklärung noch unbestimmte Art der Kopplung zum Mangan innerhalb einer Doppellage an. Das Vorzeichen ist im gesamten Bereich negativ (Abbildung 4.25), womit es sich um eine antiferromagnetische Kopplung handelt. Damit ist das Austauschintegral  $A_{ij}$  (Gl. 1.15) der Kopplung der Neodymspinnmomente mit denen des Mangans ebenfalls negativ.

### 4.2.2.3 Lanthan

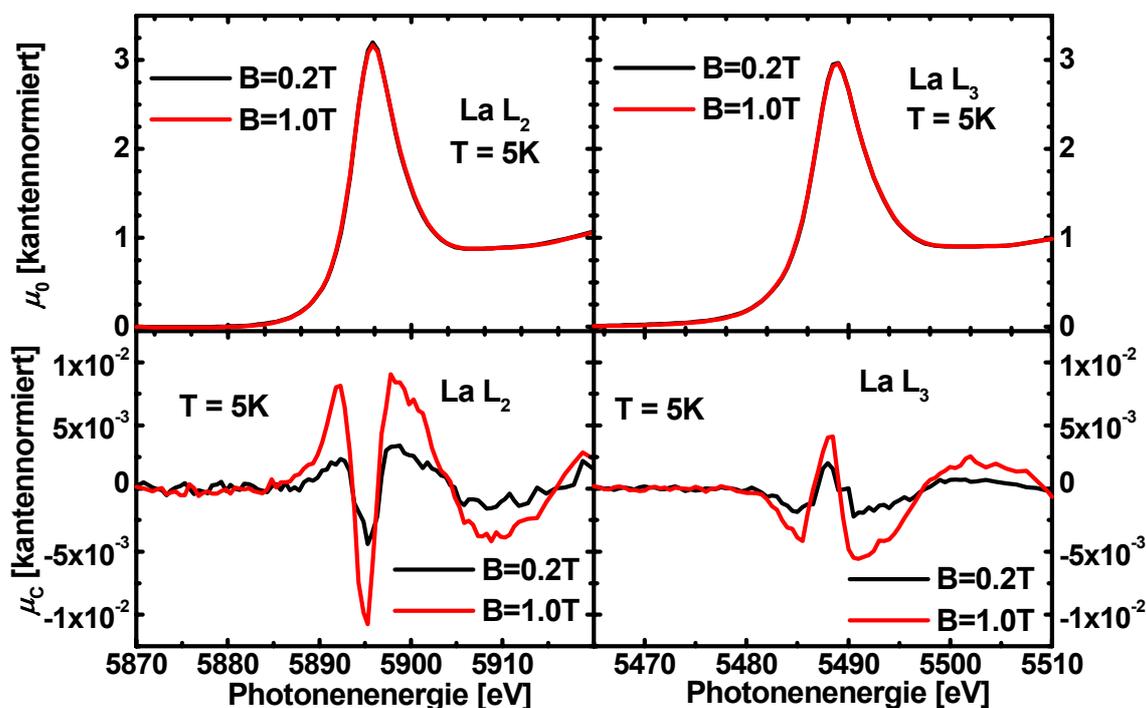


Abbildung 4.26: La  $L_2$  und  $L_3$  Kante von  $\text{La}_{1,2}\text{Nd}_{0,2}\text{Sr}_{1,6}\text{Mn}_2\text{O}_7$  für  $B = 0.2$  und  $1\text{T}$  bei  $T = 5\text{K}$ .  $\mu_0$  und  $\mu_c$  sind auf Kantenhub eins normiert.

Die gleichen kristallographischen Positionen wie Nd nimmt La im Kristall ein. Die sehr hohen weißen Linien (Abbildung 4.26) haben auch hier ihren Ursprung in den nahezu unbesetzten La 5d Zuständen. Diese sind vergleichbar mit denen bei  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ , daher kann auch bei diesem System davon ausgegangen werden, dass Lanthan als dreifach positives Ion vorliegt, wodurch es nur unwesentlich zur Gesamtmagnetisierung beiträgt. Dies bestätigt sich an den mittels Summenregeln berechneten Werten für Bahn- und Spinmoment (Tabelle 4.9). Das Verhältnis von Spin- zu Bahnmoment ändert sich jedoch im Rahmen des Fehlers nicht ( $m_{\text{Spin}}/m_{\text{Orb}} = 11 \pm 2$ ), woran zu erkennen ist, dass die LS-Kopplung in den La 5d-Zuständen bei Erhöhung des Feldes konstant bleibt. Im Vergleich zu Messungen am System  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  [KAP96] ist ein kleiner Anstieg im Bahnmoment beobachtbar, der sich bei hohem Feld weiter verstärkt.

B [T]	$m_{\text{Orb}} [\mu_B]$	$m_{\text{Spin}} [\mu_B]$	$m_{\text{Ges}} [\mu_B]$	$m_{\text{Spin}}/m_{\text{Orb}}$
0.2	0.001	0.012	0.013	12.0
1	0.003	0.033	0.036	11.0

**Tabelle 4.9:** Aus Abbildung 4.26 mit Summenregeln ermittelte Lanthan Spin- und Bahnmomente und deren Verhältnis.

Die Polarisation der La 5d Zustände hat ihren Ursprung in der interatomaren Coulombwechselwirkung mit den Mn 3d und mit den Nd 4f Zuständen. Das Vorzeichen des Austauschintegrals  $A_{ij}$  der Kopplung mit den Mn 3d Zuständen muss positiv sein und das mit den Nd 4f ebenfalls. Dies wird durch folgende Überlegungen ersichtlich. Auf Grund der sehr geringen Nd-Dotierung haben die Mn 3d Zustände den größten Einfluss auf La, was am positiven Vorzeichen des La Spinmoments (Tabelle 4.9) erkennbar ist. Die Kopplung mit den Nd 4f Spinmomenten kann aus folgenden Gründen aber nicht vernachlässigbar sein:

1. Die gesamte Magnetisierung  $m_{\text{Ges}} = m_{\text{Orb}} + m_{\text{Spin}}$  der La 5d Zustände folgt bei einer Erhöhung des externen Feldes von  $B = 0.2\text{T}$  auf  $1\text{T}$  dem Verlauf der Gesamtmagnetisierung  $M_{\text{Tot}}$  (aus Abbildung 4.14):

$$\frac{m_{\text{Ges}}(B = 1.0\text{T})}{m_{\text{Ges}}(B = 0.2\text{T})} = 2.8 \pm 0.3 \approx 2.9 \pm 0.1 = \frac{M_{\text{Tot}}(B = 1.0\text{T})}{M_{\text{Tot}}(B = 0.2\text{T})}$$

2. Für  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  wurde in Sättigung ein La-Gesamtmoment  $m_{\text{Ges}} = 0.049\mu_B$  berechnet (Tabelle 4.2). Hier für  $\text{La}_{1.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ist der Wert bei  $B = 1\text{T}$  um einen Faktor 0.7 kleiner (Tabelle 4.9), womit davon auszugehen ist, dass hier die Lanthanmomente noch nicht in Sättigung sind. Skaliert man  $M_{\text{Tot}}$  für  $B = 1\text{T}$  und  $T = 5\text{K}$  (Abbildung 4.14) mit diesem Faktor  $0.70 \pm 0.05$ , so erhält man einen Wert, der in etwa  $M_{\text{Tot}}$  für  $B = 6.5\text{T}$  und  $T = 5\text{K}$  entspricht:

$$M_{\text{Tot}}(B = 1.0\text{T}, T = 5\text{K})/0.7 = (3.1 \pm 0.3)\mu_B \approx (3.2 \pm 0.1)\mu_B = M_{\text{Tot}}(B = 6.5\text{T}, T = 5\text{K}).$$

Die Polarisation der La 5d Zustände folgt der Gesamtmagnetisierung und nicht dem Verlauf der Mn-Untergittermagnetisierung und damit polarisiert das negative Nd 4f Spinmoment die La 5d Zustände entgegengesetzt zu der Polarisation durch die Mn 3d Spinmomente.

### 4.2.3 Zusammenfassung und Modellbildung

Mit Hilfe von SQUID-Messungen wurde der Verlauf der makroskopischen Gesamtmagnetisierung des polykristallinen Vielschichtsystems  $\text{La}_{1.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$  bestimmt. Daraus konnte ein ferromagnetischer Untergrund auch bei Temperaturen weit oberhalb der eigentlichen Curie-Temperatur extrahiert werden. Dieser hat seinen Ursprung vermutlich in Zwischenlagenwachstum in den Perowskitdoppellagen, die durch zweidimensionale magnetische Korrelationen innerhalb dieser dann Dreifachschichten zu einer lokalen Erhöhung des ferromagnetischen Anteils bei hohen Temperaturen führen können. Der bei tiefen Temperaturen beobachtbare metamagnetische Übergang von der antiferromagnetischen in die ferromagnetische Phase ist erst bei hohen anliegenden Feldern als abgeschlossen zu betrachten.

Die Dotierung mit Neodym am Lanthan/Strontiumplatz im Kristall bewirkt eine erleichterte Rückkehr in die antiferromagnetische Phase nach dem Abschalten des äußeren Magnetfeldes. Da Neodym zwei unterschiedlichen Positionen im Kristall besetzt, einmal in der Doppellage (Position 2b) und doppelt so häufig in der isolierenden Zwischenschicht (Position 4e), kann die jeweilige Ausrichtung der magnetischen Momente der Nd 4f Zustände unterschiedlich sein. Mit Hilfe von XMCD-Messungen konnte geklärt werden, dass innerhalb der Perowskitdoppellage die Neodymspinmomente antiferromagnetisch zum Manganuntergitter koppeln. Dieses Verhalten ist konsistent mit Ergebnissen, die an ähnlichen Manganaten erzielt wurden. So handelt es sich sowohl bei  $\text{Gd}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  [SNY97] als auch bei  $\text{Nd}_{0.7(0.72)}\text{Ba}_{0.3(0.28)}\text{MnO}_3$  [FAU98] [TOU98] um ferrimagnetische Systeme, wobei das magnetische Gadolinium- bzw. Neodymuntergitter antiparallel mit dem Mangangitter ausgerichtet ist.

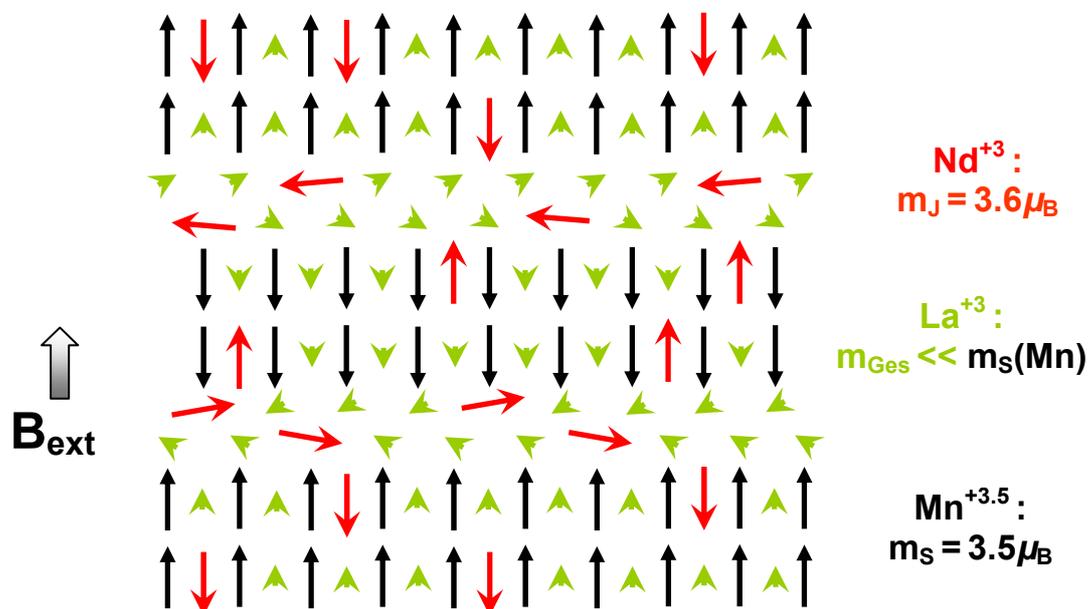


Abbildung 4.27: Antiferromagnetisches Kopplungsmodell des Systems  $\text{La}_{1.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$  bei kleinem äußeren Feld ( $B < 0.1\text{T}$ ) und tiefen Temperaturen ( $T < 10\text{K}$ ). Schwarze Pfeile: Manganspinmomente; Rote Pfeile: Neodymgesamtmomente; Grüne Pfeile: Lanthangesamtmomente (nicht maßstabsgerecht). Zur besseren Übersichtlichkeit wurde Strontium nicht mit eingezeichnet.

In der isolierenden Zwischenschicht nimmt das Nd-Moment eine nicht parallele Stellung bezüglich der Richtung der Manganmomente ein, woraus das insgesamt deutlich verringerte durch XMCD-Messungen zugängliche projizierte Nd-Moment entsteht. Durch diese Schrägstellung kann die Feldenergie in der Gesamtheit erniedrigt werden und die ferromagnetische Kopplung der Doppellagen untereinander wird abgeschwächt. Wenn zusätzlich die ferromagnetische Kopplung der Nd-Momente untereinander in der Zwischenschicht die energetisch Günstigere ist, könnte dies, neben dem oben erwähnten größeren Doppellagenabstand im Vergleich zu Nd-undotiertes  $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$ , ein weiterer Grund für den bevorzugten Antiferromagnetismus der Doppellagen untereinander nach Abschalten des äußeren Feldes sein. In Abbildung 4.27 wird dieses Modell für sehr kleines äußeres Feld grafisch veranschaulicht. Leider ist es mit den vorliegenden Messungen nicht möglich, die kristallographischen Positionen des Neodyms und deren jeweiligen Anteile an der gesamten Neodymmagnetisierung zu trennen.

Da selbst bei einem äußeren Feld von  $B = 1\text{T}$  die antiferromagnetische Kopplung der Doppellagen untereinander bei Temperaturen von  $T \approx 30\text{K}$  bevorzugt wird und zusätzlich die Mangan 3d Zustände stark mit den Sauerstoff 2p Orbitalen hybridisieren, ist durch die XMCD-Methodik nur ein verhältnismäßig kleines Spinmoment von  $m_{\text{Spin}} = 0.7\mu_{\text{B}}$  ermittelbar, verglichen mit dem theoretisch zu erwartenden Mn-Moment von  $3.5\mu_{\text{B}}$ . Das Mn-Bahnmoment ist von nahezu verschwindender Größe, da bei einer kubischen Kristallfeldumgebung sich jeweils die Anteile  $-m_{\text{Orb}}$  und  $+m_{\text{Orb}}$  miteinander koppeln und so gegenseitig aufheben.

Durch Vergleich des Verlaufs der Gesamtmagnetisierung mit den ermittelten Werten der Lanthanmagnetisierung konnte gezeigt werden, dass die Lanthan 5d Zustände durch die Coulombwechselwirkung mit den Nachbarionen Mangan und Neodym polarisiert werden und beide Austauschintegrale positives Vorzeichen besitzen. Damit stellt La eine mikroskopische Sonde für den Verlauf der makroskopischen Gesamtmagnetisierung dar.

Strontium nimmt die gleichen kristallographischen Positionen im System ein wie Lanthan und Neodym. Da Strontium sehr leicht seine beiden äußeren 5s Elektronen abgibt, liegt es als  $\text{Sr}^{+2}$ -Ion in einer dem Krypton ähnelnden Edelgas-Konfiguration vor und wird, vergleichbar dem Lanthan, durch die Polarisation seiner im Kristall nahezu leeren 4f und 5d Zustände daher nur einen unerheblichen Teil zur Gesamtmagnetisierung beitragen.

### 4.3 Das System $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{2-x}\text{Ru}_x\text{O}_7$

Auch bei diesem System handelt es sich um polykristallines Pulver, das von K. Dörr am IFW Dresden hergestellt wurde. Die Proben wurden jeweils in einer Festkörperreaktion in mehreren Sinter- und Mahlprozessen aus entsprechend stöchiometrisch gemischten Mengen der Ausgangsmaterialien  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{RuO}_2$  und  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  synthetisiert und dann jeweils nach den darauf folgenden Heizzyklen von 24, 40 und 80 Stunden an Luft bei  $1350^\circ\text{C}$  wiederholt gemahlen. Die Proben zeigen nach Rietveld verfeinerten Röntgendiffraktometrie-Untersuchungen jeweils einphasiges Verhalten ohne Verunreinigungen [KRA01] und stellen somit, wie im vorherigen Kapitel diskutiert, natürliche Multilagensysteme vom Typ  $n=2$  dar. Allerdings wurde hier nicht Lanthan durch ein divalentes Erdalkalimetallion ersetzt, sondern Ruthenium am Mangan-Gitterplatz.

Manoharan et al. [MAN98] haben gezeigt, dass Ruthenium im System  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$  Mischvalenzen ausbildet und bis zu einem Dotierungsgrad von 30% keine Änderung der Kristallsymmetrie auftritt. Auch verändert sich der Toleranzfaktor  $t$  (Gl. 1.19) im Vergleich zu nicht Ru dotierten Systemen nicht drastisch, was von enormer Bedeutung für eine Ru-O-Mn Wechselwirkung ist [SAH00]. So ist für  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$   $t=0.8958$ , welcher sich für  $x=0.05$  bei  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{1.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_7$  nur unwesentlich auf 0.8950 verringert und für die hier höchste Ru-Dotierung von  $x=0.5$  bei  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{1.5}\text{Ru}_{0.5}\text{O}_7$  0.8871 beträgt, was einer Abnahme von weniger als 1% entspricht.

Die Curie-Temperatur kann bei Veränderungen des Elektronenaustauschintegrals reduziert werden [HWA95] [MAI96] [JU97]. Eine Dotierung mit Fe, Co, Ni oder Ti am Mn Gitterplatz führt dazu, dass zwischen  $\text{Mn}^{+3}\text{-O-Mn}^{+4}$  die Reichweite des Doppelaustausches erheblich eingeschränkt wird und wobei selbst kleine Dotierungsgrade die magnetische Ordnung zerstören können [RUB97] [SUG98] [SUN98]. So fällt z.B. bei einer 10% 3d-Metall-Dotierung  $T_C$  um mehr als 130 Kelvin [MAI97] [GUT98].

Ziel dieser Untersuchungen war, zu klären, in welchen Zuständen die Mn- und Ru-Ionen jeweils vorliegen und inwieweit magnetische Ordnung am Ru-Untergitter vorhanden ist.

#### 4.3.1 Magnetisierungsmessungen

Mit ansteigendem Dotierungsgrad ist eine leichte Erhöhung der Curie Temperatur von  $T_C=122\text{K}$  für  $x=0.05$  auf  $128\text{K}$  für  $x=0.1$  verbunden. Für  $x=0.5$  zeigt  $T_C$  jedoch einen starken Anstieg auf  $156\text{K}$ . Die jeweilige Gesamtmagnetisierung der Proben fällt aber gleichzeitig erheblich ab (Abbildung 4.28). Dieser Anstieg der Curie-Temperatur und die Erniedrigung der Gesamtmagnetisierung stehen im Gegensatz zum beobachteten Verhalten bei  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ . Hier fällt mit zunehmendem Ruthenium-Dotierungsgrad von  $x=0.05$  auf  $x=0.15$   $T_C$  von  $355\text{K}$  auf  $325\text{K}$  ab [KRI99], wobei dort die Gesamtmagnetisierung gleichzeitig annähernd konstant bleibt. Ähnliches Verhalten zeigen auch Messungen von Sahu et al. [SAH00] an  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  und  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_3$ . Auch hier nimmt zwar die Sättigungsmagnetisierung stark ab, gleichzeitig sinkt aber die Curie-Temperatur von  $375\text{K}$  auf  $355\text{K}$ .

Wie bei  $\text{La}_{1.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ist auch weit oberhalb der eigentlichen Curie-Temperatur bei allen drei Dotierungsgraden ein nicht verschwindendes ferromagnetisches Moment erkennbar, dessen Einfluss auf die Sättigungsmagnetisierung bei tiefen Temperaturen aber vernachlässigbar klein sein sollte. Die maximale Sättigungsmagnetisierung pro halber stöchiometrischer Formeleinheit (Abbildung 4.28 rechts:  $B=6.5\text{T}$ ,  $T=20\text{K}$ ) ändert sich bei ansteigender Ru-Konzentration von  $3.39\mu_B$  auf  $1.25\mu_B$ . Auffallend für die  $x=0.5$  dotierte Probe ist das sehr ausgeprägte „Spin-Freezing“ Verhalten unterhalb  $T=35\text{K}$ , das für die beiden anderen Proben fast keine Rolle spielt, erkennbar auch in den stark unterschiedlichen Hystereseschleifen der  $M(B)$ -Messungen (Abbildung 4.28 rechts, kleines Bild).

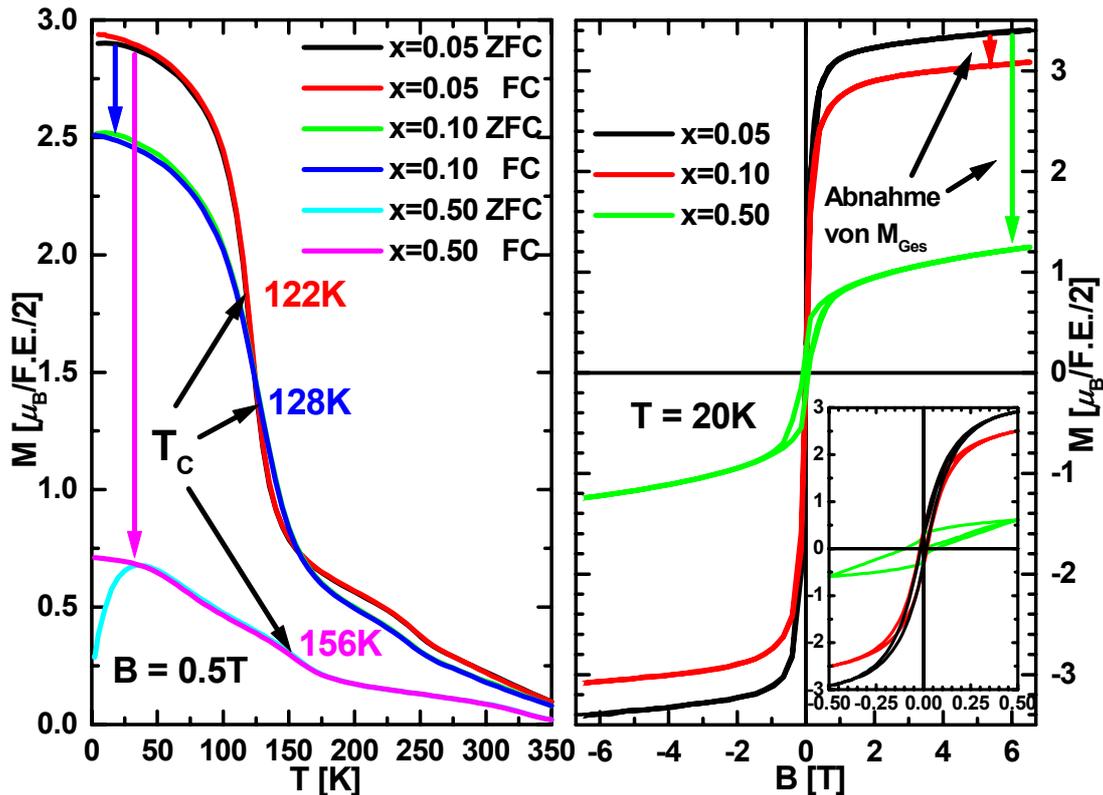


Abbildung 4.28: Magnetisierungsmessungen von  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{2-x}\text{Ru}_x\text{O}_7$  Pulver für drei unterschiedliche Ru-Dotierungen ( $x=0.05, 0.1, 0.05$ ). Links: Magnetisierung ( $M$ ) über Temperatur ( $T$ ) bei einem Magnetfeld von  $B=0.5\text{T}$  jeweils nullfeldgekühlt (ZFC) und feldgekühlt (FC). Rechts:  $M$  über  $B$  für  $T=20\text{K}$ .

Hauptträger der magnetischen Momente in diesen Verbindungen ist hier wiederum das Mangan. Jedoch wird mit zunehmendem Dotierungsgrad Ruthenium einen immer stärkeren magnetischen Beitrag übernehmen, was schon direkt in den Magnetisierungskurven erkennbar ist. Bei diesem System  $\text{La}_{1.2}^{+3}\text{Sr}_{1.8}^{+2}(\text{Mn}_{2-x}\text{Ru}_x)^{+3.4}\text{O}_7^{-2}$  ist es hier nicht einfach möglich, aus der stöchiometrischen Formel direkt auf die mittlere Valenz eines Mn-Ions zu schließen. Ebenso wie Mn kann Ru in chemischen Verbindungen in verschiedenen Oxidationsstufen vorkommen, im Allgemeinen jedoch meistens als  $\text{Ru}^{+3}$  und  $\text{Ru}^{+4}$  [WEB03]. Mn und Ru zusammen müssen jedoch um Ladungsneutralität zu gewährleisten eine gemittelte Valenz von  $+3.4$  besitzen. Zusätzlich könnten sich aber mit ansteigendem Dotierungsgrad die einzelnen Valenzen ebenfalls ändern.

Die einfachste Annahme ist eine gleiche Valenz von Ru und Mn von +3.4. Mangan liegt dadurch im Mittel in einem  $3d^{3.6}$  Zustand vor. Im Grundzustand besitzt Ruthenium in der Gasphase eine  $[\text{Kr}]4d^7 5s^1$  Konfiguration. Bei einer Valenz von +3.4 werden im Mittel neben dem 5s Elektron weitere 2.4 Elektronen aus der 4d Schale abgegeben. Somit befinden sich im Mittel 4.6 Elektronen in der Ru 4d Schale. Sind sowohl bei Mangan als auch bei Ruthenium die d-Elektronen in einem „High-Spin“ Zustand, so trägt Mn ein Spinnmoment von  $3.6\mu_B$  und Ru  $4.6\mu_B$ . Die Annahme eines Manganmomentes von  $3.6\mu_B$  ist mit der Sättigungsmagnetisierung der schwach dotierten Probe ( $x=0.05$  in Abbildung 4.28) von  $3.39\mu_B$  nahezu konsistent. Zur weiteren Klärung wurden deshalb die im Folgenden beschriebenen elementselektiven XMCD-Untersuchungen durchgeführt

## 4.3.2 XMCD-Messungen

### 4.3.2.1 Mangan

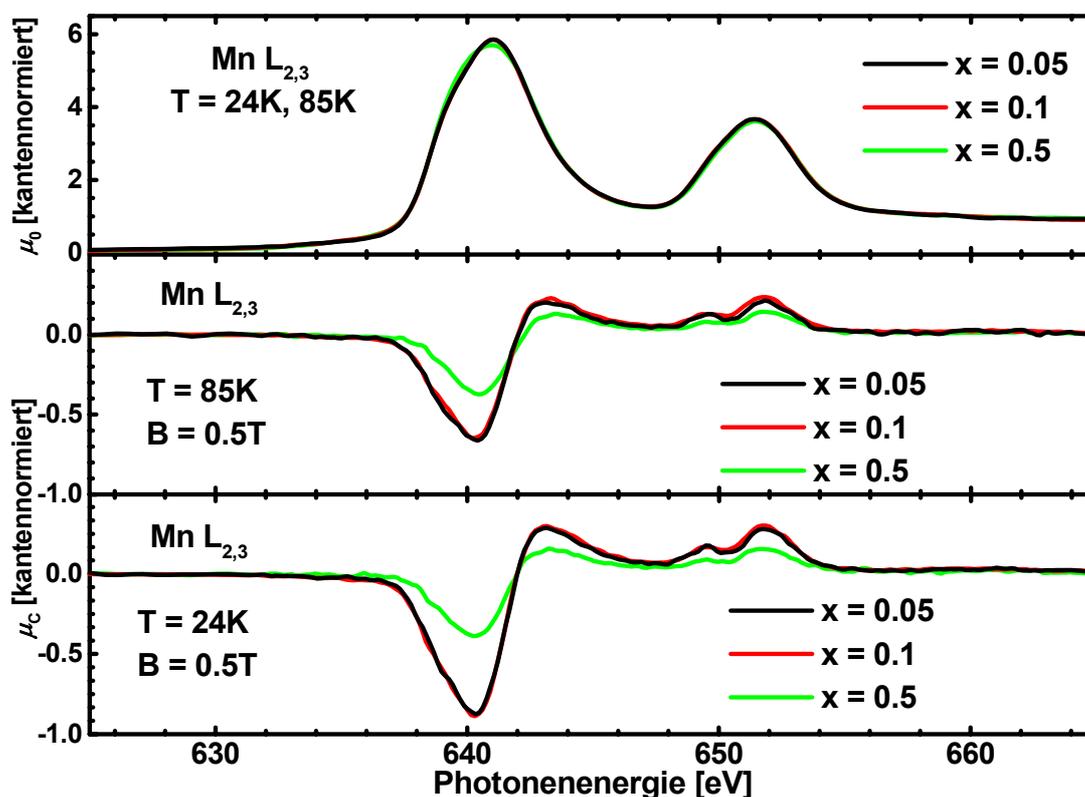


Abbildung 4.29: XMCD-Messungen an der Mn L<sub>2</sub> und L<sub>3</sub> Kante für B=0.5T bei T=24K und 85K des Systems  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{2-x}\text{Ru}_x\text{O}_7$  für  $x=0.05, 0.1$  und  $0.5$ . Die Koeffizienten  $\mu_0$  und  $\mu_C$  sind jeweils kantennormiert.

Aus dem nahezu identischen Verlauf aller spingemittelten Absorptionsspektren ist klar ersichtlich, dass die chemische Umgebung des Mangans bei allen Dotierungsgraden nicht signifikant verändert ist (Abbildung 4.29). Dies legt nahe, dass die gleichen Mangan-Valenzen in allen drei Dotierungen vorliegen. Auch der Vergleich mit den Mn L<sub>2,3</sub> Kanten des Systems  $\text{La}_{1.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$  in Abbildung 4.18 ergibt einen nahezu gleichartigen Verlauf. Dort wur-

de die Mangan-Valenz zu +3.5 bestimmt, was hier die Annahme einer Valenz von +3.4 bekräftigt.

Anders verhält es sich jedoch mit den gemessenen XMCD-Signalen. Für die schwachen Dotierungsgrade ( $x=0.05$  und  $0.1$ ) ist der Verlauf des spinabhängigen Absorptionskoeffizienten  $\mu_C$  fast identisch und damit unterscheidet sich auch das berechnete mittlere Spinmomente des Mangans (Tabelle 4.10) nicht erheblich. Erst bei hoher Dotierung ( $x=0.5$ ) ist eine starke Verringerung des XMCD-Signals und berechneten Spinmoments beobachtbar. Wie später gezeigt wird, ist diese Abnahme *nicht* auf ein tatsächliches kleineres Mn-Spinmoment bei  $x=0.5$  zurückzuführen, sondern auf einen größeren Winkel  $\varphi_{0.5}$ , den das Spinmoment zur äußeren Feldrichtung annimmt.<sup>34</sup> Auf Grund von Hybridisierungseffekten (siehe Kapitel 4.2.2.1) und dem geringen anliegenden Feld von  $B=0.5T$  ist das gemessene Mn-Spinmoment bei jedem Dotierungsgrad (Tabelle 4.10) viel kleiner als das unter Kapitel 4.3.1 theoretisch zu  $3.6\mu_B$  berechnete und signifikant kleiner als die durch SQUID-Messungen bestimmten Gesamtmomente. Für alle Dotierungen sind die orbitalen Mn-Momente nahezu Null und im Rahmen des Fehlers als gleich zu betrachten. Es liegt damit bei jeder gemessenen Temperatur eine Kristallfeldumgebung mit kubischer Symmetrie am Mangangitterplatz vor (vgl. Kapitel 4.1.2).

Ru-Dotierung	T [K]	$m_{\text{Orb}} [\mu_B]$	Summenregel $m_{\text{Spin}} [\mu_B]$	Momentenanalyse $m_{\text{Spin}} [\mu_B]$
0.05	24	0.043	0.671	0.711
0.10	24	0.030	0.712	0.761
0.50	24	-0.019	0.345	0.372
0.05	85	0.034	0.488	0.523
0.10	85	0.004	0.524	0.571
0.50	85	-0.001	0.290	0.329

**Tabelle 4.10:** Mit Hilfe von Summenregeln und Momentenanalyse aus Abbildung 4.29 bestimmte magnetische Momente des Mangans.

Um den Winkel  $\varphi_{0.5}$  zu berechnen, den die Spinmomente der Manganionen im Mittel im stark dotierten System zum äußeren Feld einnehmen, sind zwei Grundannahmen zu treffen:

1. Es herrschen bei allen drei unterschiedlich dotierten Systemen annähernd gleichartige Hybridisierungseffekte vor, die damit das durch XMCD-Messungen zugängliche Spinmoment pro Mn-Atom um einen nahezu gleichen Reduktionsfaktor erniedrigen, wobei dieser Faktor, wie auch schon in Kapitel 4.2.2.1 gezeigt, im Wertebereich von 3 bis 4 liegen muss.
2. Für schwache Dotierungen ( $x=0.05$  und  $0.1$ ) sind die jeweiligen Mn-Spinmomente bei hinreichend tiefen Temperaturen ( $T \approx 24K$ ) annähernd parallel zum äußeren Feld ausgerichtet und damit liegen die mittleren Winkel  $\varphi_{0.05}$  bzw.  $\varphi_{0.1}$  näherungsweise bei Null Grad, d.h. diese Werte der Spinmomente dienen im Folgenden als Normierung.

<sup>34</sup> Der XMCD-Methodik sind nach Gl. 1.30 nur projizierte Momente pro Atom zugänglich.

Damit lässt sich für das stark dotierte System bei  $T \approx 24\text{K}$  der Winkel zu  $\varphi_{0.5} \approx 58^\circ$  berechnen. Da XMCD-Daten auf ZFC-Messungen bezogen werden müssen, erklärt sich mit dem starken Abfall der Gesamtmagnetisierung der ZFC-Messung für  $x = 0.5$  (Abbildung 4.28 links hellblaue Kurve) auch dieser relativ große Winkelwert. Weiterhin lassen sich mit obigen Annahmen die jeweiligen Winkel für die drei Systeme bei  $T = 85\text{K}$  zu  $\varphi_{0.05} \approx 42^\circ$ ,  $\varphi_{0.1} \approx 41^\circ$  und  $\varphi_{0.5} \approx 62^\circ$  berechnen.

Um sicher zu gehen, dass alle gemessenen Effekte an den Mn  $L_{2,3}$  Kanten nicht auf Oberflächeneffekte zurückzuführen sind, die bei höherer Oberflächenempfindlichkeit des TEY-Signals zu Tage treten könnten, wurden im harten Röntgenbereich XMCD-Messungen der verschiedenen Proben in Transmission an der Mn K Kante durchgeführt. In Abbildung 4.30 ist deutlich zu erkennen, dass die spingemittelten Absorptionskoeffizienten  $\mu_0$  für alle drei Dotierungen fast identisch sind. Da dies auch für die Vorkantenstruktur bei  $E \approx 6536\text{eV}$  gilt, deren Ursache im „Dipol-verbotenen“ Übergang  $1s \rightarrow 3d$  begründet liegt (Kapitel 4.1.2.1), muss bei allen drei Systeme annähernd dieselbe mittlere Mn  $3d$  Besetzung vorliegen [BEL80], wodurch obige Annahme einer gleichen Valenz von  $+3.4$  eine weitere Bestätigung erhält. Auch der Verlauf der XMCD-Spektren ist prinzipiell gleich, zeigt jedoch besonders in der ersten Struktur bei  $E \approx 6550\text{eV}$  deutlich unterschiedliche Ausprägungen in der Höhe. Bei  $E \approx 6592\text{eV}$  sind auch hier die Mehrfachelektronenanregungen zu erkennen.

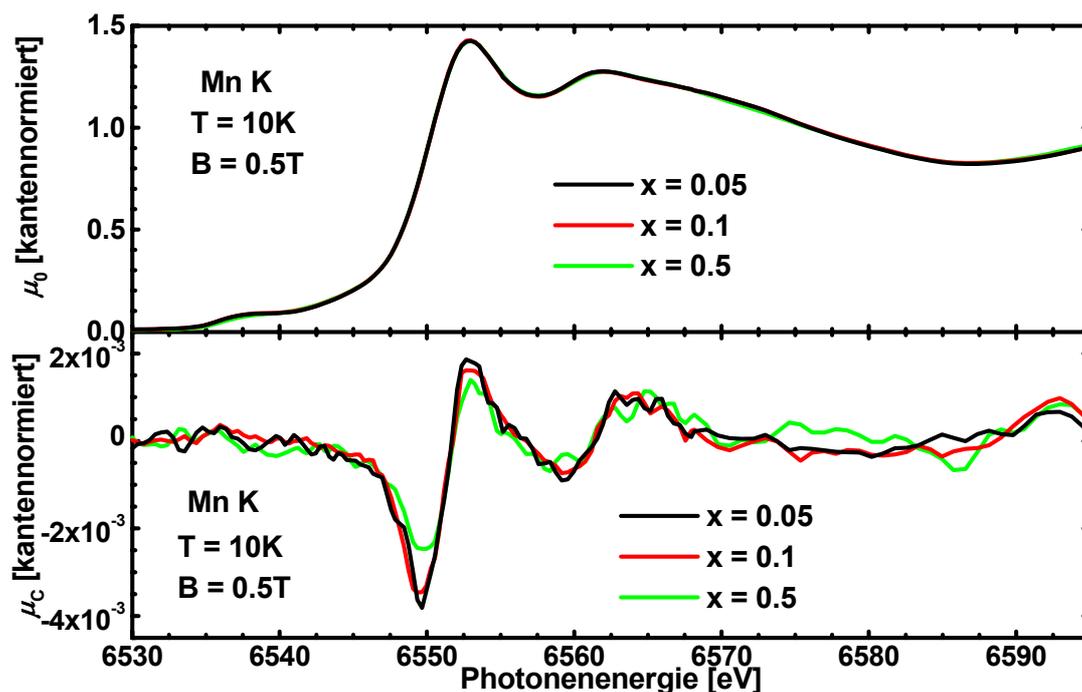


Abbildung 4.30: XMCD-Messungen an der Mn K Kante mit  $B = 0.5\text{T}$  bei  $T = 10\text{K}$  des Systems  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{2-x}\text{Ru}_x\text{O}_7$  für  $x = 0.05, 0.1$  und  $0.5$ . Die Koeffizienten  $\mu_0$  und  $\mu_C$  sind jeweils kantennormiert.

Auf Grund der geringen Größe des XMCD-Signals an der Mn K Kante und der damit verbundenen Untergrund-, Vor- und Nachkanteneffekte wurde auch hier mit Hilfe des unter Kapitel 4.1.2.1 ausgearbeiteten Simulations-Modells der jeweilige Absorptionskoeffizient  $\mu_C$  simuliert, um die verschiedenen dotierten Proben besser vergleichen zu können und wiederum die Gültigkeit dieses Modells zu testen. Abbildung 4.31 zeigt die simulierten Koeffizienten zusammen mit dem damit berechneten integralen Verlauf. Trotz des deutlichen Unterschieds

für die starke Dotierung in der Nähe der Kante zwischen  $E \approx 6544\text{eV}$  und  $6564\text{eV}$  ist der integrale Wert für alle drei Proben nach der Kante ab  $E \approx 6570\text{eV}$  identisch und nähert sich der Null. Die Ausprägung der kubischen Kristallfeldumgebung des Mangans muss daher bei allen Proben ähnlich sein. Des Weiteren ist die Abnahme des XMCD-Signals und des integralen Wertes bei  $E \approx 6550\text{eV}$  vergleichbar mit der an den Mangan  $L_{2,3}$  Kanten beobachteten. Damit zeigt das Simulations-Modell auch hier seine Gültig- und Anwendbarkeit.

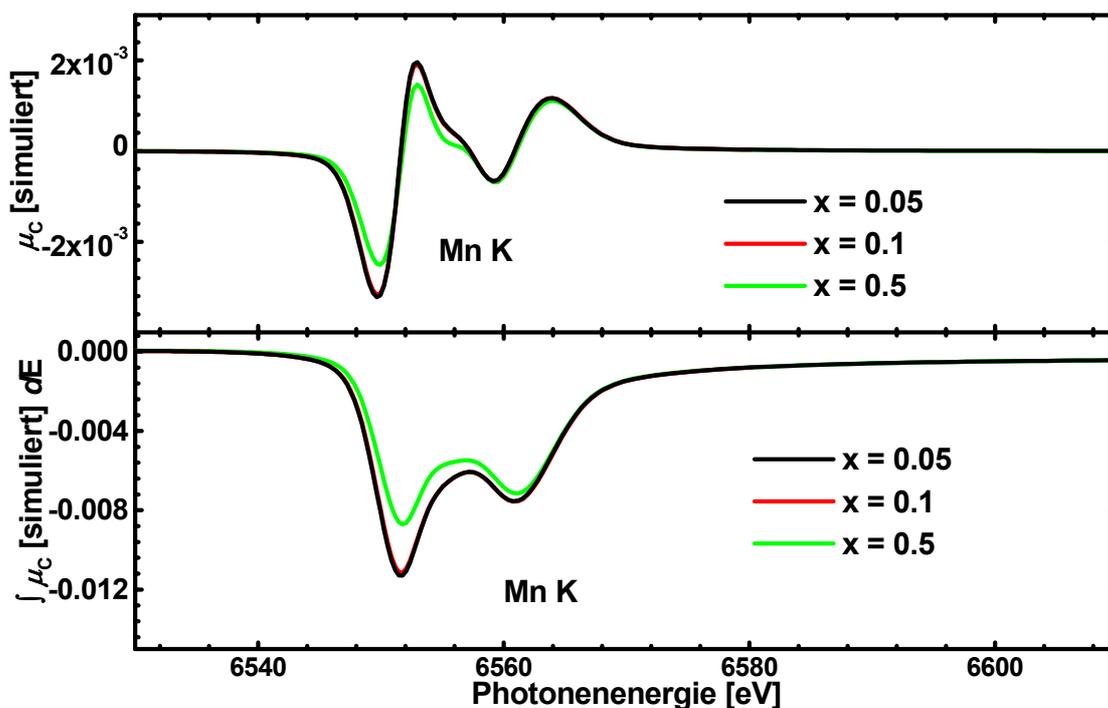


Abbildung 4.31: Oben: Simulierte XMCD-Spektren der Mn K Kante. Unten: Integral der Simulationen.

### 4.3.2.2 Lanthan

Durch die nahezu leere Lanthan 5d-Schale muss sich für alle drei Dotierungen ein nahezu identischer Verlauf der spingemittelten Absorptionskoeffizienten  $\mu_0$  ergeben, unter der Voraussetzung gleicher Bandstruktur der freien d-artigen Zustände am Lanthan oberhalb der Fermikante. In Abbildung 4.32 ist zu erkennen, dass diese Annahme zumindest für die beiden schwach dotierten Systeme sehr gut erfüllt ist. Der sehr kleine Unterschied in der Höhe der weißen Linien für die stark dotierte Probe an der  $L_2$  Kante bei  $E \approx 5896\text{eV}$  und an der  $L_3$  Kante bei  $E \approx 5489\text{eV}$  liegt im 3% Bereich, womit der drastische Abfall der Höhe des XMCD-Signals für  $x=0.5$  nicht erklärt werden kann. Wie an den Absorptionskanten des Mangans, zeigt sich auch hier am Lanthan eine annähernd gleiche Struktur und Höhe des Verlaufs des spinabhängigen Absorptionskoeffizienten  $\mu_C$  für ein Rutheniumdotierungsgrad von  $x=0.05$  und  $0.1$ .

Die Ursache der magnetischen Polarisation der La 5d-Zustände liegt auch hier in der interatomaren Coulombwechselwirkung mit den magnetisch aktiven Mn 3d Zuständen begründet. Zusätzlich spielen aber die Ru 4d Zustände mit zunehmenden Dotierungsgrad eine immer größere Rolle. In Tabelle 4.11 sind die nach Summenregeln berechneten jeweiligen Bahn-

und Spinmomente des Lanthans aufgeführt. Alle Werte haben positives Vorzeichen, folgen daher der Richtung der Gesamtmagnetisierung. Für  $x=0.05$  und  $0.1$  sind die ermittelten Werte für Spin- und Bahnmoment im Rahmen des Fehlers (mind. 10%) annähernd gleich. Für eine Rutheniumdotierung von  $x=0.5$  lässt sich jedoch im Vergleich zu  $x=0.05$  eine drastische Abnahme der Gesamtmagnetisierung ( $m_{\text{Gesamt}} = m_{\text{Orb}} + m_{\text{Spin}}$ ) von einem Faktor 0.48 ermitteln. Auch bleibt das Verhältnis von Spin- zu Bahnmoment  $m_{\text{Spin}}/m_{\text{Orb}} = 14 \pm 2$  bei allen Dotierungen annähernd gleich. Im Kristall muss daher in nächster Lanthanumgebung für  $x=0.5$  ein insgesamt höchstens halb so großes magnetisches Moment vorhanden sein, wie für den schwach dotierten Fall bei  $x=0.05$ .

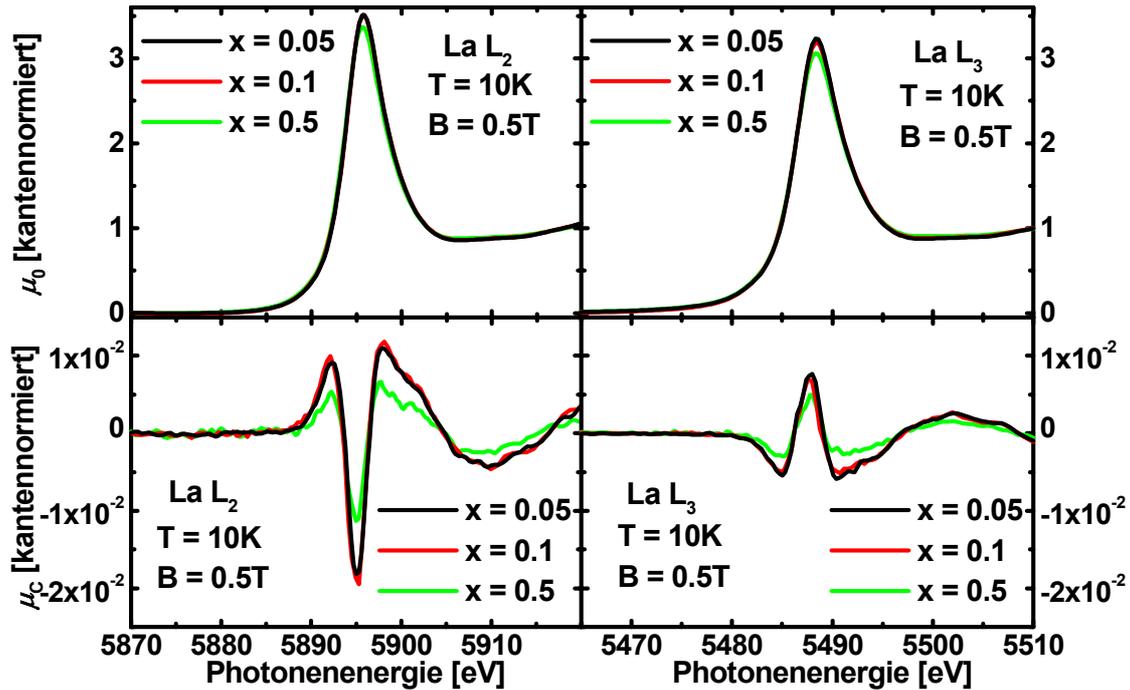


Abbildung 4.32: XMCD-Messungen an den La  $L_2$  und  $L_3$  Kanten mit  $B=0.5\text{T}$  bei  $T=10\text{K}$  des Systems  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{2-x}\text{Ru}_x\text{O}_7$  für  $x=0.05, 0.1$  und  $0.5$ . Die Koeffizienten  $\mu_0$  und  $\mu_c$  sind jeweils kantennormiert.

Ru-Dotierung	$m_{\text{Orb}} [\mu_B]$	$m_{\text{Spin}} [\mu_B]$	$m_{\text{Gesamt}} [\mu_B]$	$m_{\text{Spin}}/m_{\text{Orb}}$
0.05	0.002	0.028	0.030	14.0
0.1	0.002	0.029	0.031	14.5
0.5	<0.001	0.014	0.014	>14.0

Tabelle 4.11: Mit Hilfe von Summenregeln aus Abbildung 4.32 bestimmte magnetische Momente des Lanthans.

Zur weiteren Klärung der magnetischen Nahordnung des Lanthans im Kristallgitter wurden MEXAFS-Untersuchungen an den La  $L_{2,3}$  Kanten für jeweils schwache und starke Dotierung durchgeführt (Abbildung 4.34). Aus der Reduktion der Amplitude von  $\chi_c(k)$  der stark dotierten Probe an beiden Kanten im Vergleich zur schwach dotierten lässt sich in erster Näherung auf eine geringere magnetische Ordnung der Umgebung schließen. Aus dem annähernd gleichen Verlauf von  $\chi_0(k)$  für beide Proben ist die gleiche Kristallstruktur zu erkennen. Ein direkter Vergleich mit MEXAFS-Messungen am Lanthan des Systems  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$

(Abbildung 4.10) ist leider nicht möglich, da hier in der Ruddlesden-Popper Phase das Lanthan zwei unterschiedliche Plätze im Kristall, 2b und 4e, im Verhältnis 1/2 besetzt. Durch Absorptionsmessungen an den Lanthankanten können aber die unterschiedlichen Kristallgitterplätze nicht voneinander unterschieden werden und sie stellen daher Superpositionen von gleichzeitigen Messungen am Lanthan auf beiden Plätze dar.

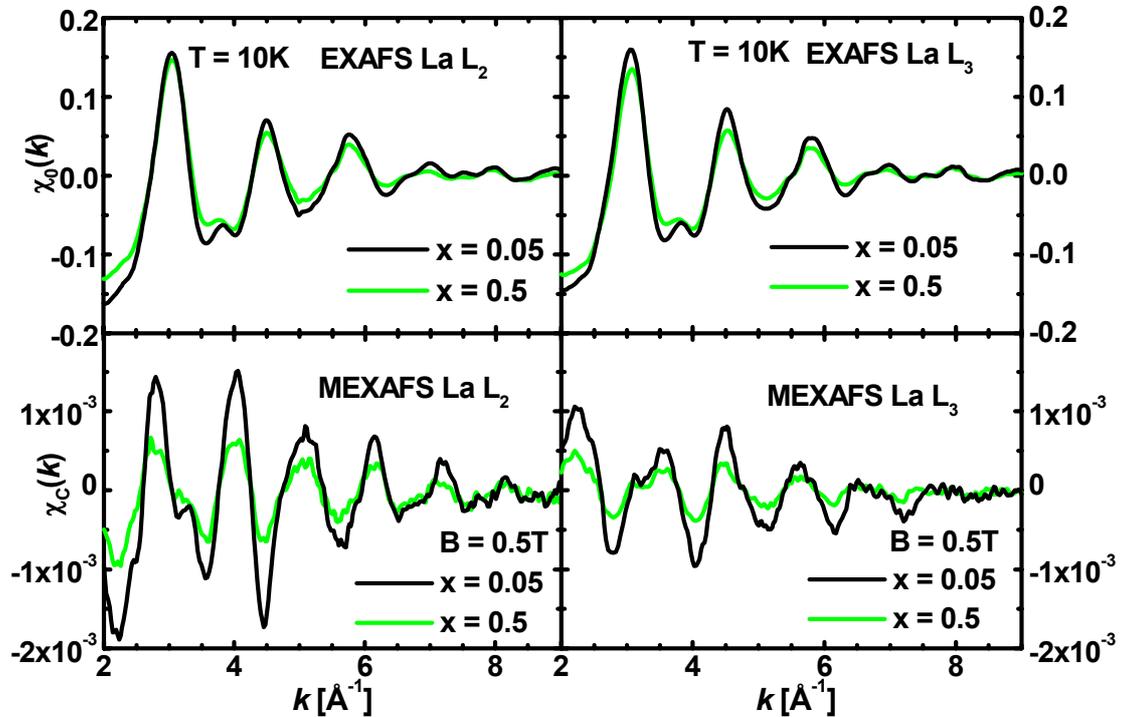


Abbildung 4.33: EXAFS- und MEXAFS-Spektrum ( $\chi_0$  und  $\chi_c$ ) an der Lanthan  $L_2$  und  $L_3$  Kante . Aufgenommen bei einer Temperatur von  $T = 10\text{K}$  und einem Feld von  $B = 0.5\text{T}$ .

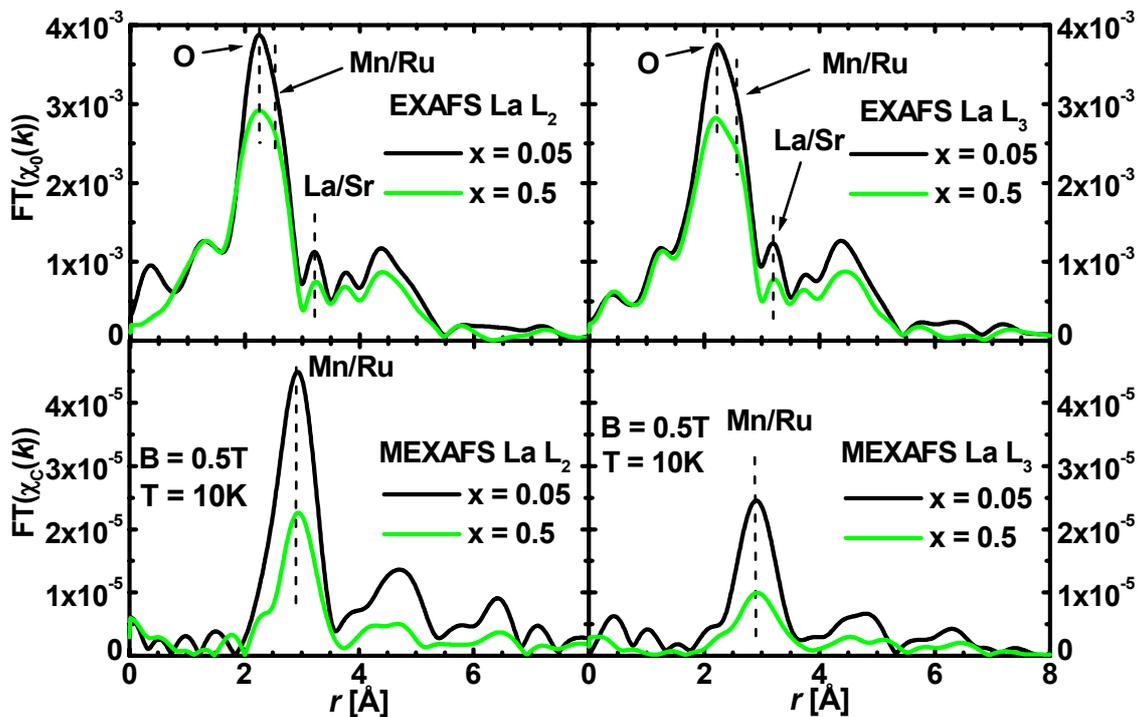


Abbildung 4.34: Fourier-Transformation von  $\chi_0$  und  $\chi_c$  aus Abbildung 4.33.

Zusätzlich ist das System weiterhin mit Sr am Lanthangitterplatz und mit Ru am Mn-Platz dotiert, was die Anzahl freier zu bestimmender Parameter stark ansteigen lässt. Es wurde daher hier darauf verzichtet, Simulationen durchzuführen. Eine qualitative Betrachtung liefert eine Reduktion der Amplitude des fourier-transformierten EXAFS-Spektrums (Abbildung 4.34) der stark dotierten Probe im gesamten relevanten Bereich ( $0.5\text{\AA} < r < 5.5\text{\AA}$ ) um einen Faktor 0.8 an beiden Kanten. Der prinzipielle Verlauf aller FTs der beiden untersuchten Proben ändert sich nicht, was in den annähernd identischen Kristallparametern begründet liegt. Es sind deutlich die Erhöhungen der Amplituden beobachtbar, die durch O- und benachbarte La- und Sr-Ionen verursacht sind. Die Rückstreuung durch Mn und Ru lässt sich nur in einer Schulter im nichtmagnetischen Spektrum erkennen. Im Gegensatz dazu steht die FT der MEXAFS-Funktion  $\chi_c(k)$ . Der bestimmende Beitrag stammt von den magnetisch aktiven Mn- und Ru-Ionen. Eine Erhöhung der Rutheniumdotierung lässt das magnetische Moment in der Nachbarschaft des Lanthan sehr deutlich um einen Faktor 0.4 abnehmen. Berücksichtigt man die verringerte nichtmagnetische Rückstreuamplitude, so kommt man insgesamt auf einen skalierten Reduktionsfaktor für die  $x = 0.5$  dotierte Probe von  $0.4 / 0.8 = 0.5$ .

Unabhängig davon erkennt man in der FT der MEXAFS-Spektren, dass der Abfall der Amplituden zu sehr großen Abständen zum Absorberatom hin ( $r > 5\text{\AA}$ ) im Vergleich zum Abfall in den FT der EXAFS-Spektren geringer ist. Ähnliches wurde auch schon an anderen Systemen beobachtet [KNÜ95] [SCH96] [AHL98]. Das MEXAFS-Modell besagt, dass bei günstigen Pfadgeometrien Mehrfachstreupfade existieren können, die erhöhte spinabhängigen Streuamplituden besitzen, die sich in der FT im  $r$ -Raum als Erhöhung der Amplitude bemerkbar machen. Die Reichweite der MEXAFS ist größer als die der EXAFS, da die Verstärkung der spinabhängigen Streuamplitude die Abschwächung der Wellenamplitude durch die Dämpfungsterme (Gl. 1.53) teilweise kompensieren kann. Für eine genauere Erklärung sei auf [KNÜ95] verwiesen.

### 4.3.2.3 Ruthenium

Für XMCD-Messungen an den relevanten Ruthenium-Absorptionskanten treten mehrere prinzipielle Schwierigkeiten auf. Zum einen sind die energetischen Lagen der Kanten sehr ungünstig, zum anderen liegt, besonders für den schwach dotierten Fall, sehr wenig Ruthenium in diesen Systemen vor.<sup>35</sup>

In Abbildung 4.35 ist der Verlauf des spingemittelten Absorptionskoeffizienten  $\mu_0$  für alle drei Dotierungsgrade aufgezeigt. Ein prinzipieller Unterschied ist nicht zu erkennen, was auch hier auf eine weitestgehend gleiche Chemie in der unmittelbaren Ru-Nachbarschaft hindeutet. Die sehr kleine Vorkantenstruktur bei  $E \approx 22105\text{eV}$  ist hier auf „Dipol-verbotene“  $1s \rightarrow 4d$  Übergänge zurückzuführen. Mit der gleichen Begründung wie an der Mn K Kante kann damit auf gleiche Valenzen des Ru für jeden Dotierungsgrad geschlossen werden. Für die beiden

<sup>35</sup> Die magnetisch interessanten Ru  $L_{2,3}$  Kanten, die den Übergang  $2p_{1/2} \rightarrow 4d$  und  $2p_{3/2} \rightarrow 4d$  darstellen, liegen bei  $E = 2967\text{eV}$  und  $2838\text{eV}$ , was für Messungen im harten Röntgenbereich in Transmission am Hasylab Strahlplatz A1 zu niedrig und für Messungen im weichen Röntgenbereich zu hoch ist. Die energetische Position der Ru K Kante (Übergang  $1s \rightarrow 4p$ ) fällt gerade noch in den zugänglichen Bereich des A1, wobei das messbare Absorptionssignal zusätzlich zu dem geringen Ru-Dotierungsgrad durch den sehr kleinen Absorptionskoeffizienten  $\mu_0(E)$  bei dieser Energie weiter verringert ist und zu sehr großen Probendicken führt. Dadurch erhöht sich aber auch zwangsläufig der Untergrund und damit das Gesamtrauschen im XMCD-Signal.

Systeme mit  $x=0.05$  und  $0.1$  (nicht gezeigt) liegt die mittlere Rauschamplitude von  $\mu_C$  um einen Faktor 10 höher, als die der stark dotierten Probe. Dadurch kann keine gesicherte Aussage bezüglich eines XMCD-Signals an der Ru K Kante für diese beiden Dotierungsgrade getroffen werden. Nur für die stark dotierte Probe ist es (zumindest im Ansatz) möglich, aus dem Verlauf von  $\mu_C$  Rückschlüsse auf ein XMCD-Signal an der Ru K Kante zu treffen (Abbildung 4.35 unten, grüne Kurve). Das XMCD-Signal ist im Unterschied zu dem an der Mn K Kante hier im gesamten relevanten Bereich von  $22110\text{eV} < E < 22140\text{eV}$  durchgehend negativ, erreicht aber nur eine maximale Amplitude von  $-6.1 \cdot 10^{-4}$ , was vom Betrag fast 4-mal kleiner ist als das Signal an der Mn K Kante für  $x=0.5$ . Der direkte Schluss auf ein kleineres magnetisches Moment des Rutheniums ist nicht möglich, da die Endzustände der betrachteten Übergänge nur bedingt als vergleichbar anzusehen sind und eine andere Aufspaltung besitzen können. Das Integral über den Energiebereich von  $E=22080\text{eV}$  bis  $22160\text{eV}$  des XMCD-Signals nimmt auch hier annähernd den Wert Null an und deutet somit ebenfalls auf eine annähernd kubische Ru-Kristallfeldumgebung mit „gequenchem“ Bahnmoment hin. Diese Messungen lassen aber keine gesicherte Aussage zu, welche Richtung das Ru-Moment bezüglich des Mn-Momentes einnimmt.

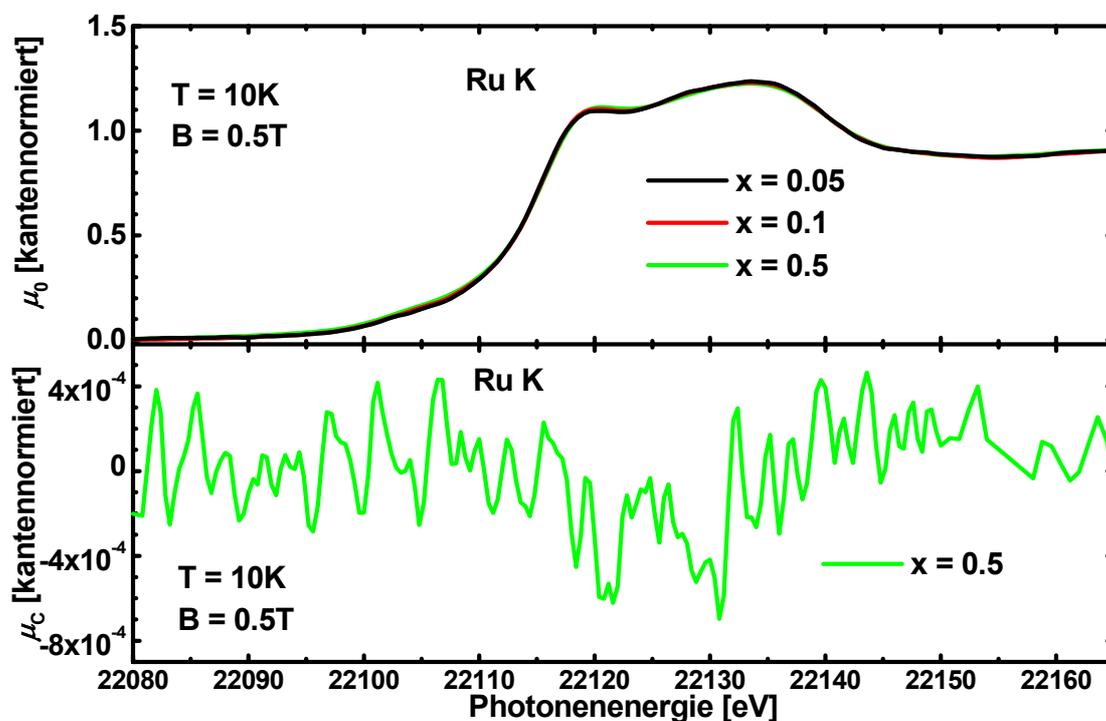


Abbildung 4.35: Oben: XANES Messungen an der Ru K Kante des Systems  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{2-x}\text{Ru}_x\text{O}_7$  für  $x=0.05, 0.1$  und  $0.5$ . Unten: XMCD-Signal für  $x=0.5$  mit  $B=0.5\text{T}$  bei  $T=10\text{K}$ . Die Koeffizienten  $\mu_0$  und  $\mu_C$  sind jeweils kantennormiert.

### 4.3.3 Zusammenfassung und Modellbildung

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass aus den SQUID-Messungen eine starke Abnahme der Gesamtmagnetisierung bei Erhöhung der Ru-Dotierung festzustellen ist. Aus XMCD-Daten ist jedoch nur eine Abnahme des Mn-Moments für den stark dotierten Fall ( $x=0.5$ ) ersichtlich, womit der Verlauf der Gesamtmagnetisierung nicht durch das Verhalten des Mn alleine

erklärt werden kann. Damit muss Ru ein magnetisches Moment tragen. Da es aber weder durch SQUID- noch durch XMCD-Messungen alleine möglich ist, die magnetische Orientierung des Ru (und sein Moment) bezüglich des Mn zu bestimmen, muss eine indirekte Methode unter Berücksichtigung beider Messmethoden und eines Modells dazu herangezogen werden.

Dieses Modell [WEI02] beruht auf der Annahme gleicher Valenzen von +3.4 für Ru und Mn in allen drei Dotierungsgraden, worauf die Absorptionsspektren hindeuten. Damit berechnet sich das Spinnmoment, unter Voraussetzung eines High-Spin Zustandes bei allen Dotierungen, zu  $m_S = 4.6\mu_B$  für Ru und für Mn zu  $m_S = 3.6\mu_B$ . Die durch XMCD-Messungen ermittelten gleichen Spinnmomente für Mn lassen diese Annahme, zumindest für den Fall  $x=0.05$  und  $0.1$ , als gerechtfertigt erscheinen. Weiterhin wird angenommen, dass Mn und Ru antiferromagnetisch zueinander orientiert sind.

Effektive Magnetisierung/F.E./2	x = 0.05	x = 0.10	x = 0.50
$M_{Mn} (\mu_B)$	$3.51\mu_B \text{ calc.}$	$3.42\mu_B \text{ calc.}$	$2.70\mu_B \text{ calc.}$
$M_{Mn} (0.05)/M_{Mn} (x)$	1 <i>calc.</i>	1.03 <i>calc.</i>	1.30 <i>calc.</i>
(B = 0.5T, T = 24K)	1.0 XMCD	1.0 XMCD	2.5 XMCD
$M_{Ru} (\mu_B)$	$-0.115\mu_B \text{ calc.}$	$-0.23\mu_B \text{ calc.}$	$-1.15\mu_B \text{ calc.}$
$M_{tot} (\mu_B)$	$3.395\mu_B \text{ calc.}$	$3.19\mu_B \text{ calc.}$	$1.55\mu_B \text{ calc.}$
(B = 6.5T, T = 20K)	$3.39\mu_B$ SQUID	$3.08\mu_B$ SQUID	$1.25\mu_B$ SQUID
$M_{tot} (0.05)/M_{tot} (x)$	1 <i>calc.</i>	1.06 <i>calc.</i>	2.19 <i>calc.</i>
(B = 6.5T, T = 20K)	1 SQUID	1.1 SQUID	2.7 SQUID
(B = 0.5T, T = 24K)	1 SQUID	1.2 SQUID	4.4 SQUID
(B = 0.5T, T = 10K)	1 SQUID	1.2 SQUID	5.7 SQUID
$M_{La} (0.05)/M_{La} (x)$	1 MEXAFS	/	1.9 MEXAFS
(B = 0.5T, T = 10K)	1 XMCD	1.0 XMCD	2.1 XMCD

**Tabelle 4.12: Vergleich der mit XMCD- und SQUID-Messungen bestimmten zu der durch ein Modell eines antiferromagnetischen Ru-Untergitters berechneten effektiven Magnetisierungen pro F.E./2. Daten jeweils normiert auf die Dotierung.**

Die Einführung eines Ru-Momentes mit antiparalleler Orientierung zum Mn ist aus zwei Gründen zwingend erforderlich:

1. Zum einen bleibt das Mn-Spinnmoment  $m_{Spin}$  bei Erhöhung der Dotierung von  $x=0.05$  auf  $0.1$  im Rahmen des Fehlers unverändert (aus Tabelle 4.10: T = 24K), obwohl die

SQUID-Gesamtmagnetisierung dabei von  $2.89\mu_B$  auf  $2.50\mu_B$  (Abbildung 4.28:  $B=0.5T$ ,  $T=24K$ ) stärker abnimmt<sup>36</sup>.

$$\frac{m_{\text{Spin}}(x=0.05)}{m_{\text{Spin}}(x=0.1)} = 1.00 \pm 0.02 < 1.2 \pm 0.1 = \frac{M_{\text{tot}}^{\text{SQUID}}(x=0.05)}{M_{\text{tot}}^{\text{SQUID}}(x=0.1)}$$

- Zum anderen ist für  $x=0.5$  die weitere Abnahme der SQUID-Gesamtmagnetisierung auf  $0.65\mu_B$  (Abbildung 4.28:  $B=0.5T$ ,  $T=24K$ ) viel stärker, als die Abnahme des Mn-Spinmoments  $m_{\text{Spin}}$  (Tabelle 4.10:  $T=24K$ ):

$$\frac{m_{\text{Spin}}(x=0.05)}{m_{\text{Spin}}(x=0.5)} = 1.9 \pm 0.1 < 4.4 \pm 0.1 = \frac{M_{\text{tot}}^{\text{SQUID}}(x=0.05)}{M_{\text{tot}}^{\text{SQUID}}(x=0.5)}$$

Vergleicht man nun die nach diesem Modell berechneten Werte der Gesamtmagnetisierung  $M_{\text{tot}}^{\text{calc.}}$  und die der Mn-Untergittermagnetisierung  $M_{\text{Mn}}^{\text{calc.}}$  mit den jeweiligen durch SQUID- ( $B=6.5T$ ,  $T=20K$ ) und XMCD-Messungen ( $B=0.5T$ ,  $T=24K$ ) ermittelten Werten von  $M_{\text{tot}}$  und  $m_{\text{Spin}}$ , so ist aus folgenden zwei Gründen ersichtlich, dass neben einer Reduktion der Gesamtmagnetisierung durch ein antiparalleles Ru-Moment zusätzlich ein weiterer Reduktionsmechanismus vorliegen muss:

- Es ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung der nach dem Modell berechneten mit der gemessenen Gesamtmagnetisierung  $M_{\text{tot}}$  für  $x=0.05$  und  $0.1$ . Für  $x=0.5$  allerdings ist die Abnahme der gemessenen Werte stärker als die theoretisch berechneten (in Tabelle 4.12 jeweils bezeichnet mit SQUID und *calc.*):

$$\frac{M_{\text{tot}}^{\text{SQUID}}(x=0.05)}{M_{\text{tot}}^{\text{SQUID}}(x=0.5)} = 2.7 \pm 0.1 > 2.19 = \frac{M_{\text{tot}}^{\text{calc.}}(x=0.05)}{M_{\text{tot}}^{\text{calc.}}(x=0.5)}$$

- Das gleiche gilt für die Verhältnisse der gemessenen und nach dem Modell berechneten Manganspinmomente<sup>37</sup>:

$$\frac{M_{\text{Mn}}^{\text{XMCD}}(x=0.05)}{M_{\text{Mn}}^{\text{XMCD}}(x=0.5)} = \frac{m_{\text{Spin}}(x=0.05)}{m_{\text{Spin}}(x=0.5)} \cdot \frac{1.95}{1.5} = 2.5 \pm 0.1 > 1.3 = \frac{M_{\text{Mn}}^{\text{calc.}}(x=0.05)}{M_{\text{Mn}}^{\text{calc.}}(x=0.5)}$$

Eine Erklärung für diesen weiteren Reduktionsmechanismus könnte eine Unordnung und Verkipfung der Mangan- und Rutheniummomente bezüglich eines externen Feldes sein, wie er im Folgenden erklärt wird.

Zuerst wird wieder eine antiparallele Orientierung der Mn- und Ru-Spinmomente angenommen, wobei für eine schwache Dotierung die Mn-Spinmomente parallel und die des Ru antiparallel zum externen magnetischen Feld ausgerichtet sind. Ein antiparalleles Ru-Moment

<sup>36</sup>Der sehr geringe Fehler des Spinmomentverhältnisses ergibt sich nicht aus den absoluten Fehlern der einzelnen Momente, sondern aus einem Vergleich der jeweiligen XMCD-Spektren, die annähernd identisch sind.

<sup>37</sup>Durch die auf Kantenhub Eins normierten XMCD-Signale beziehen sich die Werte für  $m_{\text{Spin}}$  immer auf ein Mn-Ion. Dies muss hier durch den Faktor  $1.95/1.5$  korrigiert werden.

kann die benötigte Zeeman-Energie für eine parallele Ausrichtung in Konkurrenz zu den nächsten Nachbarmanganionen, die zusammen ein deutlich größeres magnetisches Moment besitzen, nicht dazugewinnen. Bei hoher Rutheniumdotierung steigt jedoch das relative Ru-Moment stark an und die Gesamtenergie des Systems kann durch einen Verkippsmechanismus verringert werden. Diese Erklärung ist in Abbildung 4.36 aufgezeigt. Da in XMCD-Experimenten nur projizierte magnetische Momente messbar sind, spiegelt hier ein abnehmendes Manganmoment bei zunehmender Rutheniumdotierung unterschiedliche Winkel dieser Momente zum externen Feld wider. In Kapitel 4.3.2.1 wurden diese Winkel für Mn berechnet und für  $T = 24\text{K}$  und  $B = 0.5\text{T}$  in Abbildung 4.36 miteingezeichnet<sup>38</sup>.

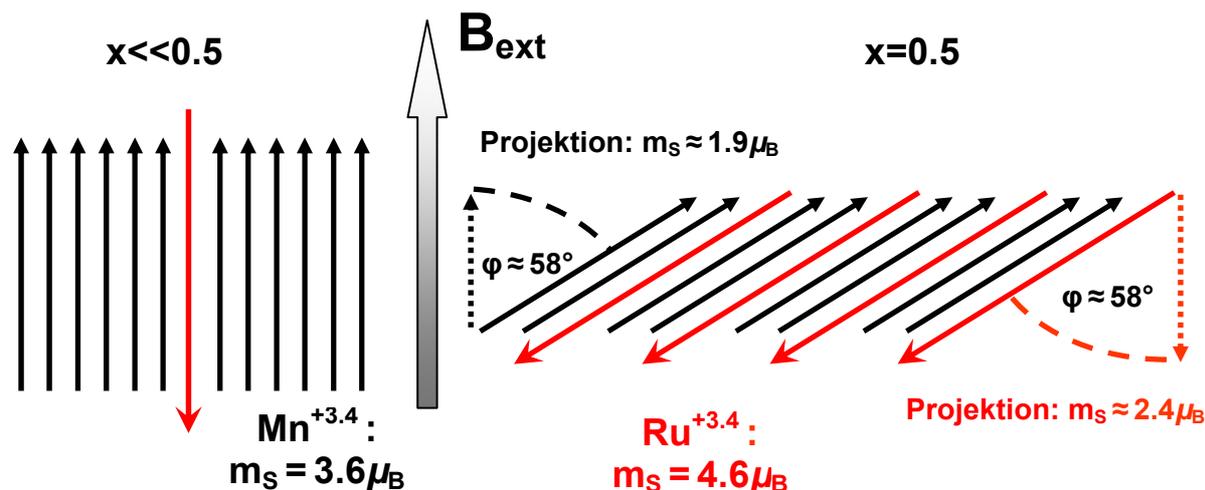


Abbildung 4.36: Anordnung der magnetischen Mangan- und Rutheniummomente bei anliegendem externen Magnetfeld  $B_{\text{ext}}$  in vertikaler Richtung für schwache und hohe Rutheniumdotierung.

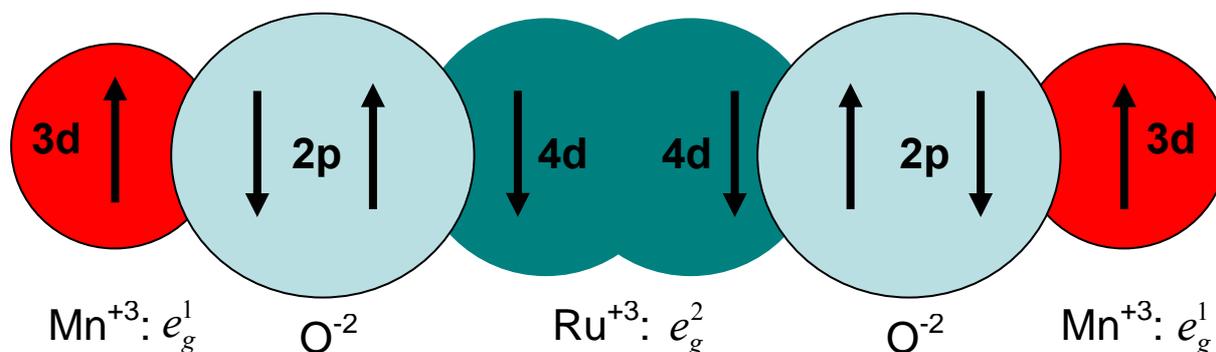


Abbildung 4.37: Antiferromagnetisches Kopplungsmodell, ähnlich dem Superaustausch in Abbildung 1.8.

Dieses einfache Modell einer Mangan 3d High-Spin Mischung ( $\text{Mn}^{+3}: t_{2g}^3 e_g^1$ ;  $\text{Mn}^{+4}: t_{2g}^3 e_g^0$ ) mit einer mittleren Valenz von +3.4 und einer Mischung von dazu antiferromagnetischen Ruthenium 4d High-Spin Zuständen ( $\text{Ru}^{+3}: t_{2g}^3 e_g^2$ ;  $\text{Ru}^{+4}: t_{2g}^3 e_g^1$ ) mit gleicher Valenz steht somit in sehr guter Übereinstimmung mit den SQUID- und XMCD-Messungen (Tabelle 4.12). Dadurch wurde zum ersten Mal quantitativ die Verringerung der Gesamtmagnetisierung bei Substitution von Mangan durch Ruthenium erklärt, im Gegensatz zu qualitativen Veröffentli-

<sup>38</sup> Bei antiparalleler Kopplung von Mn und Ru gilt dieser Winkel natürlich auch für die Rutheniummomente.

chungen [MAN98] [KRI99] [SAH00], in denen zusätzlich der Rutheniumzustand als 4d Low-Spin nur abgeschätzt wurde. Zusätzlich erklärt dieser High-Spin Zustand die Erhöhung der Curie-Temperatur  $T_C$  [SAH00] bei vergrößertem Rutheniumdotierungsgrad, da bei ansonsten gleich bleibender Umgebung sich die Kopplung zwischen den Momenten proportional zu den einzelnen Spinmomenten verhält, wodurch ein High- zu Low-Spin Übergang eine deutliche Verringerung der Curie-Temperatur zur Folge haben sollte. Durch die itineranten Ru 4d Elektronen und den im Vergleich mit Mn 3d vergrößerten Ru 4d Orbitalen (Abbildung 4.37) entsteht eine starke Hybridisierung zwischen diesen und den Sauerstoff 2p Orbitalen. Daher ist die über den dazwischenliegenden Sauerstoff vermittelte Kopplung zwischen Mangan und Ruthenium stärker als eine Mn-O-Mn Kopplung, jedoch mit unterschiedlichem Vorzeichen des Austauschintegrals  $A_{ij}$ . Die Kopplung lässt sich ähnlich dem Superaustausch durch virtuelle Lochanregungsprozesse beschreiben, die quantenmechanisch nur gerade dann erlaubt sind, wenn eine antiparallele Spinorientierung zwischen Mangan und Ruthenium vorliegt.

Im Kristallverband ist Lanthan eigentlich magnetisch inaktiv und das gemessene magnetische Moment der annähernd nicht besetzten 5d-Zustände entsteht durch deren Coulombwechselwirkung mit der magnetischen Nachbarumgebung. Die MEXAFS- und Nahkanten-Messungen an den La  $L_{2,3}$  Kanten würden bei jeweils positivem Vorzeichen des Austauschintegrals  $A_{ij}$  des La, jeweils mit Mn und Ru, somit die vorliegende gesamte nächste magnetische Umgebung widerspiegeln. Damit müssten die XMCD-Messungen am Lanthan ähnliche Verhältnisse wiedergeben, wie die, die durch SQUID-Messungen bestimmt wurden. Dies ist jedoch nicht der Fall, daran ersichtlich, dass  $M_{\text{tot}}(0.05)/M_{\text{tot}}(0.5) = 5.7 \pm 0.1$  im Widerspruch steht zu  $M_{\text{La}}(0.05)/M_{\text{La}}(0.5) = 2.1 \pm 0.3$  für XMCD und  $= 1.8 \pm 0.3$  für MEXAFS (Tabelle 4.12). Die ermittelten Verhältnisse für Lanthan gleichen vielmehr den Verhältnissen des Manganspinmomentes aus Tabelle 4.10:  $m_S(0.05)/m_S(0.5) = 1.9 \pm 0.1$ , jedoch auch nicht mehr bei Berücksichtigung der unterschiedlichen Anzahl der Nachbarmanganionen bei verschiedenen Dotierungen. Die Abnahme des MEXAFS-Signals sowie der ermittelten Werte für das La-Moment fällt zu schwach aus, da zusätzlich noch berücksichtigt werden muss, dass nur deren Projektion bestimmt werden kann. Diese Widersprüche lassen sich lösen mit einem negativen Vorzeichen des Austauschintegrals  $A_{ij}$  für die La-Ru Wechselwirkung. Eine erste Näherung mit Annahme gleicher Beträge für  $A_{ij}$  (für La-Ru und La-Mn) und einer Reduktion der Lanthanmomente durch die am Mangan ermittelten Projektionswinkel liefert ein theoretisches Verhältnis  $M_{\text{La}}(0.05)/M_{\text{La}}(0.5) = 1.79$ , das ausgezeichnet mit dem durch MEXAFS-Messungen ermittelten Wert übereinstimmt und sich noch in den Fehlergrenzen des XMCD-Wertes befindet.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

Mit der kombinierten Methode von SQUID-Magnetometrie und XMCD-Messungen wurden in dieser Arbeit drei unterschiedliche polykristalline Lanthanmanganat-Systeme untersucht. Am relativ einfachen System  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  konnte durch XMCD-Messungen an der Mn K Kante in Übereinstimmung mit theoretischen Bandstrukturrechnungen gezeigt werden, dass die energetisch über  $E \approx 40\text{eV}$  ausgedehnte Doppelstruktur, die sowohl im Verlauf des spin-gemittelten als auch spinabhängigen Absorptionskoeffizienten beobachtet wird, auf zwei energetisch getrennte, resonante Übergänge in leere Mn 4p Zustände zurückzuführen ist. Da die Ursachen in der Sauerstoffoktaederumgebung am Manganplatz begründet liegen, sind diese Strukturen auch an der Mn K Kante der Ruddlesden-Popper Systeme nachweisbar. Eine weitere Bestätigung bekommt diese Erklärung durch Mn K Kanten XMCD-Messungen an der Berliner-Blau Verbindung  $(\text{Ni}_{0.08}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.32})_{1.5}[\text{Cr}(\text{CN})_6] \times z\text{H}_2\text{O}$ , bei der keine kubische Kristallfeldumgebung am Manganplatz vorliegt. Hier ist nur ein resonanter Übergang mit entsprechendem XMCD-Signal sichtbar. Es wurde ein einfaches Modell entworfen, mit dem es möglich ist, mit Hilfe zueinander verschobener Pseudo-Voigt-Profile die Struktur des XMCD-Signals an Mn K-Kanten hervorragend simulieren zu können. Dieses Modell zeigte auch bei allen weiteren in dieser Arbeit untersuchten Systemen Gültigkeit.

Die durchgeführten EXAFS-Messungen an der Mn K Kante zeigen, dass für tiefe Temperaturen alle drei Mn-O Bindungen des  $\text{MnO}_6$  Oktaeders gleich sind und daher keine statische Jahn-Teller Verzerrung vorliegen kann. Nach dem erweiterten Zener-Doppelaustauschmodell von Anderson und Hasegawa sollte der Sauerstoff ein magnetisches Moment tragen und damit theoretisch durch magnetische EXAFS Messungen beobachtbar sein. Im fourier-transformierten Mn K Kanten MEXAFS-Spektrum konnte jedoch nicht eindeutig ein Sauerstoff-Signal nachgewiesen werden, trotz des sehr guten Signal-Rausch-Verhältnisses. Die im Kristall vorliegenden magnetischen Effekte in der direkten Sauerstoff-Nachbarschaft des Mangans sind vermutlich zu gering. Zusätzlich ist der Polarisationsgrad der Photoelektronen im Mn K Nachkantenbereich sehr klein, wie es am MEXAFS-Signal der Nachbarmanganionen zu erkennen ist. Obwohl die Manganionen die Hauptträger der magnetischen Momente im Kristall sind, hebt sich selbst dieses Signal nur unwesentlich vom Rauschuntergrund hervor. Hier sind weitere MEXAFS-Messungen nötig, die ein Signal-Rausch-Verhältnis besitzen müssen, dass um mindestens eine Größenordnung besser ist. Dazu kann in Zukunft der neu entwickelte Messaufbau mit Phasenschieber und digitalem Lock-In (Kapitel III) beitragen.

XMCD-Messungen an den La  $L_{2,3}$  Kanten bestätigen, dass Lanthan in einer dem Xenon ähnlichen Elektronenkonfiguration vorliegt und somit zur Gesamtmagnetisierung nur ein unerhebliches Moment beiträgt. Durch die interatomare Coulombwechselwirkung der sehr geringen Restbesetzung der La 5d Zustände mit den magnetisch aktiven Ionen im Kristall, dienen XMCD-Messungen an den La  $L_{2,3}$  Kanten als Sonde für die magnetische Lanthanumgebung. Ähnliches gilt für die entsprechenden MEXAFS. Es wurde weiterhin nachgewiesen, dass der proportionale Zusammenhang der Größe der MEXAFS mit dem Spinmoment der Nachbarionen auch bei den Lanthanmanganat-Systemen mit den stark hybridisierten Elektronen der Mn 3d Schale Gültigkeit besitzt, erkennbar am fast identischen Spinmoment-Korrelationskoeffizient  $a_{\text{spin}}$ .

An der Neodym dotierten Ruddlesden-Popper Phase  $\text{La}_{1,2}\text{Nd}_{0,2}\text{Sr}_{1,6}\text{Mn}_2\text{O}_7$  zeigte sich ein ferromagnetischer Untergrund auch bei Temperaturen weit oberhalb der eigentlichen Curie-Temperatur. Durch Zwischenlagenwachstum der Perowskitdoppellagen kann es zu zweidimensionalen magnetischen Korrelationen innerhalb dieser Dreifachschichten kommen, was zu einer lokalen Erhöhung des ferromagnetischen Anteils bei hohen Temperaturen führt. Der kontinuierliche metamagnetische Übergang dieses Systems von der anti- in die ferromagnetische Phase ist erst bei hohen externen Feldern als abgeschlossen zu betrachten. Es wurde nachgewiesen, dass das Neodymmoment innerhalb einer Perowskitdoppellage antiferromagnetisch zum Manganuntergitter koppelt und es zusätzlich zu einer Schrägstellung zum äußeren Feld in der Zwischenschicht kommt, wodurch die Feldenergie in der Gesamtheit erniedrigt wird. Durch die Neodym-Dotierung am Lanthan/Strontiumplatz im Kristall ist die ferromagnetische Kopplung der Doppellagen untereinander abgeschwächt und die Rückkehr in die antiferromagnetische Phase nach dem Abschalten des äußeren Magnetfeldes wird somit erleichtert. Das Mn-Bahnmoment ist von nahezu verschwindender Größe („gequencht“), da Mangan sich in einer kubischen Kristallfeldumgebung befindet.

Am System  $\text{La}_{1,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Mn}_{2-x}\text{Ru}_x\text{O}_7$  wurde zum ersten Mal beobachtet, dass eine gezielte Dotierung am Mn-Gitterplatz eine Erhöhung der Curie-Temperatur ermöglicht. Es wurde durch ein indirektes Verfahren mittels SQUID- und XMCD-Messungen nachgewiesen, dass das Ru-Untergitter und das Mn-Gitter antiparallel zueinander gekoppelt sind, wobei bei ansteigendem Ru-Dotierungsgrad der Winkel der Momente zu einem externen Feld zunimmt, die Antiparallelität jedoch erhalten bleibt. Durch Bestimmung der Valenzen von Mn und Ru wurde ein Kopplungsmodell entworfen, ähnlich dem Superaustausch. Damit ist der Anstieg in der Curie-Temperatur erklärbar. Da Lanthan in diesem System zwei verschiedene kristallographische Positionen einnimmt, können durch reine Absorptionsmessungen an den La  $L_{2,3}$  Kanten diese Positionen nicht aufgelöst werden. Die MEXAFS kommen durch eine Überlagerung der unterschiedlichen La-Umgebungen zustande. Eine Beschreibung kann daher hier nur qualitativen Charakter haben. Eine genauere Untersuchung mit Trennung der unterschiedlichen La-Anteile wäre an einem Einkristall mittels der magnetischen Röntgenreflektometrie denkbar.

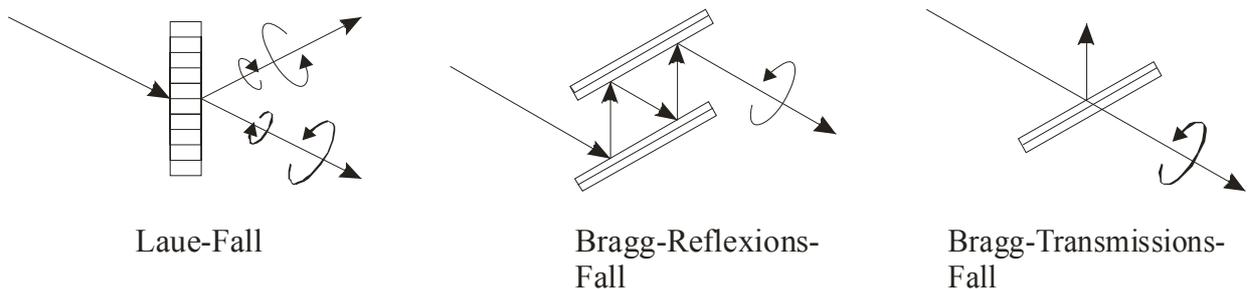
# III Entwicklung eines digitalen Lock-In XMCD-Experiments mit Phasenschieber

## 1. Realisierungsmöglichkeiten eines Phasenschiebers

Trotz aller Versuche die Messdauer bei XMCD-Messungen zu verkürzen (Kapitel II.2.4) bleibt das wesentliche Problem dabei bestehen: Das Magnetfeld muss bei jedem neuen Messpunkt umgepolt werden. Bei Probensystemen, die nur ein kleines Feld zur magnetischen Sättigung benötigen und nur im Nahkantenbereich vermessen werden, spielt das nicht die entscheidende Rolle. Bei MEXAFS-Messungen über einen sehr großen Energiebereich oder bei Probensystemen, die nur mit Umpolen eines sehr großen äußeren Magnetfeldes messbare XMCD-Effekte zeigen (z.B. NdFeB-Hartmagnete mit hohem Koerzitivfeld von  $B > 2\text{T}$  oder paramagnetische Systeme) sind jedoch in annehmbarer Zeit keine Messungen auf diese Art durchführbar<sup>39</sup>.

Der XMCD-Effekt ist jedoch symmetrisch bezüglich einem Wechsel der Magnetfeldrichtung oder einem Wechsel der Helizität der einfallenden Strahlung (Gl. 1.30). Eine Alternative zum Magnetfeldumpolen ist daher ein Phasenschieber, der einfallende linear polarisierte Synchrotronstrahlung in ausgehende zirkulare umwandelt. Neben der dadurch entstehenden Messzeitverkürzung können XMCD-Experimente nun auch an Synchrotronstrahlungsmessplätzen mit linear polarisierter Strahlung, wie Wiggler- oder Undulator-Messplätzen betrieben werden. Ein weiterer Vorteil liegt in der Vermeidung von magnetischen Wechselfeldern während der Messung, da diese u.U. die Messelektronik oder die in den Ionisationskammern erzeugten Ladungsträger beeinflussen können.

Für einen Phasenschieber im Röntgenbereich gibt es mehrere Realisierungsmöglichkeiten (Abbildung III.1) [HIR93] [LEI97]:



**Abbildung III.1:** Laue-, Bragg-Reflexions- und Bragg-Transmissionsgeometrie zur Erzeugung zirkularer Strahlung (aus [JUS00]).

Die Laue-Geometrie hat den Nachteil, dass immer zwei ausgehende Strahlen entgegengesetzter Helizität entstehen, wobei durch anomale Absorption ein Strahl mit zunehmender Dicke des Kristalls stärker abgeschwächt wird. So entsteht erst durch Einsatz eines relativ dicken

<sup>39</sup>So benötigt der in der Arbeitsgruppe vorhandene supraleitende Magnet mehr als 10 Minuten, um von  $B = +5\text{T}$  auf  $B = -5\text{T}$  umzupolen.

Kristalls ein ausgeprägter zirkularer Polarisationsgrad im transmittierten Strahl, der dadurch jedoch auch an Intensität verloren hat, was den Einsatz dieser Geometrie nur an Strahlplätzen mit sehr hohen Intensitäten erlaubt [PIZ98]. Der entscheidende Nachteil besteht darin, dass in dieser Geometrie nicht zwischen links und rechts zirkularer Polarisation gewechselt werden kann. Auch die Bragg-Reflexionsgeometrie ist nicht anwendbar, da hier durch die Streuverluste dem Strahl beim Durchgang durch das Kristallpaar zuviel Intensität verloren geht. Für den hier beabsichtigten Einsatzbereich des Phasenschiebers ist damit nur die Bragg-Transmissionsgeometrie [BEL89] [HIR91] praktisch geeignet.

Es muss in diesem Fall theoretisch nur die sehr kleine Masse des Kristalls bewegt werden, um die Helizität des transmittierten Strahls zu wechseln. Die dazu benötigten Drehwinkel sind sehr gering und ein Piezo-Element kann als Antrieb des Kristalls genügen. Ein Piezo wiederum kann sehr schnell angesteuert werden und ermöglicht hier einen Wechsel der Polarisation im Hz-Bereich. Daher besteht der größte Nutzen eines Phasenschiebers darin, Lock-In Techniken auf XMCD-Experimente anwenden zu können und dadurch einen enormen Gewinn im Signal-Rausch-Verhältnis im Vergleich zu Standard XMCD-Experimenten zu erzielen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher ein Aufbau eines XMCD-Experiments auf Basis eines Phasenschiebers entwickelt, das nicht nur von der Lock-In Technik, sondern zusätzlich noch von den Vorteilen digitaler Signalaufbereitung profitiert.

## 2. Vorarbeiten

Im Rahmen einer Diplomarbeit [JUS00] wurde ein transportabler Phasenschieber in Bragg-Transmissionsgeometrie entwickelt, der allen oben genannten Anforderungen gerecht wird und bereits zu hervorragenden Ergebnissen z.B. in der magnetischen resonanten Röntgenreflektometrie führte [GEI01], noch ohne von der Möglichkeit des schnellen Helizitätswechsels und Lock-In Technik Gebrauch zu machen. In [JUS00] wird der experimentelle Aufbau des Phasenschiebers detailliert beschrieben und die Grundlagen der dynamischen Streutheorie als Erklärung für die Erzeugung zirkular polarisierter Strahlung durch einen Phasenschieber diskutiert. Deshalb soll hier nur kurz ein Überblick darüber aufgeführt werden.

### 2.1 Der Diamant als Phasenschieber

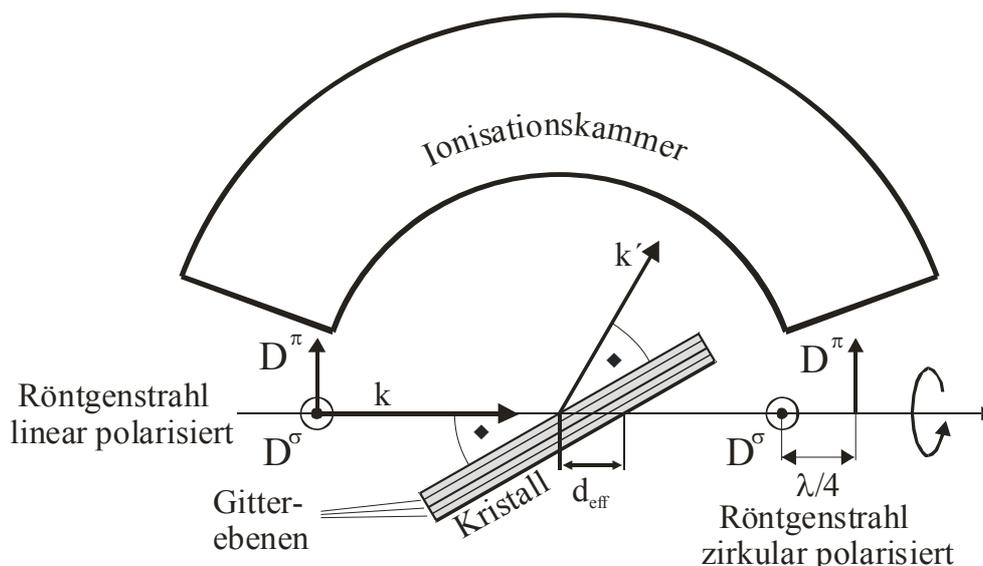
Abbildung III.2 zeigt schematisch, wie ein Experiment zur Erzeugung zirkular polarisierter Röntgenstrahlung mit einem Diamantkristall aufgebaut ist. Ein linear polarisierter monochromatisierter Röntgenstrahl geringer Divergenz mit Wellenvektor  $k$  trifft auf einen Einkristall und wird mit Wellenvektor  $k'$  bei Einstellung des Winkels  $\omega$  auf Braggbedingung

$$\lambda = 2d_{\bar{h}} \sin \omega \quad (\text{III.1})$$

in die halbkreisförmige Ionisationskammer gestreut und detektiert. Durch Drehung des Kristalls um  $\theta = 45^\circ$  zur Strahlachse wird erreicht, dass die durch  $k$  und  $k'$  aufgespannte Streuebene ebenfalls einen Winkel von  $\theta = 45^\circ$  zur Polarisationsebene des einfallenden Lichtes ein-

nimmt. Dadurch hat das einfallende linear polarisierte Licht gleichgroße elektrische Feldstärkekomponenten ( $D^\pi$  und  $D^\sigma$ ) bezüglich der Streuebene.

Wird der Kristall um einen kleinen Winkel  $\Delta\omega$  aus der Braggbedingung herausgedreht, ergeben sich unterschiedliche Brechungsindizes für  $D^\pi$  und  $D^\sigma$  Komponenten und es kommt zu einer Phasenverschiebung  $\Delta\Phi$  zwischen den beiden transmittierten Komponenten hinter dem Kristall. Durch geeignete Wahl des Abweichungswinkels  $\Delta\omega$  kann die Phasenverschiebung so eingestellt werden, dass der Gangunterschied  $\lambda/4$  entspricht. Der transmittierte Strahl ist zirkular polarisiert.



**Abbildung III.2: Realraumansicht der Bragg-Transmission Geometrie. Im Kristall erfahren  $\pi$ - und  $\sigma$ -Wellen eine Phasenverschiebung.**

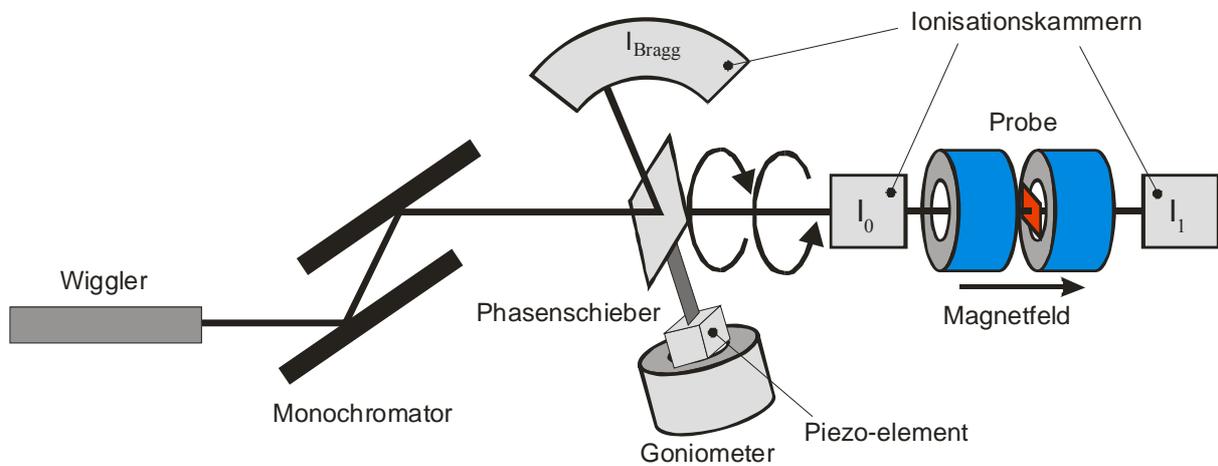
Obwohl auch schon andere Kristalle als Phasenschieber vorgeschlagen und benutzt wurden<sup>40</sup>, erwies sich für diese Arbeit jedoch Diamant hinsichtlich fehlerfreier Kristallstruktur und hoher Transmittivität als die beste Wahl. Es stehen zwei Kristalle unterschiedlicher Größe ( $V_1 = 5 \times 5 \times 0.5 \text{ mm}^3$  und  $V_2 = 3.5 \times 3.5 \times 1.2 \text{ mm}^3$ ) zur Verfügung, deren Oberfläche bei beiden in  $\langle 100 \rangle$ -Richtung orientiert ist. Diese Kristalle sind von der Firma Sumitomo Electric [SUM98] für Anwendungen in Schneidwerkzeugen künstlich hergestellt und daher zur Härtung mit geringen Stickstoffbeimengungen im Kristallgitter versehen, was jedoch keinen merkbaren Einfluss auf die kristalline Fernordnung hat.

## 2.2 Messaufbau

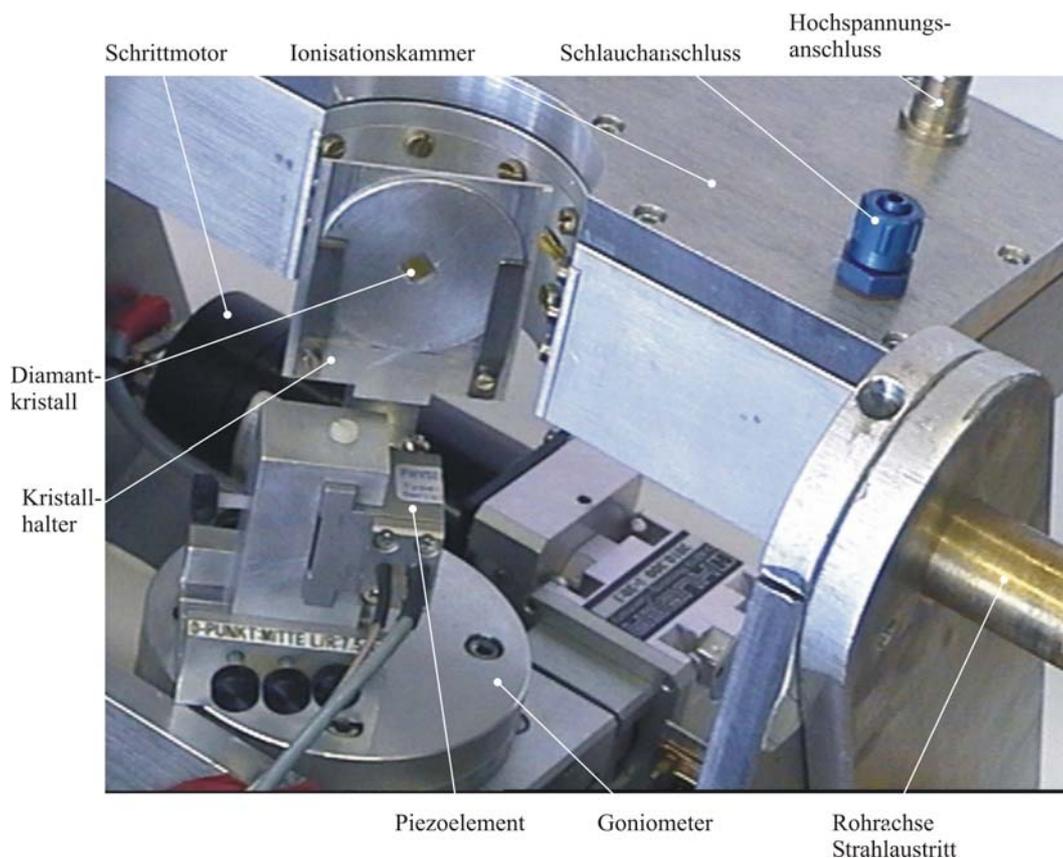
Abbildung III.3 zeigt schematisch den prinzipiellen Gesamtaufbau eines XMCD-Experiments mit Phasenschieber. Das einfallende linear polarisierte Synchrotronlicht wird monochromatisiert und trifft auf den Phasenschieber. Dieser ist auf ein Piezoelement montiert, das wiederum auf einem  $360^\circ$ -Goniometer befestigt ist. Mit einer halbkreisförmigen Ionisationskammer

<sup>40</sup> Z.B.  $\langle 220 \rangle$ -Reflex eines Si-Kristallscheibchens mit  $d = 64 \mu\text{m}$  für Photonenwellenlängen  $1.4 \text{ \AA} < \lambda_{\text{photon}} < 1.6 \text{ \AA}$  in [ISH92]

wird die Intensität des vom Phasenschieber gestreuten Lichtes gemessen. Der transmittierte Lichtstrahl ist bei geeigneter Winkelstellung des Phasenschiebers zirkular polarisiert und seine Intensität wird vor und nach der Transmission durch eine magnetisierte Probe ebenfalls mit Ionisationskammern gemessen.



**Abbildung III.3: Schematischer Aufbau des XMCD-Experiments mit einem Phasenschieber.**



**Abbildung III.4: Detailaufbau des verwendeten Phasenschiebers mit Diamant  $\lambda/4$ -Plättchen (aus [JUS00]).**

Ein Detailphoto des Phasenschieberaufbaus zeigt Abbildung III.4. Das durch einen Schrittmotor angetriebene Einkreis-Goniometer der Firma Huber (Typ 408) besitzt eine Untersetzung

von  $1/8000^\circ$  pro Halbschritt. In insgesamt 2000 Schritten kann das auf dem Goniometerteller montierte Piezoelement der Firma Physik Instrumente [PI97] einen Winkelbereich von maximal  $\pm 0.0585^\circ$  abdecken. Mit der dazugehörigen Ansteuerung, die die Position des Piezo über einen Dehnungsmessstreifen kontrolliert, kann entweder eine beliebige feste Piezoposition angefahren werden oder durch Angabe einer Amplitude, einer Frequenz und einer Funktion um eine Mittelposition geflippt werden. Als Funktionen stehen standardmäßig ein Rechteck, ein Dreieck und ein Sinus zur Verfügung, wobei sich für die spätere digitale Lock-In Signalaufbereitung nur die Sinusfunktion als praktikabel herausstellte, da die Rechteckfunktion einen zu großen zeitlichen „Jitter“ aufweist.

### 3. Prinzip des digitalen Lock-In

Das Prinzip eines Phasenschiebers mit Diamant als Kristall [SUZ97] auf Lock-In Basis ist an der Undulator-Beamline BL39XU am Synchrotron Spring-8 in Japan bereits seit längerem realisiert worden [MAR99][SUZ99]. Es handelt sich hierbei jedoch um einen stationären Aufbau, der zudem auf analoger Signalaufbereitung und analoger Lock-In Technik beruht.

Ziel dieser Arbeit war es, teure Analogtechnik zu umgehen und durch Einsatz von gängiger, preisgünstiger PC-Messtechnik und Softwareprogrammierung einen Phasenschieber zu entwickeln, der an Synchrotron-Messplätzen universell einsetzbar ist.

#### 3.1 Messprinzip

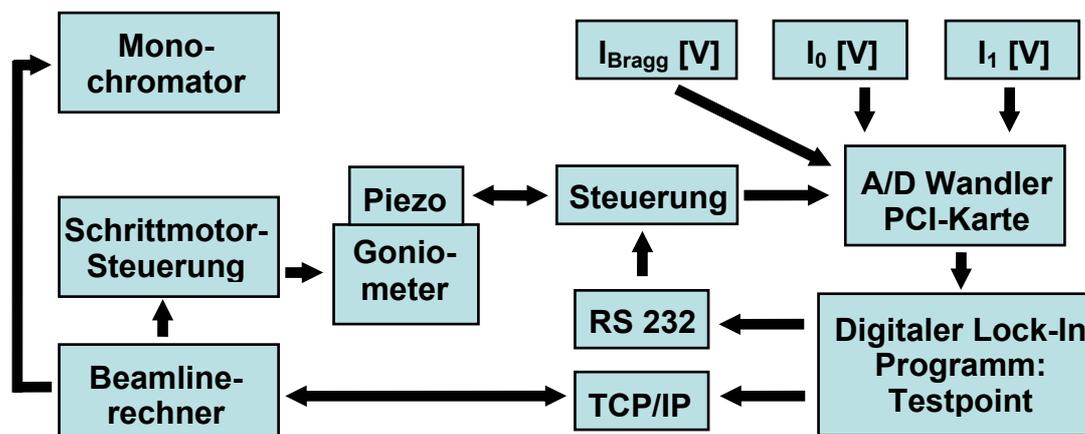


Abbildung III.5: Flussdiagramm des digitalen Lock-In Experimentablaufs.

Abbildung III.5 zeigt schematisch den Aufbau des digitalen Lock-In. Die Software hierzu wurde mit dem Programmierwerkzeug „Testpoint“ der Firma Keithley erstellt. Der gesamte Messzyklus läuft folgendermaßen ab: Zuerst wird der Monochromator auf die Startenergie und das Goniometer auf den dazugehörigen Braggwinkel gebracht. Danach wird der Piezo-Steuerung die Information über Mittelposition, Amplitude, Frequenz und Signalform übergeben und der Befehl zum Beginn der Messung erteilt. Mit Ionisationskammern werden die drei relevanten Strahlungsintensitäten  $I_{\text{Bragg}}$ ,  $I_0$  und  $I_1$  gemessen und über schnelle Elektrometer als analoges

Spannungssignal an eine 16Bit A/D-PCI Wandlerkarte übergeben, wobei als zusätzliche Information die Position des Piezo als verstärktes Analogsignal des Dehnungsmessstreifens über dessen Ansteuerung ebenfalls an diese A/D-Karte übergeben wird. Die Daten für diesen Energiepunkt liegen nun in digitalisierter Form zur Weiterbearbeitung im Hauptspeicher des PC vor (Abbildung III.6). Daraus werden die relevanten Ergebnisse wie Absorption, XMCD-Signal und Piezo-Regelsignal (Kapitel III.3.5) berechnet und abgespeichert. Danach wird der nächste Energiepunkt angefahren.

### 3.2 Digitale Lock-In Funktion und Ermittlung des XMCD-Signals

Abbildung III.6 zeigt eine Messung an einer Pt/Fe-Vielfachlage bei einer Energie von  $E=11567\text{eV}$ , an der das XMCD-Signal der Pt  $L_3$  Kante am höchsten ist. Die blaue Kurve zeigt die gemessene Piezoposition ( $S_{\text{Piezo}}(t)$ ). Der Piezo schwingt mit einer Frequenz von  $f=5\text{Hz}$  sinusförmig mit einer bestimmten Amplitude um seine Mittelposition. Dort wird exakt die Braggbedingung für die  $\langle 400 \rangle$ -Gitterebene des Diamantkristalls<sup>41</sup> erfüllt, was am zeitlichen Verlauf sowohl der vom Kristall gestreuten Intensität ( $I_{\text{Bragg}}(t)$ : Grüne Kurve), als auch des transmittierten Strahls ( $I_0(t)$ : Rote Kurve und  $I_1(t)$ : Schwarze Kurve) direkt erkennbar ist. Bei jedem Nulldurchgang von  $S_{\text{Piezo}}(t)$  erreicht  $I_{\text{Bragg}}(t)$  sein Maximum, daher ist dessen Frequenz ( $f=10\text{Hz}$ ) genau doppelt so hoch, wie die des Piezo ( $f=5\text{Hz}$ ). Gleichzeitig sinkt während des Nulldurchgangs die Intensität des transmittierten Strahls drastisch ab und im Verlauf von  $I_0(t)$  und  $I_1(t)$  ist damit ebenfalls eine Modulation mit der doppelten Piezofrequenz erkennbar. Im Bereich konkaver Krümmung des Sinussignals ist die Winkelabweichung von der Braggbedingung des Diamantkristalls positiv, d.h. die Winkelstellung des Kristalls ist so gewählt, dass die rechte Flanke der Rockingkurve des Kristalls abgedeckt wird. Der transmittierte Strahl ist im mittel rechts zirkular polarisiert. Ist die Krümmung konvex, so befindet man sich auf der linken Seite der Rockingkurve, es liegt gemittelt links zirkulare Polarisation vor.

Der zeitabhängige Absorptionskoeffizient  $\mu(t)$  der Pt/Fe-Vielfachlage ergibt sich folgendermaßen aus dem zeitlichen Verlauf von  $I_0(t)$  und  $I_1(t)$ :

$$\mu(t) = \ln \frac{I_0(t)}{I_1(t)}. \quad (\text{III.2})$$

Prinzipiell muss der Absorptionskoeffizient  $\mu(t)$  aus einem spingemittelten, daher zeitlich konstanten Anteil  $\mu_0$  und einem spinabhängigen, folglich zeitabhängigen Anteil  $\mu_C(t)$  zusammengesetzt sein. Die Zeitabhängigkeit von  $\mu_C$  ergibt sich im Prinzip aus der Modulation des Polarisationsgrades und damit aus der Frequenz  $f=f_{\text{Piezo}}$  des Piezoantriebs.

$$\mu(t) = \mu_0 + P_{\text{Photon}}^{\text{eff}} M_{\text{mag}} \mu_C(t) = \mu_0 + P_{\text{Photon}}^{\text{eff}} M_{\text{mag}} \mu_C \cdot \sin(2\pi f t + \varphi) \quad (\text{III.3})$$

<sup>41</sup> Alle Messungen in dieser Arbeit wurden unter Verwendung des symmetrischen  $\langle 400 \rangle$ -Reflexes durchgeführt, der bis zu einer minimalen Energie von  $E=6950\text{eV}$  verwendbar ist. Für tiefere Energien müssen entweder die asymmetrischen  $\langle 220 \rangle$ - oder  $\langle 111 \rangle$ -Reflexe [JUS00] verwendet werden, oder ein Diamant mit anderer Oberflächenorientierung eingesetzt werden.

Hier ist  $P_{\text{Photon}}^{\text{eff}}$  der effektive, zeitlich gemittelte Polarisationsgrad des Lichtes (siehe Kapitel III.3.3) und  $M_{\text{mag}}$  der Magnetisierungsgrad der Probe in Richtung des einfallenden Photonenstrahls. Zum Startzeitpunkt der Messung kann der Piezo an jeder beliebigen Position stehen, d.h. der Beginn einer Messung ist mit dem zeitlichen Verlauf der Piezoschwingung unkorreliert. Zusätzlich besteht eine leichte Phasenverschiebung zwischen dem Piezopositionssignal  $S_{\text{Piezo}}(t)$  und  $I_0(t)$  bzw.  $I_1(t)$  (Abbildung III.6).

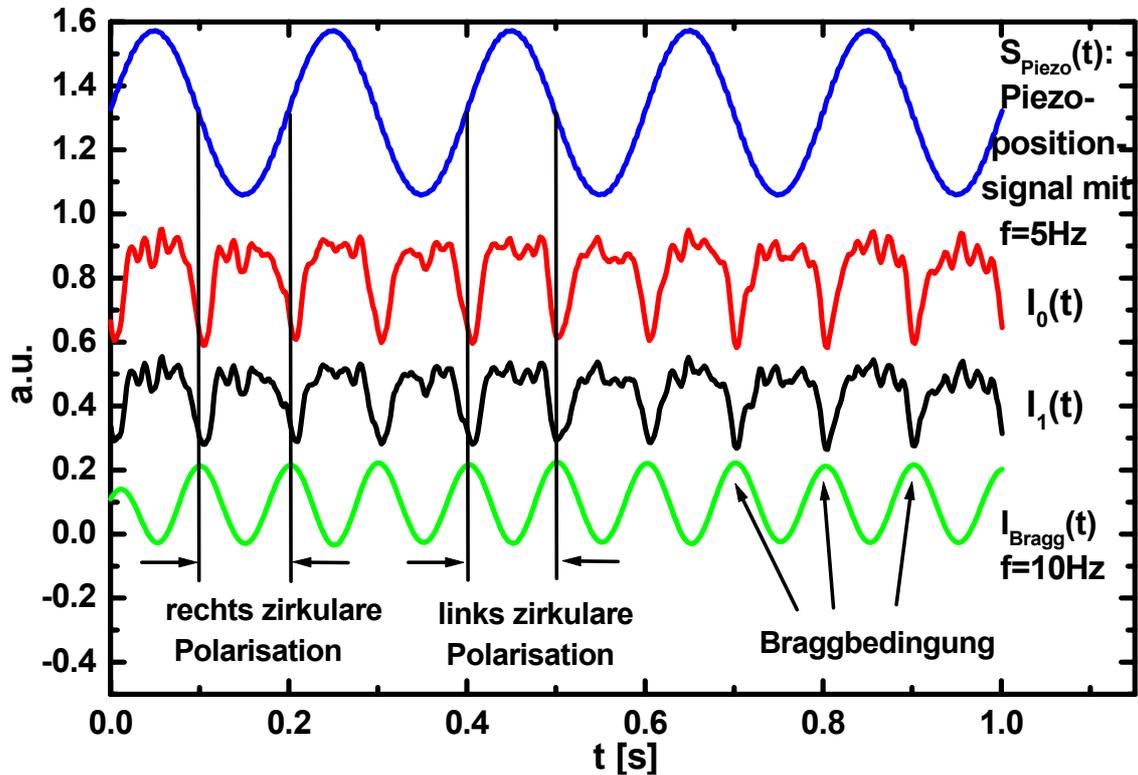


Abbildung III.6: Messung einer Pt/Fe-Vielfachlage bei  $E=11567\text{eV}$  (maximaler dichroischer Effekt an der Pt  $L_3$  Kante).

Zur Berechnung des zeitunabhängigen, spingemittelten Absorptionskoeffizient  $\mu_0$  spielen diese Phasenbeziehungen jedoch noch keine Rolle und man kann daher den Messzyklus von  $I_0(t)$  und  $I_1(t)$  bei einer bestimmten Energie einfach als Vielfachmessung von  $\mu_0$  betrachten. Eine numerische Mittelwertbildung der einzelnen Absorptionskoeffizienten  $\mu_0(t_i)$  liefert:

$$\mu_0 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \ln \frac{I_0(t_i)}{I_1(t_i)} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \mu_0(t_i). \quad (\text{III.4})$$

Zur Bestimmung des spinabhängigen Absorptionskoeffizienten  $\mu_C$  müssen aber zumindest die relativen Phasenlagen von  $S_{\text{Piezo}}(t)$ ,  $I_0(t)$  und  $I_1(t)$  zueinander bekannt sein. Alle Absolutbeträge und Phasen werden deshalb bezüglich zweier künstlich eingeführter und normierter  $\sin(2\pi ft)$ - und  $\cos(2\pi ft)$ -Funktionen (mit  $f=f_{\text{Piezo}}$ ) über eine numerische Punkt für Punkt-Projektion ermittelt. Man erhält damit einen Real- und Imaginärteil von  $\mu(t)$  in der sin- und cos-Projektion:

$$\Re(\mu^{Proj}(t)) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \ln \frac{I_0(t_i)}{I_1(t_i)} \cdot \sin(2\pi f t_i) \quad (\text{III.5})$$

$$\Im(\mu^{Proj}(t)) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \ln \frac{I_0(t_i)}{I_1(t_i)} \cdot \cos(2\pi f t_i) \quad (\text{III.6})$$

Und daraus den Absolutbetrag und die Phasenlage:

$$\text{Abs}(\mu^{Proj}(t)) = \sqrt{\Re(\mu^{Proj}(t))^2 + \Im(\mu^{Proj}(t))^2} \quad (\text{III.7})$$

$$\text{Phase}(\mu^{Proj}(t)) = \arctan \frac{\Im(\mu^{Proj}(t))}{\Re(\mu^{Proj}(t))} \quad (\text{III.8})$$

Ebenso wird für das Piezopositionssignal  $S_{\text{Piezo}}(t)$  und für die vom Diamant gestreute Intensität  $I_{\text{Bragg}}(t)$  mit den sin- und cos-Projektoren diese Werte bestimmt:

$$\text{Abs}(S_{\text{Piezo}}^{Proj}(t)) = \sqrt{\left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n S_{\text{Piezo}}(t_i) \cdot \sin(2\pi f t_i)\right)^2 + \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n S_{\text{Piezo}}(t_i) \cdot \cos(2\pi f t_i)\right)^2} \quad (\text{III.9})$$

$$\text{Abs}(I_{\text{Bragg}}^{Proj}(t)) = \sqrt{\left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n I_{\text{Bragg}}(t_i) \cdot \sin(2\pi f t_i)\right)^2 + \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n I_{\text{Bragg}}(t_i) \cdot \cos(2\pi f t_i)\right)^2} \quad (\text{III.10})$$

$$\text{Phase}(S_{\text{Piezo}}^{Proj}(t)) = \arctan \frac{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n S_{\text{Piezo}}(t_i) \cdot \cos(2\pi f t_i)}{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n S_{\text{Piezo}}(t_i) \cdot \sin(2\pi f t_i)} \quad (\text{III.11})$$

$$\text{Phase}(I_{\text{Bragg}}^{Proj}(t)) = \arctan \frac{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n I_{\text{Bragg}}(t_i) \cdot \cos(2\pi f t_i)}{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n I_{\text{Bragg}}(t_i) \cdot \sin(2\pi f t_i)} \quad (\text{III.12})$$

Die Phasenbeziehungen untereinander sind somit bekannt und aus dem Absolutbetrag von  $\mu^{Proj}(t)$  und seiner relativen Phasenlage zu  $S_{\text{Piezo}}^{Proj}(t)$  kann nun das XMCD-Signal bei der eingestellten Energie bestimmt werden:

$$\mu_C = \text{Abs}(\mu^{Proj}(t)) \cdot \cos(\text{Phase}(\mu^{Proj}(t)) - \text{Phase}(S_{\text{Piezo}}^{Proj}(t)) + \text{Phase}(\text{Offset}(f))) \quad (\text{III.13})$$

Die frequenzabhängige Offsetphase  $\text{Offset}(f)$  beschreibt die Phasenverschiebung zwischen dem Piezopositionssignal und der wirklichen Phasenlage des Diamanten, da die Halterung des Diamantplättchens und damit der Diamant nicht unbedingt in Phase mit dem Piezo liegen

muss und zusätzlich noch ein frequenzabhängiges Verhalten aufzeigen könnte. Messungen haben jedoch gezeigt, dass dieser „Phasenoffset“ für die hier benutzten Frequenzen (bis  $f = 10\text{Hz}$ ) nahe bei Null liegt. Er wurde im Experiment so gewählt, dass  $\mu_C$  ein Maximum annimmt.

### 3.3 Ermittlung des effektiven Polarisationsgrades

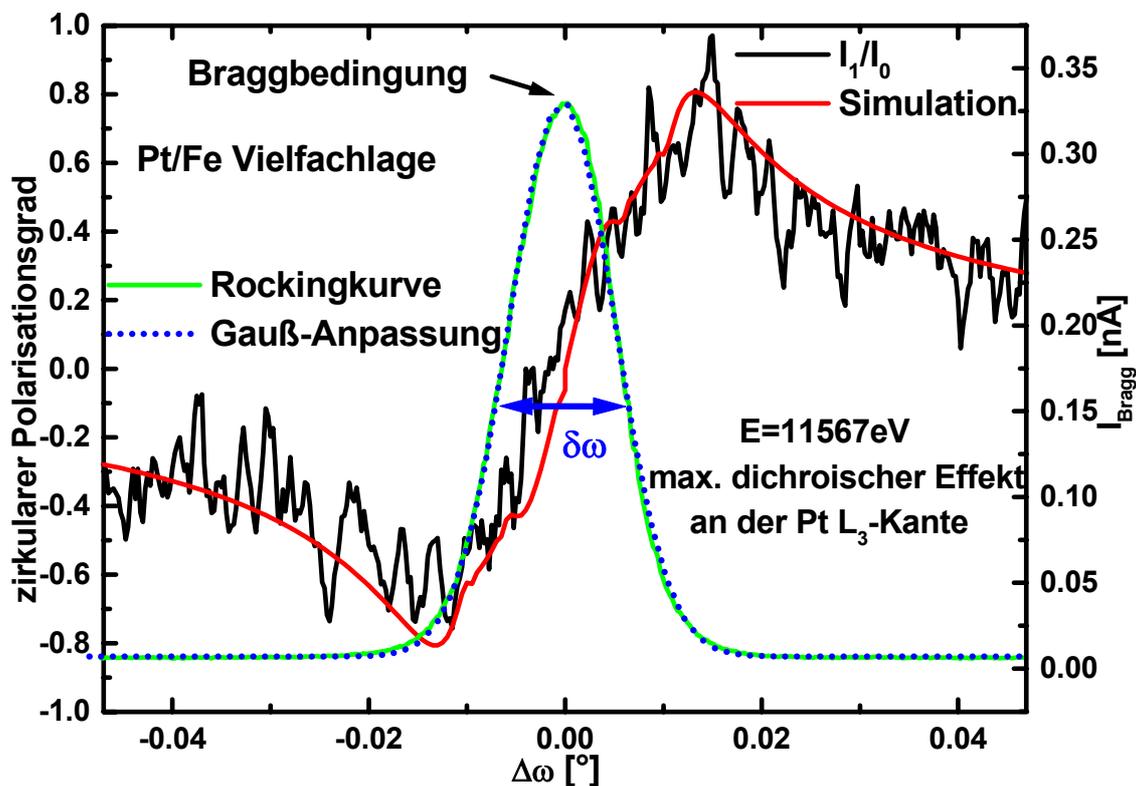


Abbildung III.7: Bestimmung des Polarisationsgrades durch Anpassung einer dichroischen  $I_1/I_0$ -Messung bei  $E=11567\text{eV}$  an der  $\text{Pt } L_3$  Kante einer  $\text{Pt/Fe}$ -Vielfachlage durch Vergleich mit einer Mathematica-Simulation.

Der Polarisationsgrad der transmittierten Strahlung hinter einem Diamant- $\lambda/4$ -Plättchen ist theoretisch nur eine Funktion des Abweichungswinkels  $\Delta\omega$  von der Braggbedingung<sup>42</sup>. In der Praxis muss jedoch noch die Winkeldivergenz der einfallenden Strahlung mit berücksichtigt werden. Diese kann aus dem Verlauf der vom Diamant gestreuten Intensität  $I_{\text{Bragg}}$ , die in Abhängigkeit vom Abweichungswinkels  $\Delta\omega$  von der Braggbedingung gemessen wurde, ermittelt werden.<sup>43</sup> Die volle Halbwertsbreite  $\delta\omega$  einer Gauß-Glocken-Anpassung an diesen Verlauf stellt damit die Winkeldivergenz dar. Für die Messung in Abbildung III.7 wurde sie somit zu  $\delta\omega = 0.016^\circ$  bestimmt. Die rote Kurve in Abbildung III.7 zeigt den mittels einer Simulation durch ein Mathematica-Programm [JUS00] [MAT00] berechneten Winkelverlauf des Polarisationsgrades. Die schwarze Kurve stellt eine Anpassung des Intensitätsverhältnisses  $I_1/I_0$  an diese Simulation dar, gemessen an der  $\text{Pt } L_3$  Kante einer magnetisch gesättigten  $\text{Pt/Fe}$ -Vielfachlage bei  $E=11567\text{eV}$ . Es ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung der Messung

<sup>42</sup> Eine schöne geometrische Herleitung dazu findet sich in [JUS00].

<sup>43</sup> Der Verlauf wird in der Literatur oft als „Rockingkurve“ und das Verfahren als „Rockingscan“ bezeichnet.

mit dem berechneten Verlauf des Polarisationsgrades. Der zirkulare Polarisationsgrad steigt (fällt) zunächst mit zunehmenden Abweichungswinkel von 0% auf annähernd  $\pm 80\%$  bei  $\Delta\omega = \pm 0.0134^\circ$  an, um danach langsam wieder bei sehr großen Abweichungswinkeln auf 0% abzufallen. Um nun einen maximalen Polarisationsgrad bei Messungen mit dem Lock-In Aufbau zu erreichen, sollte der Diamant nur zwischen  $\Delta\omega = \pm 0.0134^\circ$  hin- und herwechseln. Dies ließe sich idealerweise durch eine Rechteckfunktion als Ansteuersignal des Piezo erreichen. Leider weist die Rechteckfunktion des Piezo-Funktionsgenerators dazu einen zu großen zeitlichen „Jitter“ auf.

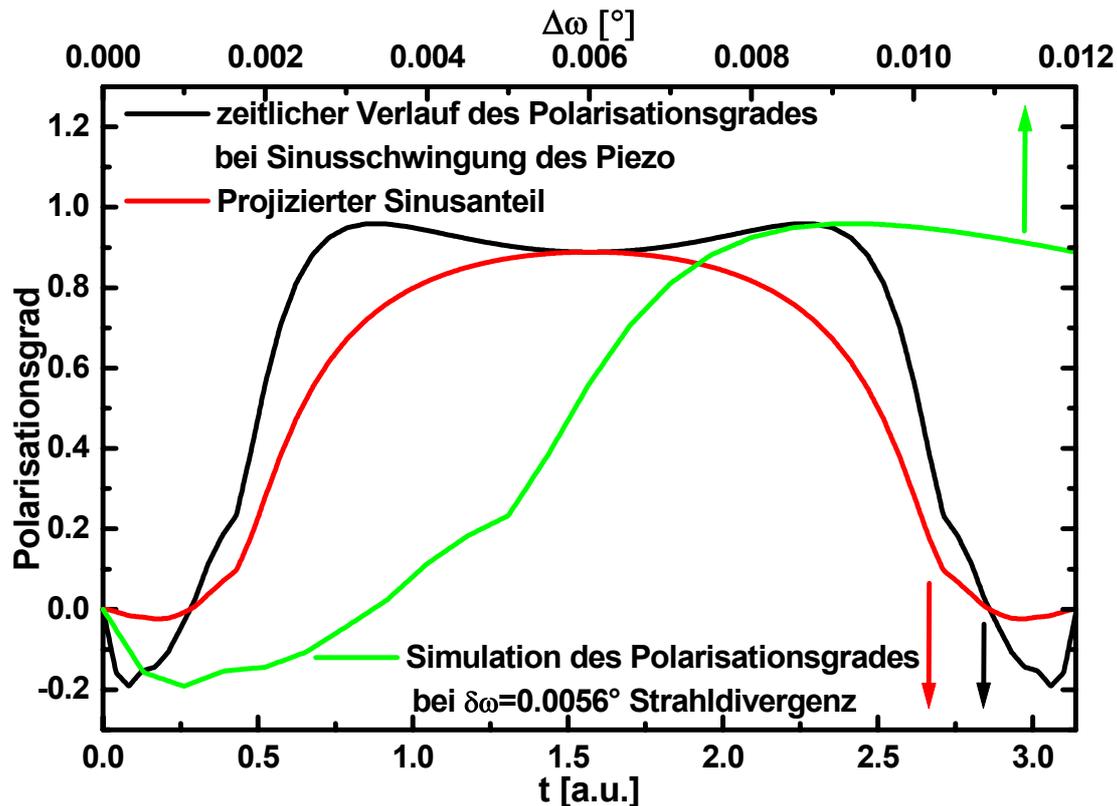


Abbildung III.8: Grüne Kurve: Simulation des Polarisationsgrades bei einer Strahldivergenz von  $\delta\omega = 0.0056^\circ$  in Abhängigkeit des (positiven) Abweichungswinkels. Schwarze Kurve: Verlauf des Polarisationsgrades bei einer Sinusschwingung des Piezo mit  $\Delta\omega = 0.012^\circ$  Schwingungsamplitude. Rote Kurve: Aus dem zeitlichem Verlauf herausprojizierter Sinusanteil.

Als mögliche Anregungsfrequenz des Piezo und damit des Diamanten kommt daher die im Steuergerät implementierte Sinusfunktion in Betracht. Diese hat jedoch den Nachteil, dass, abhängig von deren Amplitude, nur an wenigen Stellen der Abweichungswinkel mit maximaler Polarisation erreicht wird und damit der effektive Gesamtpolarisationsgrad drastisch verkleinert ist. Um diesen effektiven Polarisationsgrad zu berechnen, muss daher über eine halbe Sinusschwingung des Diamanten gemittelt werden. Abbildung III.8 zeigt die Simulation des Polarisationsgrades in Abhängigkeit des positiven Abweichungswinkels von der Braggbedingung des Diamanten (grüne Kurve) bis zu einem maximalen Winkel von  $\Delta\omega = 0.012^\circ$  bei einer Photonenenergie von  $E = 11567\text{eV}$ . Die aus der Halbwertsbreite der zugehörigen Rockingkurve bestimmte Strahldivergenz beläuft sich hier auf  $\delta\omega = 0.0056^\circ$ . Die schwarze Kurve zeigt den zeitlichen Verlauf des Polarisationsgrades bei einer halben Sinusschwingung mit einer Amplitude von  $\Delta\omega = 0.012^\circ$  des Diamanten aus der Braggbedingung heraus. Eine weite-

re Verkleinerung des Polarisationsgrades ergibt sich durch die sinusförmige Lock-In Funktion. Durch sie wird aus dem zeitlichen Verlauf des Polarisationsgrades nur der Sinusanteil herausprojiziert. Die rote Kurve in Abbildung III.8 beschreibt den zeitlichen Verlauf dieses herausprojizierten Anteils. Um nun den effektiven Gesamtpolarisationsgrad zu ermitteln, muss daraus das zeitliche Mittel gebildet werden und für die angegebenen Parameter in Abbildung III.8 ergibt sich so ein effektiver Polarisationsgrad von 51%.

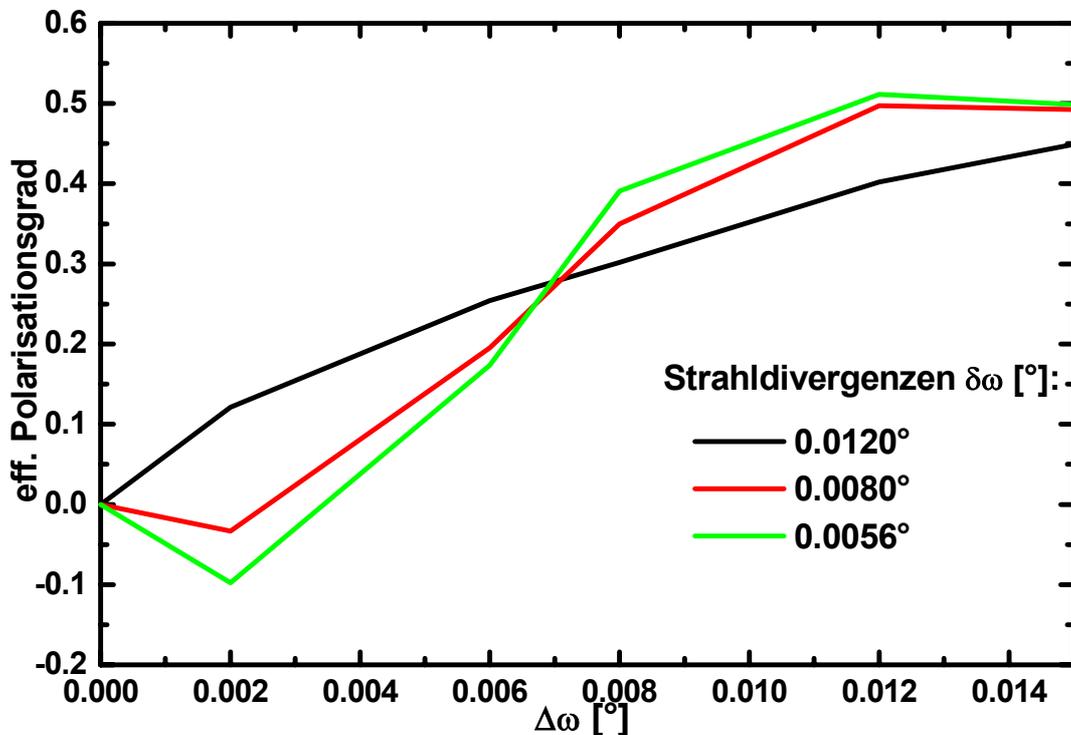


Abbildung III.9: Effektiver erreichbarer Polarisationsgrad an der rechten Seite des Braggwinkels mit einer Sinusschwingung des Diamanten bei unterschiedlichen Strahldivergenzen  $\delta\omega$  in Abhängigkeit des Abweichungswinkels  $\Delta\omega$  als Schwingungsamplitude. Nullpunkt ist die Braggbedingung des Diamanten.

In Abbildung III.9 sind aus den simulierten Polarisationsverläufen die berechneten effektiven Polarisationsgrade für drei unterschiedliche Divergenzen ( $\delta\omega = 0.0056^\circ$ ,  $0.008^\circ$  und  $0.012^\circ$ ) des einfallenden Synchrotronlichtes bei einer Photonenenergie<sup>44</sup> von  $E = 11567\text{eV}$  in Abhängigkeit vom Abweichungswinkel  $\Delta\omega$  von der Braggbedingung bei einer Sinusschwingung des Diamanten mit ebendiesem Winkel  $\Delta\omega$  als Amplitude aufgetragen. Die erreichbaren effektiven Polarisationsgrade sind zum Teil erheblich geringer als 50%. Bei sehr kleinen Amplituden und geringen Strahldivergenzen kann es außerdem vorkommen, dass der effektive Polarisationsgrad an der rechten Seite des Braggwinkels negativ wird. Wie man sieht, ergibt sich bei der hier ermittelten Strahldivergenz von  $\delta\omega = 0.0056^\circ$  gerade ein maximaler effektiver Polarisationsgrad von 51% bei einem Abweichungswinkel von  $\Delta\omega = 0.012^\circ$ . Für negative Abweichungswinkel, d.h. die Positionen links der Braggbedingung, gilt mit vertauschten Vorzeichen das oben gesagte, da die Betrachtungen punktsymmetrisch zum Ursprung ( $\Delta\omega = 0^\circ$ , Polarisationsgrad = 0) sind.

<sup>44</sup> Der Polarisationsgrad ist nur schwach energieabhängig und wurde bei den Messungen im Bereich der Pt L<sub>3</sub> Kante daher als energieunabhängig angenommen.

### 3.4 Ermittlung der besten Lock-In Parameter und Rauschbetrachtungen

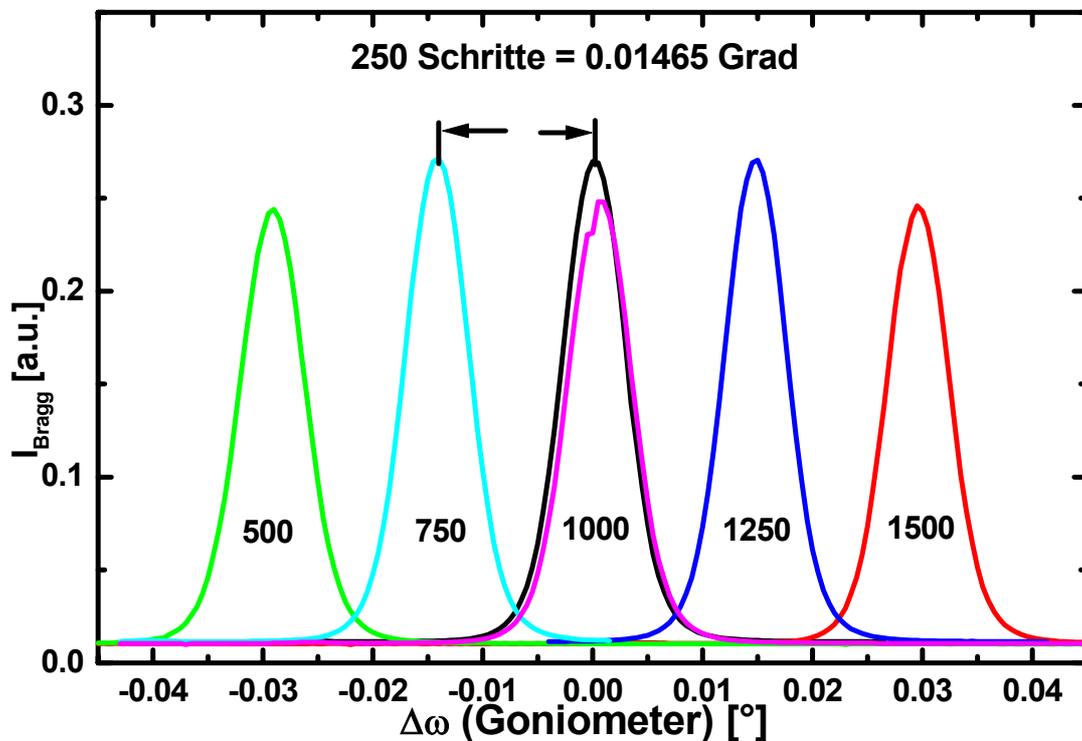


Abbildung III.10: Bei verschiedenen Piezopositionen mit dem Goniometer aufgenommene Rockingkurven des Diamanten.

Der Piezoantrieb kann nur durch Angabe von Schritten im Bereich von 0 bis 2000 eine bestimmte Winkelposition des Diamanten anfahren. Daher musste die Beziehung Winkel[°] zu Piezoschritten geklärt werden. Gleichzeitig wurde dadurch ermittelt, inwieweit die Winkelposition des Diamanten bei mehrmaligem Wechsel der Piezoposition und des Goniometerwinkels reproduzierbar ist. Dazu wurde mit dem Goniometer mehrmals die gesamte Rockingkurve des Diamanten abgefahren, während der Piezo sich auf verschiedenen Schrittpositionen befunden hatte (Abbildung III.10). Das Verhältnis Winkel[°]/Piezoschritt beträgt somit  $5.86 \cdot 10^{-5}$ . Die Reproduzierbarkeit der Winkelposition ergab bei wiederholter Messung der 1000 Schritt-Startposition nur eine Winkelabweichung der Braggbedingung von  $\approx +5 \cdot 10^{-4}$  [°], wobei selbst diese kleine Abweichung durch eine Regelung des Piezo (Kapitel III.3.5) kompensiert werden muss, um befriedigende XMCD Ergebnisse zu erzielen. Zusätzlich ist zu erwähnen, dass zwischen den Messungen in Position 500 und 750 eine Neuinjektion des Synchrotrons stattgefunden hat, was eine sehr leichte Energieverschiebung der monochromatisierten Strahlung und damit des Braggwinkels mit sich bringen kann.

Zum Vergleich der theoretisch berechneten effektiv erreichbaren Polarisationsgrade (Abbildung III.9) wurden für verschiedene Abweichungswinkel  $\Delta\omega$  XMCD-Spektren an der Pt L<sub>3</sub> Kante der Pt/Fe-Vielfachlagenprobe aufgenommen. Wie in Abbildung III.11 zu sehen ist, erreicht das XMCD-Signal für  $\Delta\omega = 0.012^\circ$  seinen höchsten Wert und sinkt für größere Abweichungswinkel ( $\Delta\omega = 0.015^\circ$ ) wieder ab. Dieses Verhalten spiegelt annähernd den theoretisch berechneten Verlauf des Polarisationsgrades in Abbildung III.9 für die Strahldivergen-

zen  $\delta\omega = 0.008^\circ$  und  $\delta\omega = 0.0056^\circ$  wieder. Für  $\Delta\omega = 0.002^\circ$  sollte theoretisch durch den Wechsel der Polarisationsrichtung ein positives XMCD-Signal erkennbar sein. Dazu lässt aber das Signal-Rausch Verhältnis der Messungen in Abbildung III.11 (schwarze Kurve) keine direkte Aussage zu.

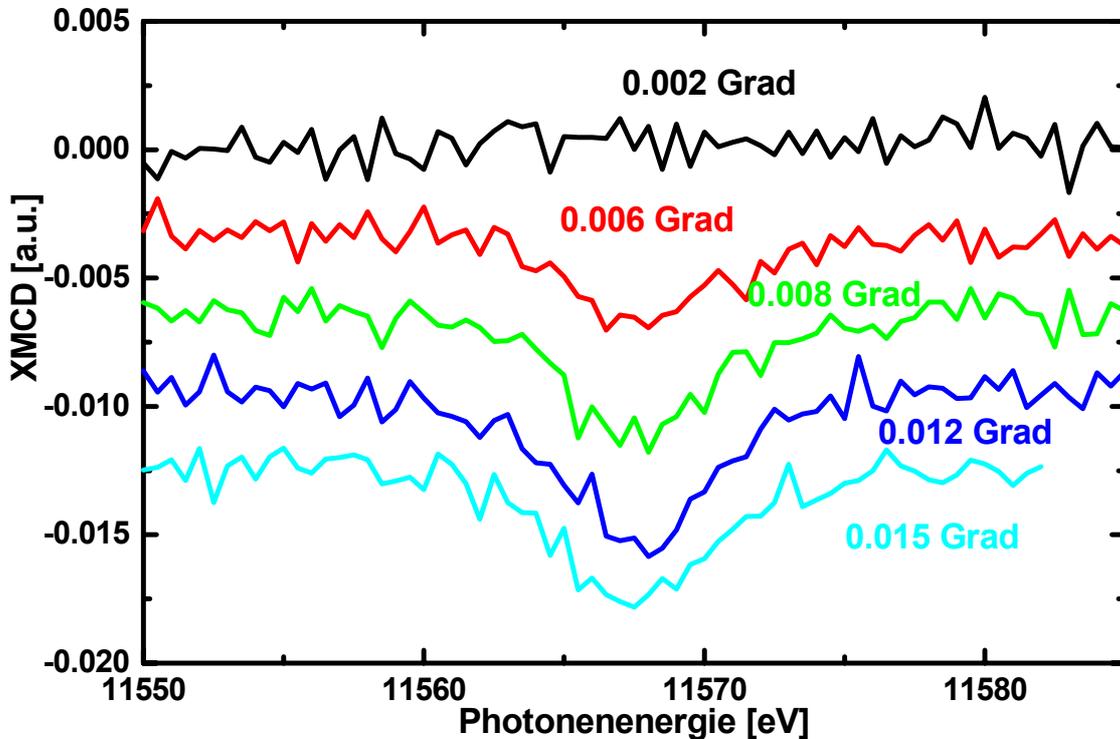


Abbildung III.11: XMCD-Messungen an der Pt  $L_3$  Kante der Pt/Fe-Vielfachlage bei verschiedenen Abweichungswinkeln und  $f = 2\text{Hz}$ . Bei  $\Delta\omega = 0.012^\circ$  ist der effektive Polarisationsgrad am höchsten.

Um nun für den Abweichungswinkel maximaler Polarisation die beste Diamant-Schwingungsfrequenz zu bestimmen, wurde eine Messung der  $I_0$ -Intensität bei fester Diamantposition ( $f_{\text{Piezo}} = 0\text{Hz}$ ) durchgeführt. In Abbildung III.12 ist eine solche Messung aufgezeigt, wobei die Abtastfrequenz der A/D-Wandlerkarte auf  $200\text{Hz}$  festgelegt wurde, um nach einer Fourier-Transformation das Frequenz-Rauschspektrum bis  $100\text{Hz}$  zu ermitteln. Damit für eine spätere Schnelle Fourier-Transformation (FFT: Fast Fourier-Transformation) die benötigte Punktzahl in Potenzen von 2 schon direkt durch die Messung ohne spätere Interpolation vorhanden ist, wurde insgesamt mit  $t = 81.92\text{s}$  gemessen, was somit  $2^{14} = 16384$  Messpunkte ergab.

Interessant ist der rot markierte Bereich in Abbildung III.12 für  $13\text{s} \leq t \leq 15\text{s}$ . Hier fällt die  $I_0$ -Intensität stark ab. Dieses Verhalten ist auch in der gestreuten Intensität  $I_{\text{Bragg}}$  beobachtbar und zeigte sich schon bei früheren konventionellen Messungen. Es kann sich daher nicht um Fehlstellungen der Position des Diamanten o.Ä. handeln, sondern seine Ursache muss im Monochromator oder in der Wigglerstrahlung selbst zu finden sein. Die wahrscheinlichste Erklärung sind Strahllageänderungen, die Intensitätsschwankungen bis zu  $10\%$  im monochromatisierten Licht verursachen können [JUS00].

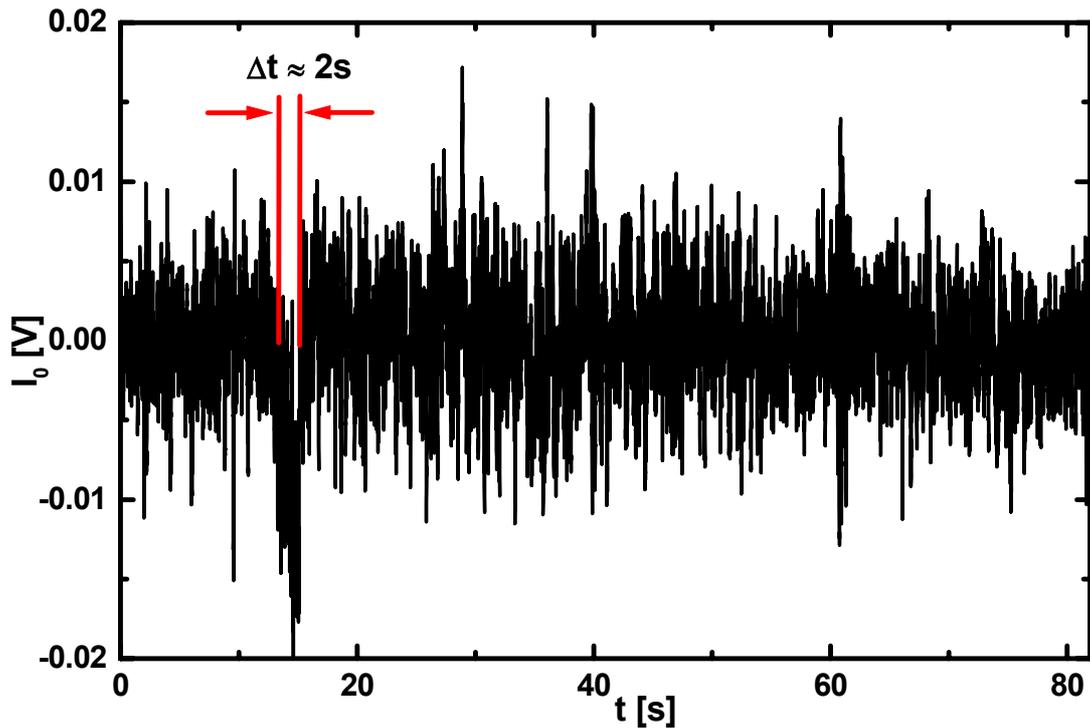


Abbildung III.12:  $I_0$ -Messung bei fester Diamantposition ( $f_{\text{piezo}}=0\text{Hz}$ ) mit 200Hz Abtastfrequenz und  $2^{14}=16384$  Einzelpunkten ( $t=81.92\text{s}$ ).

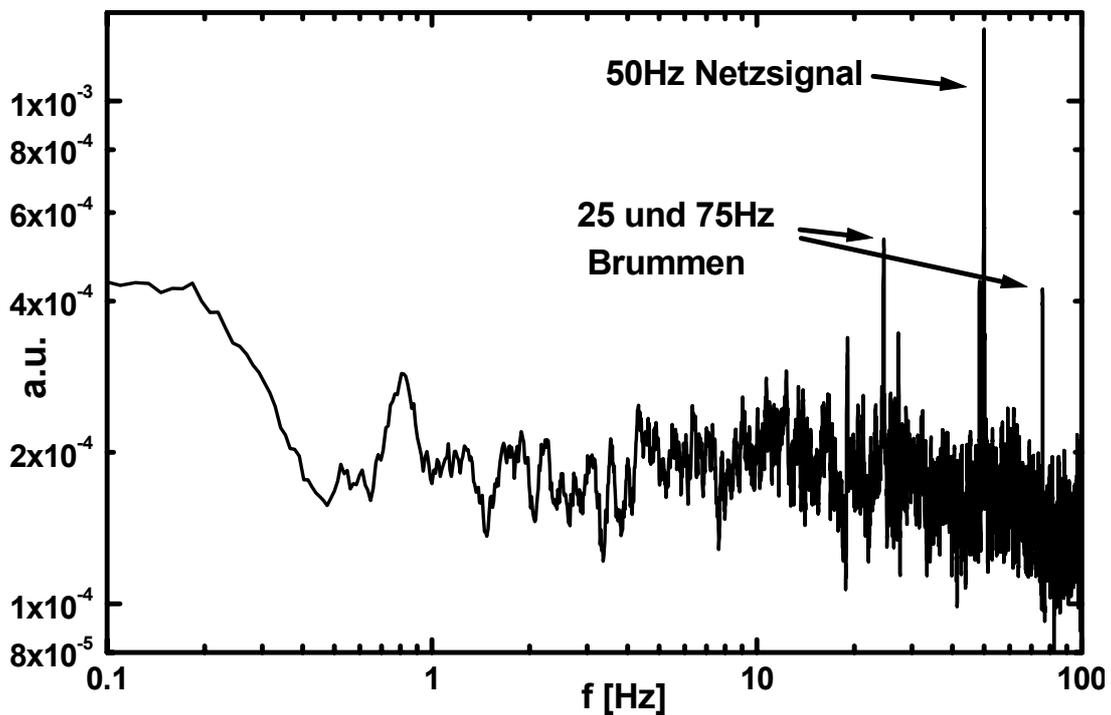


Abbildung III.13: Frequenzspektrum von  $I_0$  aus Abbildung III.12 durch FFT.

Bei diskret aufgenommenen Daten gibt es das Problem der *Nyquist*-Frequenz  $f_c = (2\Delta t)^{-1}$ , welche die Obergrenze der durch die Fourier-Transformation noch erfassbaren Frequenzen einer gemessenen Funktion  $h(t)$  in den Zeitabständen  $\Delta t$  darstellt (Abtasttheorem von Shannon und Raabe [RAB39]). Fourier-transformiert man ein Signal, das Frequenzen oberhalb  $f_c$

enthält, so werden diese auf Frequenzen unterhalb von  $f_c$  abgebildet und sie erzeugen so genannte Spiegelfrequenzen, die an dieser Stelle im Frequenzspektrum eigentlich nicht auftreten. Dieses so genannte Aliasing-Verhalten sieht man deutlich in Abbildung III.13. Das unvermeidliche Netzsignal bei  $f=50\text{Hz}$  besitzt eine Amplitude, die sich stark vom Untergrundrauschen abhebt. Seine Oberwellen bei  $f=n\cdot 50\text{Hz}$  (mit  $n=2, 3, 4, \dots$ ) befinden sich für  $n=2$  genau auf und für  $n>2$  oberhalb der *Nyquist*-Frequenz  $f_c$ . Daher entstehen Spiegelfrequenzen wiederum bei  $f=50\text{Hz}$ , deren Amplitude dadurch eine noch stärkere Erhöhung erfährt. Sehr deutlich ist noch ein Brummen bei  $f=25\text{Hz}$  beobachtbar, mit dritter Oberwelle bei  $75\text{Hz}$  und zweiter bei  $50\text{Hz}$ , die daher aber nicht vom  $50\text{Hz}$ -Netzbrummen trennbar ist. Die Ursache dieses  $25\text{Hz}$ -Brummen liegt vermutlich in Langzeitoszillationen des Ringstroms begründet. Betrachtet man Abbildung III.13 nun global, so lässt sich erkennen, dass ab  $f\approx 0.2\text{Hz}$  die Rauschamplitude um mehr als einen Faktor 2 abfällt und in weißes Rauschen mit näherungsweise gleich bleibender Amplitude übergeht. Für Frequenzen oberhalb  $f\approx 50\text{Hz}$  geht das weiße Rauschen langsam in elektronisches  $1/f$ -Rauschen über. Lokal existieren Rauschminima, die sich aber nicht grundsätzlich sehr vom Untergrund abheben und daher keine eindeutige Bestimmung einer optimalen Lock-In Frequenz auf diese Art zulassen. Es lässt sich aber schon allein aus dem eindeutigen Abfall der Rauschamplitude ab  $0.2\text{Hz}$  erkennen, dass mit Einsatz von Lock-In Technik eine Rauschverringerung bei diesem Messaufbau um mindestens einen Faktor 2 möglich ist.

Zur Ermittlung der optimalen Diamant Flipp-Frequenz wurde daher für verschiedene Frequenzen im Bereich  $0.5\text{Hz} \leq f_{\text{Piezo}} \leq 10\text{Hz}$  eine Serie von XMCD-Messungen an der Pt  $L_3$  Kante durchgeführt (Abbildung III.14). Das beste Signal-Rausch Verhältnis wird bei  $f_{\text{Piezo}} = 5\text{Hz}$  erreicht.

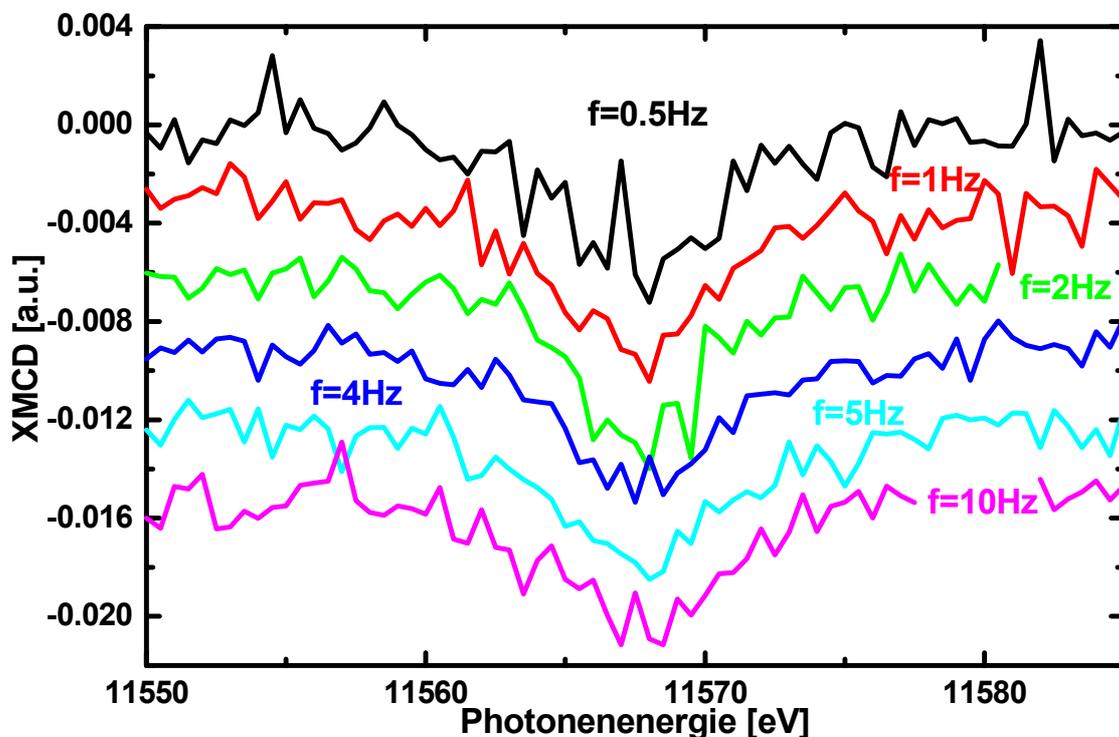


Abbildung III.14: Ermittlung der besten Piezo-Frequenz mit  $\Delta\omega = 0.012^\circ$ . Bei  $f_{\text{Piezo}} = 5\text{Hz}$  liegt das beste Signal-Rausch Verhältnis vor.

Abbildung III.15 zeigt den auf Kantenhub eins normierte spingemittelte Absorptionskoeffizient  $\mu_0$  und das dazugehörige XMCD-Signal der Pt/Fe-Vielfachlage an der Pt  $L_3$  Kante. Die schwarzen Kurven sind frühere Messungen [JUS00], die bei konstantem Magnetfeld aufgenommen wurden mittels konventionellem Flippen des Diamanten zwischen den Winkelpositionen mit maximalem Polarisationsgrad von hier  $\sim 80\%$ . Die gesamte benötigte Zeit pro Energiepunkt betrug bei dieser Messung im Mittel 52.3 Sekunden. Dem steht eine gemittelte Dauer pro Punkt von insgesamt 170.5 Sekunden bei der Messung mit optimierten Lock-In Parametern (rote Kurven) gegenüber, wobei hier der berechnete effektive Polarisationsgrad (Kapitel III.3.3) 51% beträgt.

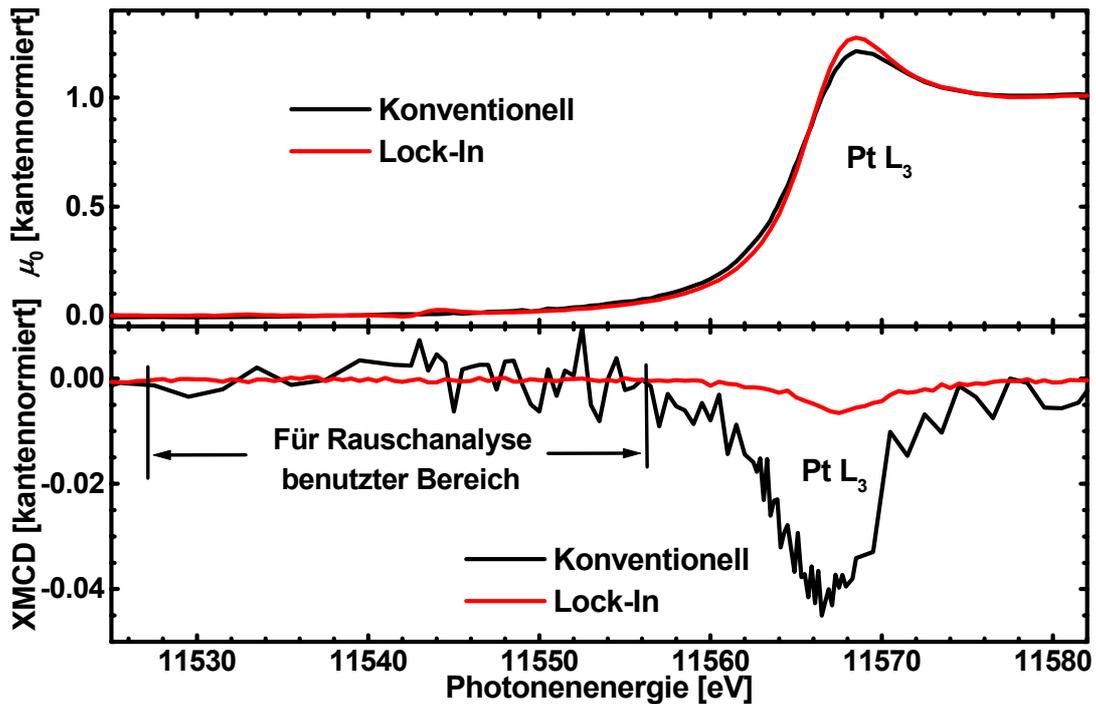


Abbildung III.15: Vergleich der kantennormierten Absorption und auf 100% Polarisation normierten XMCD-Signale, gemessen mit optimierten Parametern mit Lock-In Technik und konventionell.

Obwohl beide Messungen bei magnetischer Sättigung durchgeführt wurden und beide sowohl auf Kantenhub eins als auch auf 100% Polarisationsgrad normiert sind, besteht ein drastischer Unterschied in der Höhe der XMCD-Signale an der Pt  $L_3$  Kante von einem Faktor von 6.8. Dieser Unterschied stammt folglich von der Pt/Fe-Probe selbst und als einzige Erklärung kommen demzufolge nur Alterungseffekte der Probe in Frage. Die Messungen liegen über zwei Jahre auseinander, wobei die Probe in dieser Zeit an Luft gelagert wurde. Deshalb ist es recht wahrscheinlich, dass die Fe-Lagen durch den Luftsauerstoff oxidiert sind. Ein Hinweis darauf kann die Höhe der weißen Linie an der Pt  $L_3$  Kante geben. Bei der Lock-In Messung ist sie im Vergleich zu der konventionellen Messung stärker ausgeprägt, was auf eine höhere Anzahl freier elektronischer Zustände an der Fermikante hindeutet, entstanden durch Elektronenzug am Platin durch angelagerten Sauerstoff am Eisen.

In Tabelle III.1 sind die Messzeiten und absoluten Rauschpegel der kantennormierten XMCD-Signale aus Abbildung III.15 gegenübergestellt. Bei reiner Photonostatistik sollte bei einer Verlängerung der Messdauer um das  $170.5\text{s} / 52.3\text{s} \approx 3.26$ -fache das Rauschen um einen Faktor von  $\sqrt{3.26} \approx 1.81$  abnehmen. Der absolute Rauschpegel ist jedoch bei der Lock-In Mes-

sung um einen Faktor 14.5 verringert. Diese Abnahme des Rauschens ist daher nicht auf reine Messzeitverlängerung zurückzuführen, sondern liegt in der Anwendung der Lock-In Technik selbst begründet. Um mit der konventionellen Technik einen gleichartigen Rauschpegel zu erreichen, müsste diese Messzeit um einen Faktor  $(14.5)^2 / 3.26 \approx 64.5$  erhöht werden<sup>45</sup>, was zu einer gesamten neuen Messdauer von  $52.3\text{s} \cdot 64.5 \approx 3373\text{s}$  pro gemessenem Energiepunkt führen würde.

	Messdauer	Rauschen absolut	$\frac{\text{Rauschen}}{3.79 \cdot 10^{-3}}$	$\sqrt{\frac{\text{Messdauer}}{52.3\text{s}}}$	$\left(\frac{\text{Rauschen}}{3.79 \cdot 10^{-3}}\right)^{-1}$
Konventionell	52.3s	$3.79 \cdot 10^{-3}$	1	1	1
Lock-In	170.5s	$2.61 \cdot 10^{-4}$	$6.90 \cdot 10^{-2}$	1.81	14.5

**Tabelle III.1: Vergleich der Messzeiten und Rauschpegel von konventioneller zu Lock-In Messtechnik.**

Für einen Vergleich des gemessenen Lock-In XMCD-Rauschpegels mit der Photonenstatistik muss die Photonenabsorptionsrate in den Ionisationskammern bei einer bestimmten Energie bekannt sein. Mit Luft als Füllgas der Kammern wird die Energie  $E = 34.4\text{eV}$  [THO02] benötigt, ein Elektron-Loch-Paar zu erzeugen. Bei einer Messdauer von  $t = 120\text{s}$  und einem mittleren Strom von  $I_0 = 2.28\text{nA}$  und  $I_1 = 2.33\text{nA}$  beträgt die Gesamtanzahl der absorbierten Photonen damit:

- 1. Ionisationkammer:  $I_0 = 5.08 \cdot 10^9 \pm 7.13 \cdot 10^4$  Photonen
- 2. Ionisationkammer:  $I_1 = 5.19 \cdot 10^9 \pm 7.20 \cdot 10^4$  Photonen

Den Rauschpegel, der alleine durch die Photonenstatistik gegeben ist, erhält man durch Annahme einer gedachten „XMCD-Nulllinie“

$$\mu_c = \ln\left(\frac{I_0}{I_1}\right) - \ln\left(\frac{I_0}{I_1}\right) = 0 \quad (\text{III.14})$$

mit Berechnung des dazugehörigen Fehlers

$$\Delta f = \pm \left( \frac{\Delta I_0}{I_0} + \frac{\Delta I_1}{I_1} + \frac{\Delta I_0}{I_0} + \frac{\Delta I_1}{I_1} \right) = \pm 2 \left( \frac{\Delta I_0}{I_0} + \frac{\Delta I_1}{I_1} \right) = \pm 5.58 \cdot 10^{-5}. \quad (\text{III.15})$$

Dem steht ein gemessener Rauschpegel von  $\pm 7.86 \cdot 10^{-5}$  gegenüber, der sich aus den Rohdaten, die zu Abbildung III.15 führen, ermitteln lässt. Die Photonenstatistik ist somit mit diesem experimentellen Aufbau an der Beamline BW4 fast erreicht<sup>46</sup>. Mehrere Probleme mussten gelöst werden, um diese hervorragende Statistik zu erreichen. Die beiden wichtigsten sollen nun diskutiert werden.

<sup>45</sup> Wiederum nur unter der Voraussetzung der Anwendbarkeit reiner Photonenstatistik.

<sup>46</sup> Der Strahlplatz BW4 besitzt nur einen sehr geringen realen Photonenfluss für eine Wiggler-Beamline. Obwohl mit einem Fluss von  $10^{12}$  Photonen/s [BW402] am Probenort angegeben, wurde dieser nur in der Größenordnung von  $10^9$  Photonen/s nach dem Monochromator bestimmt, eher typisch für Bending-Magnet Strahlplätze.

### 3.5 Problem 1: Goniometerabweichung

Auch für XMCD-Messungen an einer Nahkante, muss sich der zu vermessende Energiebereich über mindestens 40eV erstrecken (z.B. Abbildung III.15). Durch den energieabhängigen Braggwinkel (Gl. III.1) muss bei Veränderung der Photonenenergie das Goniometer auf den dazugehörigen neuen Braggwinkel gefahren werden. Der gesamte Aufbau Goniometer-Piezo weist jedoch beim Winkelverfahren immer eine Abweichung auf (s.a. Kapitel III.3.4). Dadurch weicht die vom Goniometer angefahrte Winkelposition immer weiter vom wirklichen Braggwinkel ab und es musste durch eine Nachregelung mit Hilfe des Piezo sichergestellt werden, dass der Diamant bei jeder Energie exakt um die dazugehörige Braggbedingung geflippt wird<sup>47</sup>.

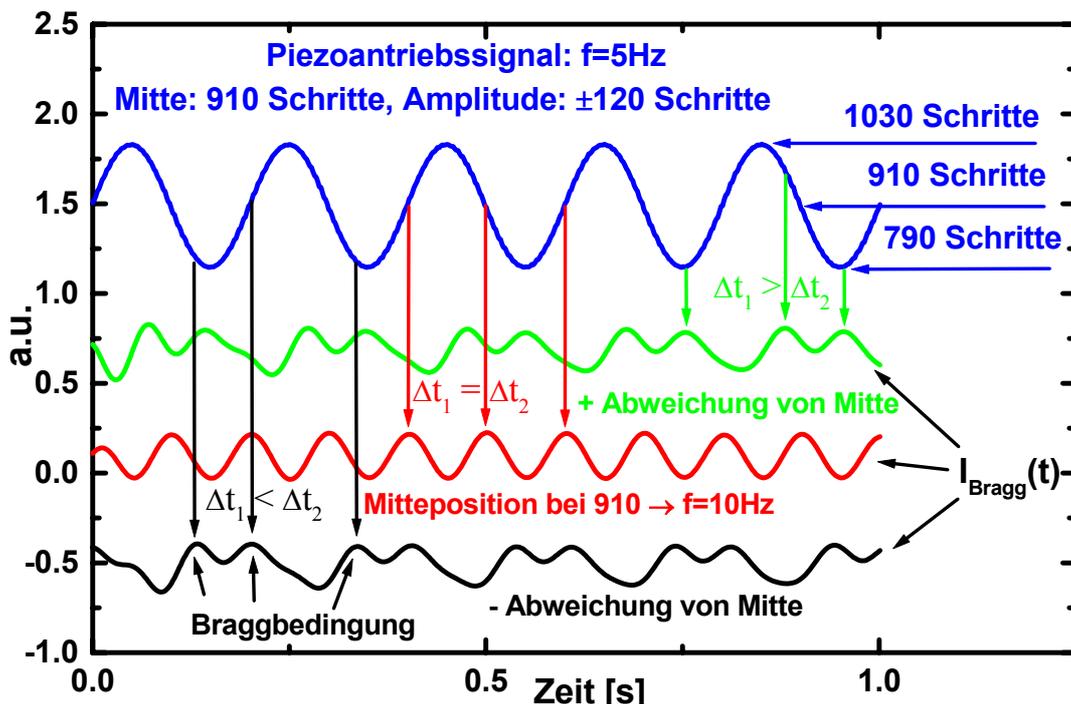


Abbildung III.16: Die gestreute Braggintensität  $I_{\text{Bragg}}(t)$  wird als Regelsignal benutzt.

Die Problematik dazu verdeutlicht Abbildung III.16. Die blaue Kurve spiegelt das Piezoantriebssignal wider, das aber keine Rückschlüsse auf die absolute Winkelposition des Diamanten bezüglich seiner Braggbedingung zulässt. So flippt der Piezo immer mit einer Amplitude von  $\pm 120$  Schritten um seine absolute Position von hier 910 Schritten, das dazugehörige Signal der gestreuten Braggintensität kann aber völlig unterschiedlich sein, je nach relativer Winkelabweichung des Diamanten von seiner Braggbedingung bezüglich dieser Piezomittelposition. Stimmt die Braggbedingung des Diamanten genau mit dem Nulldurchgang des Piezo überein, so erreicht die gestreute Intensität  $I_{\text{Bragg}}(t)$  (rote Kurve) immer dort ihr Maximum und ihre Frequenz ist daher doppelt so hoch wie die des Antriebssignals. Bei leichter positiver oder negativer Abweichung von dieser Mittelposition, wird die Braggbedingung nicht mehr im Nulldurchgang des Piezos erreicht, die zeitliche Abfolge ist somit nicht mehr symmetrisch und in der gestreuten Intensität treten zusätzlich noch andere Frequenzanteile auf (grüne und

<sup>47</sup> Da die gesamte Messdauer minimiert werden sollte, kam eine jeweilige Messung der gesamten Rockingkurve an jedem neuen Energiepunkt nicht in Frage, wie z.B. von Suzuki et al. durchgeführt [SUZ01].

schwarze Kurve). Dadurch war es nun möglich  $I_{\text{Bragg}}(t)$  als Regelsignal zu benutzen, um ein offsetfreies XMCD-Signal mit der erforderlichen Genauigkeit von  $6 \cdot 10^{-5} [^\circ]$  über den gesamten Energiebereich zu erreichen.

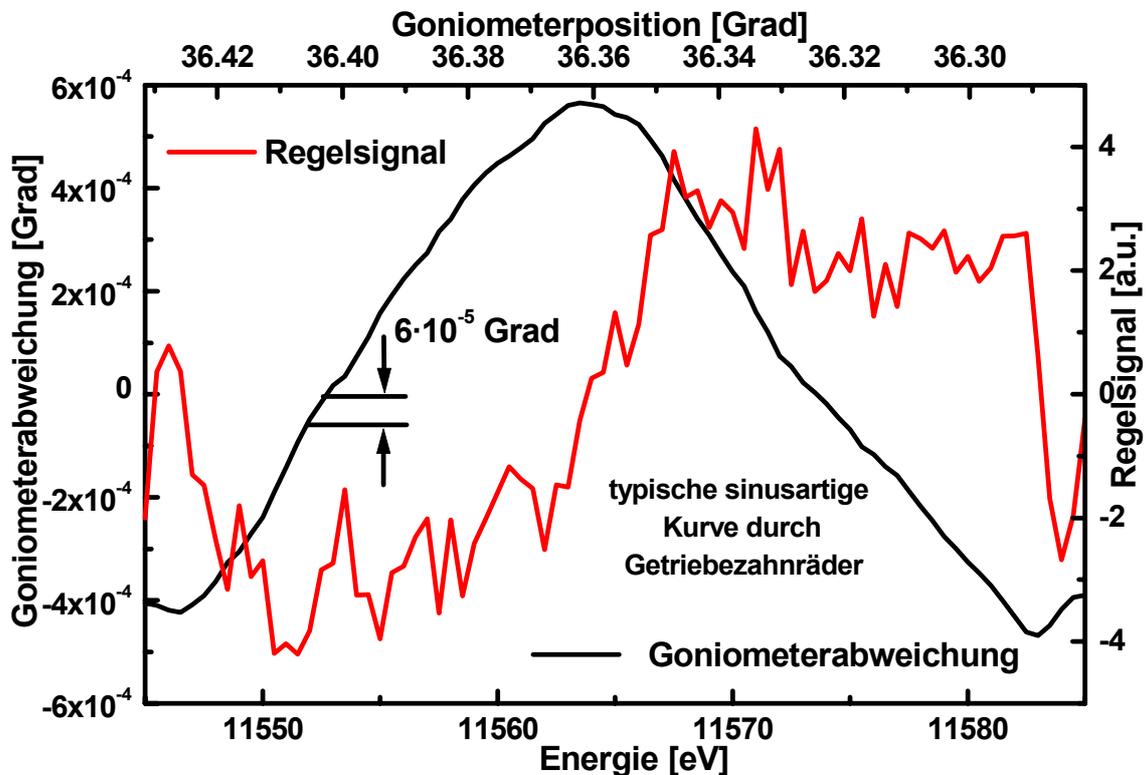


Abbildung III.17: Winkelabweichung des Goniometers im Laufe eines Energiescans (schwarze Kurve) und das dazugehörige Regelsignal an den Piezo (rote Kurve), um diese Abweichung auszugleichen.

Das Regelsignal  $S_{\text{Regel}}$  wird mit Hilfe von Gl. III.10 bis III.12 wie folgt bestimmt:

$$S_{\text{Regel}} = \text{Abs}(I_{\text{Bragg}}^{\text{Proj}}(t)) \cdot \cos(\text{Phase}(I_{\text{Bragg}}^{\text{Proj}}(t)) - \text{Phase}(S_{\text{Piezo}}^{\text{Proj}}(t)) + \text{Phase}_{\text{Regel}}(\text{Offset}(f))) \quad (\text{III.16})$$

Und damit die dazugehörige neue absolute Mittelposition des Piezo  $\text{Pos}_{\text{Neu}}$  aus der alten Position  $\text{Pos}_{\text{Alt}}$  direkt in Schritte mit einer noch zu bestimmenden frequenzabhängigen Regelkonstanten  $\text{const.}(f)$ :

$$\text{Pos}_{\text{Neu}}(\text{Schritte}) = \text{Pos}_{\text{Alt}}(\text{Schritte}) - \text{const.}(f) \cdot S_{\text{Regel}} \quad (\text{III.17})$$

Dieses Regelverhalten entspricht dem eines integrierenden Reglers (I-Regler). Die Offsetphase  $\text{Phase}_{\text{Regel}}(\text{Offset}(f))$  in Gl. III.16 musste nun nur einmal bei einer einzigen Messung einer Rockingkurve bei beliebiger Energie so bestimmt werden, dass das Regelsignal  $S_{\text{Regel}}$  bei Erreichen dieser Braggbedingung verschwindet. Durch geeignete Wahl der Regelkonstanten<sup>48</sup>  $\text{const.}(f)$  war es nun möglich, die Braggbedingung als Mittelposition des Piezo in jedem neuen Energiepunkt auf besser als 1 Schritt ( $< 5.86 \cdot 10^{-5} [^\circ]$ ) zu treffen und somit die erforderliche Genauigkeit von  $6 \cdot 10^{-5} [^\circ]$  im gesamten Energiebereich zu erreichen. Abbildung III.17 zeigt das ermittelte Regelsignal (rote Kurve) zusammen mit der dadurch bestimmten Goniomete-

<sup>48</sup> Als beste Regelkonstante für  $f=5\text{Hz}$  erwies sich der Wert 300.

rabweichung (schwarze Kurve), die mehr als  $1 \cdot 10^{-3} [^\circ]$  über den gesamten Energiebereich beträgt. Der typische sinusartige Verlauf wird verursacht durch Schlupf im Getriebe des Goniometers, welcher durch das nicht perfekte Ineinandergreifen der Zahnräder während ihrer Bewegung unvermeidlich ist.

### 3.6 Problem 2: Ableitungsstruktur im XMCD-Signal

Ein weiteres Problem besteht in der ableitungsartigen Struktur im XMCD-Signal, die völlig unabhängig vom der Höhe des angelegten Magnetfeldes ist und nicht auf sogenannte NS-Effekte (Kapitel II.2.4) zurückgeführt werden kann, da hier das Magnetfeld konstant gehalten wird. Abbildung III.18 zeigt ein XMCD-Spektrum der Pt/Fe-Mehrfachschicht, aufgenommen mit einem so geringen anliegenden Magnetfeld in paralleler Photonenrichtung, dass diese Probe keine messbare Magnetisierung in Richtung der einfallenden Photonen aufweist und somit im Differenzspektrum keine XMCD-Effekte sichtbar sein können. Trotzdem ist eine Differenz oder auch ein „Pseudo-XMCD-Effekt“ deutlich erkennbar (schwarze Kurve). Wurde das Magnetfeld in antiparalleler Photonenrichtung angelegt, so ergab sich ein nahezu identischer Verlauf des Differenzspektrums (rote Kurve). Die Form beider Kurven ist äquivalent mit dem Verlauf der ersten Ableitung des spingemittelten Absorptionsspektrums (blaue Kurve). Eine ableitungsartige Struktur in einer Differenz zweier Funktionen weist immer auf eine Verschiebung in x-Richtung zwischen diesen beiden Funktionen hin [BRO91]. Die energetische Verschiebung zwischen rechts (hellblaue Kurve) und links zirkularer Strahlung (magentafarbene Kurve) ist zur Verdeutlichung in Abbildung III.18 übertrieben dargestellt.

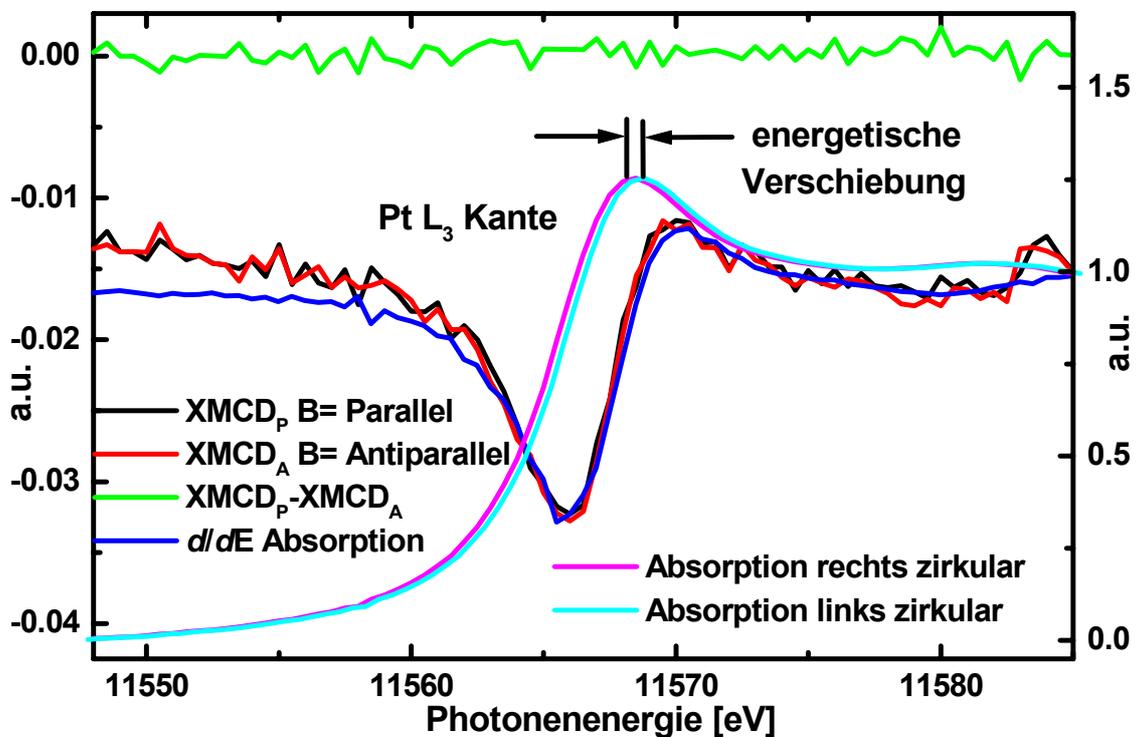


Abbildung III.18: Energieverschiebung zwischen den mit rechts und links zirkularer Polarisation gemessenen Absorptionsspektren. Dadurch ableitungsartiges Verhalten im Differenzspektrum.

Der Grund für diese Verschiebung liegt im unterschiedlichen Energieschwerpunkt der verschieden zirkular polarisierten transmittierten Strahlung hinter dem Diamanten. Wird im Experiment eine bestimmte Energie, hier als Beispiel  $E = 11565\text{eV}$ , mit einem Monochromator angefahren, so handelt es sich dabei nur um den Schwerpunkt der gewünschten Energie. Zur Verdeutlichung wurde in Abbildung III.19 zur Vereinfachung angenommen, dass nach dem Monochromator eine energetische Gauß-Verteilung des „monochromatisierten“ Lichtes mit Schwerpunkt bei  $E = 11565\text{eV}$  und einer Halbwertsbreite von  $\delta E_1 \approx 4.5\text{eV}$  (schwarze Kurve) vorliegt, was einer Energieauflösung von  $\delta E_1/E \approx 4 \cdot 10^{-4}$  entspricht. Zur Erzeugung links oder rechts zirkular polarisierter Strahlung muss die Winkelstellung des Diamanten jedoch so gewählt werden, dass entweder die linke oder die rechte Flanke seiner Rockingkurve bezüglich der Braggbedingung bei  $E = 11565\text{eV}$  erreicht wird. Die Winkelabweichung für einen maximalen effektiven Polarisationsgrad von hier  $\Delta\omega = \pm 0.012^\circ$  entspricht einer Energieverschiebung von  $\Delta E_1 = \pm 3.2\text{eV}$ . Bei dieser neuen Winkelstellung wird aber energetisch eine Braggbedingung für höhere (niedrigere) Energie erfüllt, die sich aber immer noch nahe dem Schwerpunkt der Gauß-Verteilung des einfallenden Lichtes befindet. Die Transmissionsfunktion des Diamanten wurde in Abbildung III.19 wiederum vereinfacht als gaußverteilt angenommen, mit Schwerpunkt bei  $E_{\text{Pol}} = E \pm \Delta E_1$  ( $11561.8\text{eV}$  für grüne Kurve und  $11568.2\text{eV}$  für rote Kurve) und einer Winkelhalbwidthe von  $\delta\omega = 0.0056^\circ$ , was damit einer energetischen Halbwertsbreite von  $\delta E_2 \approx 1.5\text{eV}$  entspricht.

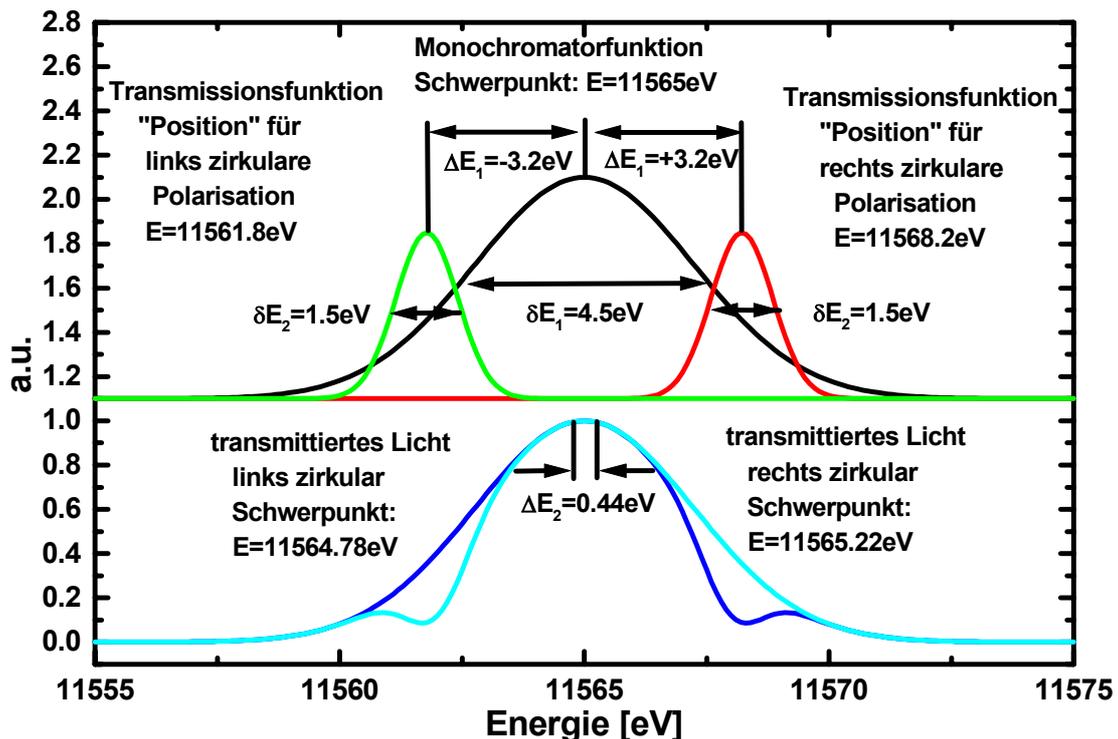


Abbildung III.19: Verschiebung der Energieschwerpunkte von links und rechts zirkular polarisierter Strahlung nach Transmission durch den Diamantkristall bei einem Abweichungswinkel von  $\Delta\omega = \pm 0.012^\circ$ .

Der energetische Schwerpunkt des einfallenden Lichtes ist zwar, wie erwünscht, nun entweder an der rechten oder linken Seite der Rockingkurve des Diamanten, dieser streut aber jetzt an einer energetisch niedrigeren (höheren) Seite noch innerhalb dieser Gauß-Verteilung mit seiner Verteilungsfunktion gewisse Intensität aus dem einfallenden Strahl heraus. Im trans-

mittierten Strahl fehlen nun Anteile energetisch höherer bzw. an der gegenüberliegenden Flanke niedrigerer Energie und der energetische Schwerpunkt für rechts und links zirkular polarisierte Strahlung ist somit unterschiedlich. Mathematisch handelt es sich hierbei um eine Faltung zweier Gauß-Verteilungen. Für dieses Beispiel in Abbildung III.19 ergibt sich so eine energetische Verschiebung der Absorption von rechts zu links zirkular polarisierter Strahlung von  $\Delta E_2 \approx 0.44 \text{ eV}$  für den Fall, dass der Diamant zwischen den beiden Winkelpositionen für maximale effektive Polarisation mit einer Rechteckfunktion geflippt wird.

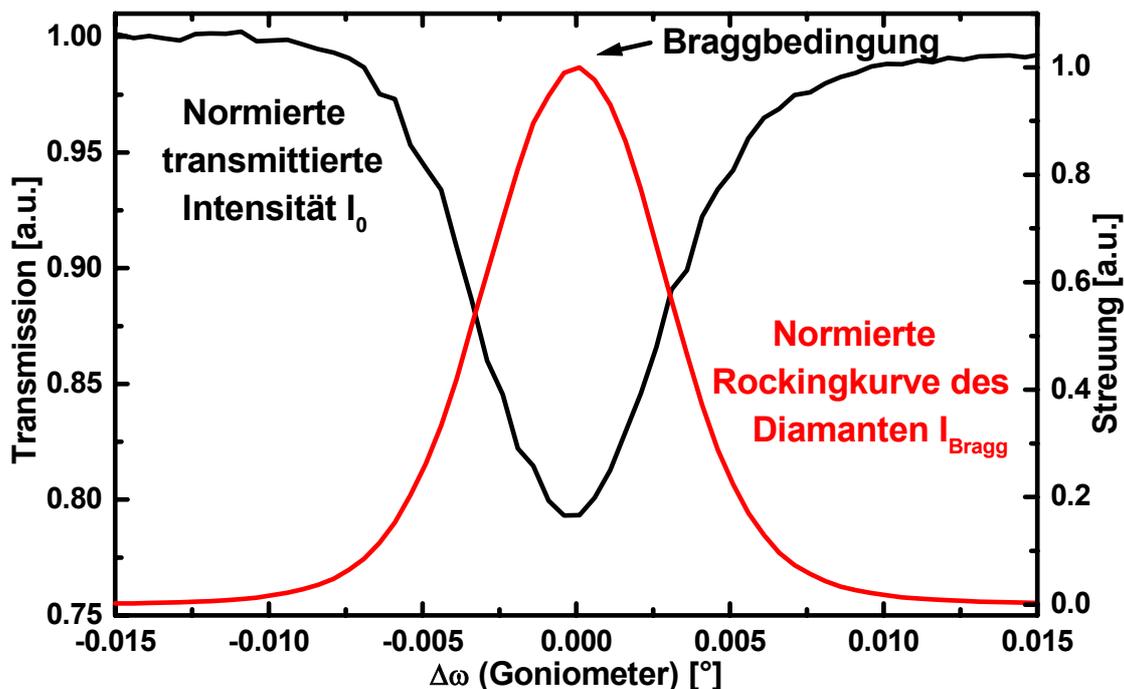


Abbildung III.20: Gemessener Verlauf der normierten transmittierten Intensität ( $I_0$ ) und vom Diamanten gestreute normierte Braggintensität ( $I_{\text{Bragg}}$ ) bei einem Rockingscan des Diamanten bei  $E = 11565 \text{ eV}$ .

Abweichungswinkel $\Delta\omega [^\circ]$	Energieabweichung $\Delta E_1 [\text{eV}]$ aus $\Delta\omega [^\circ]$	Schwerpunktverschiebung $\Delta E_2 [\text{eV}]$
$\pm 0.002$	$\pm 0.54$	1.01
$\pm 0.006$	$\pm 1.60$	0.91
$\pm 0.008$	$\pm 2.15$	0.76
$\pm 0.012$	$\pm 3.22$	0.44
$\pm 0.015$	$\pm 4.03$	0.26
$\pm 0.030$	$\pm 8.05$	0.002

Tabelle III.2: Theoretische Schwerpunktverschiebung  $\Delta E_2$  für sechs Abweichungswinkel  $\Delta\omega$  von der Braggbedingung bei  $11565 \text{ eV}$  und aus  $\Delta\omega$  abgeleitete Energieabweichung  $\Delta E_1$  der Diamantstellung für rechts und links zirkular polarisierte Strahlung.

Da Ionisationskammern keine Energieauflösung besitzen und daher alle einfallenden Intensitäten unabhängig von ihrer Energie integral gemessen werden, kann aus dem Verlauf der transmittierten Intensität (Abbildung III.20: Schwarze Kurve  $I_0$ ) die relative Höhe der Transmissionsfunktion des Diamanten im Vergleich zur Monochromatorfunktion ermittelt werden.

Wie man in Abbildung III.20 erkennen kann, fällt diese transmittierte integrale Intensität mit Erreichen der Braggbedingung, bei einer Winkelstellung von  $\Delta\omega = \pm 0^\circ$  ( $\Delta E_1 = \pm 0\text{eV}$ ) für diesen Energieschwerpunkt, auf  $\sim 80\%$  ihrer Höhe davor ab. Die energetische Halbwertsbreite der Rockingkurve des Diamanten ist erheblich geringer, als die Halbwertsbreite der Gaußverteilung des monochromatisierten Lichtes, da nur 20% der einfallenden Intensität vom Diamanten herausgestreut wird und damit eine Energie besitzen muss, die außerhalb der Rockingkurve des Diamanten liegt. Dies unterstützt qualitativ obige Berechnung des Auflösungsvermögens des Monochromators von  $\delta E_1 \approx 4.5\text{eV}$  im Gegensatz zu  $\delta E_2 \approx 1.5\text{eV}$  des Diamanten. Damit nun der Wert des Integrals über das insgesamt transmittierte Licht, als Faltung von Monochromator- und Diamantfunktion (Abbildung III.19 unten: blaue bzw. hellblaue Kurve), genau 80% des Wertes des Integrals der Monochromatorfunktion besitzt, muss für die Höhe der Transmissionsfunktion des Diamanten 75% der Höhe der Monochromatorfunktion angenommen werden (Abbildung III.19 oben: Höhe der grünen bzw. roten Kurve im Vergleich zur Schwarzen).

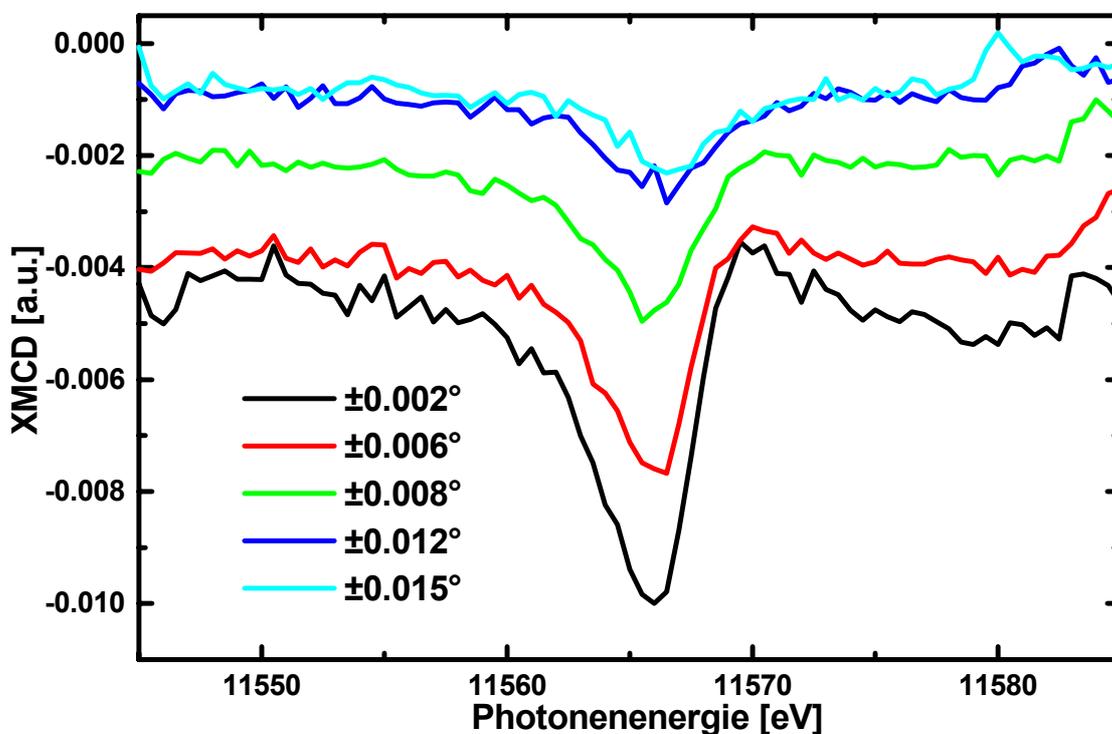


Abbildung III.21: XMCD-Messungen bei unterschiedlichen Abweichungswinkel mit Magnetfeld parallel zur Photonenrichtung.

Die Größe der Ableitungsstrukturen im XMCD-Signal muss zusätzlich noch vom Abweichungswinkel  $\Delta\omega$  abhängig sein. Ist der Abweichungswinkel klein und liegt in der Nähe des energetischen Maximums der Monochromatorfunktion, wird jeweils rechts und links von diesem Maximum eine hohe Intensität aus dem transmittierten Strahl herausgestreut. In diesem Fall ist der energetische Schwerpunkt für rechts und links polarisierte Strahlung hinter dem Diamanten stark unterschiedlich und es kommt zu großen Ableitungsstrukturen im XMCD-Signal. Sehr große Abweichungswinkel  $\Delta\omega$  liegen energetisch an den Rändern der Monochromatorfunktion, an denen kaum noch Intensität vorhanden ist und somit nur wenig davon herausgestreut werden kann. Die energetischen Schwerpunkte liegen deshalb sehr nahe bei-

einander und die Ableitungsstrukturen sind aus diesem Grund schwächer ausgeprägt. Im Experiment wird der Diamant jedoch mit einer Sinusfunktion angesteuert, was zu einer zeitlichen Sinus-Mittelung über alle Positionen zwischen  $\omega \pm \Delta\omega$  führt. Insgesamt muss sich so im Experiment eine kleinere Verschiebung ergeben. Die ableitungsartige Struktur in Abbildung III.18 lässt sich auf eine Energieschwerpunktsverschiebung von  $\Delta E_2^{\text{Messung}} < 0.1\text{eV}$  zurückführen.

Mit einem Magnetfeld parallel zur Photonenrichtung ist in Abbildung III.21 für fünf verschiedene Abweichungswinkel jeweils das dazugehörige XMCD-Signal aufgetragen. Wie man sieht, werden die Ableitungsstrukturen, wie theoretisch berechnet, für größere Abweichungswinkel kleiner und kommen in die Größenordnung des XMCD-Effektes. Die Ursache dieser Strukturen liegt also gerade im Prinzip der Ermittlung des XMCD-Signals begründet, der Differenzbildung der Absorption von rechts und links polarisierter Strahlung. Dadurch sind sie dem XMCD-Effekt immer aufgeprägt. Wird aber jeweils ein gesamtes Spektrum bei einem Magnetfeld parallel zur Photonenrichtung und eines mit antiparallelem Feld aufgenommen, so besitzt das XMCD-Signal in den Messungen entgegengesetztes Vorzeichen. Die Ableitungsstruktur ändert ihr Vorzeichen jedoch nicht, da diese unabhängig vom angelegten Feld ist. Bildet man die Differenz aus beiden XMCD-Spektren mit unterschiedlicher Magnetisierungsrichtung, so subtrahiert sich diese Struktur heraus und nur der reine XMCD-Effekt der Probe bleibt neben dem Signalrauschen bestehen. In Abbildung III.18 stellt die grüne Kurve diese Differenz aus XMCD-Signal bei Messung mit parallelem (schwarze Kurve) und antiparallelem Feld (rote Kurve) dar. Es ergibt sich dadurch, wie für ein Magnetisierungsgrad von  $M=0$  der Probe erwartet, eine Nulllinie, frei jeder Ableitungsstruktur.

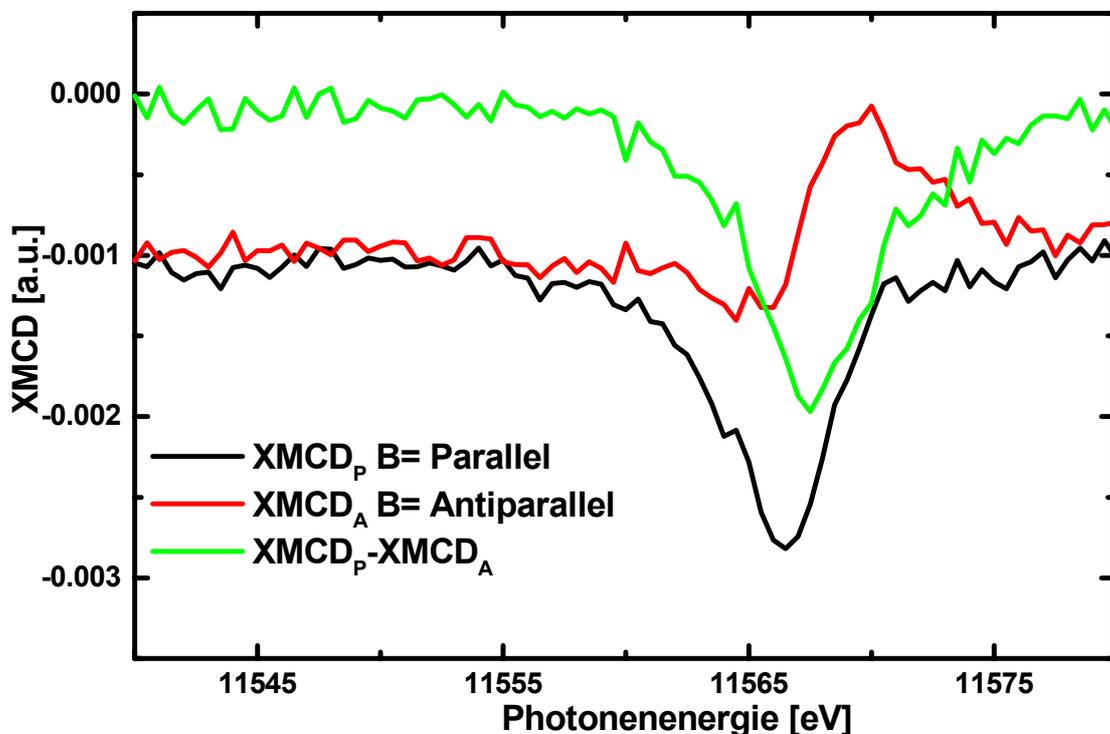


Abbildung III.22: XMCD-Messung an der Pt L<sub>3</sub> Kante mit optimierten Lock-In Parametern mit Magnetfeld parallel und antiparallel zur Photonenrichtung. Differenz aus beiden Messungen (grüne Kurve) ohne Offset und Ableitungsstrukturen.

Zur Verdeutlichung ist in Abbildung III.22 eine XMCD-Messung an der Pt L<sub>3</sub> Kante der Pt/Fe-Vielfachlage einmal mit parallelem und antiparallelem Magnetfeld aufgezeigt. Die Ableitungsstrukturen können bei geringem XMCD-Effekt diesen fast vollständig überdecken und zu völlig unterschiedlichen Strukturen führen, je nach Magnetisierungsrichtung der Probe. Erst durch die Differenzbildung dieser beiden Messungen erscheint das untergrundfreie und ableitungsstrukturbereinigte tatsächliche XMCD-Signal der Pt/Fe Probe. Die benötigte zweimalige Messung trägt nicht unwesentlich zu einer Messzeitverlängerung bei, da die einmalige Umpolzeit des Magneten und die doppelte Zeit für das Energieverfahren des Monochromators und die Berechnung der Lock-In Ergebnisse durch den Mess-PC dazu beitragen. Bei einer Messdauer von  $t = 60\text{s}$  pro Energiepunkt wie in Abbildung III.22 beträgt die „Totzeit“ immerhin bis zu 25s. Die Umpolzeit zwischen den beiden Messserien spielte hier keine Rolle, da nur ein kleiner Elektromagnet benutzt wurde, der innerhalb weniger als einer Sekunde die Feldrichtung wechseln kann. Bei Einsatz eines supraleitenden Magneten mit sehr hohem Feld kann die Umpolzeit jedoch bereits im 10 Minuten-Bereich liegen. Eine deutliche Reduzierung der „Totzeit“ lässt sich jedoch schon mit Einsatz eines modernen Mess-PC erreichen, der eine höhere Rechengeschwindigkeit aufweist und so pro Messpunkt mehrere Sekunden beim Berechnen der Lock-In Ergebnisse einsparen kann.

#### 4. Zusammenfassung und Ausblick

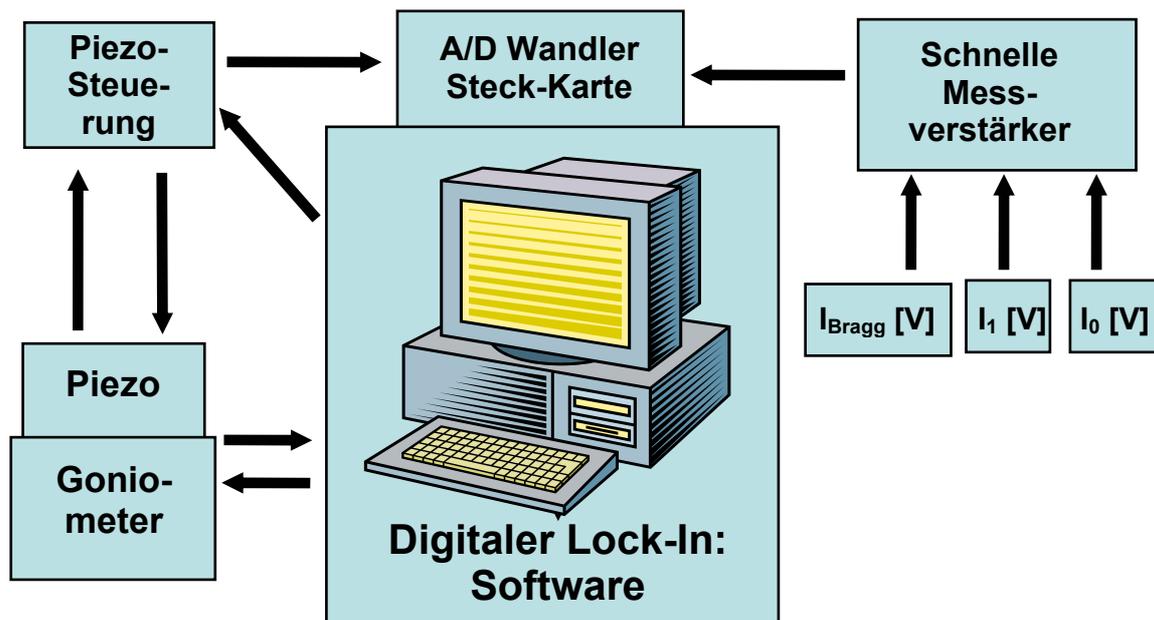


Abbildung III. 23: Prinzipieller Aufbau des Phasenschieber Lock-In Systems.

In Abbildung III. 23 ist noch einmal der prinzipielle experimentelle Aufbau des Phasenschieber Lock-In Systems aufgezeigt. Seine Vorteile gegenüber der bisherigen Messmethodik mit Magnetfeldwechsel an jedem Energiepunkt der Messung sind offensichtlich. Neben dem Zeitgewinn bei gleichzeitiger enormer Steigerung des Signal-Rausch Verhältnisses, fast bis zum Erreichen der Photonenstatistik, ist insbesondere der sehr preisgünstige Messaufbau erwähnenswert. Die Benutzung einer handelsüblichen „low-cost“ A/D-Wandler PCI-Steckkarte und der digitalen Signalaufbereitung durch eine Lock-In Software direkt durch den Messrechner ermöglichen es, auf sehr teure analoge Lock-In Messverstärker zu verzichten. Weiterhin ist

der Gesamtaufbau äußerst kompakt gehalten und daher leicht zu transportieren. Die gesamte Verdrahtung wurde bewusst einfach gestaltet, um einen schnellen Aufbau des Experiments an einem Synchrotronstrahlplatz zu gewährleisten.

Zukünftig erweitert sich mit diesem Aufbau auch die für XMCD-Experimente zugängliche Anzahl an Synchrotronstrahlplätzen. Waren diese Experimente bisher nur an Messplätzen mit zirkular polarisiertem Licht durchführbar, zu nennen wären „Bending-Magnet-Beamlines“ und helikale Undulatoren/Wiggler, so sind diese Experimente jetzt zusätzlich an Strahlplätze mit linear polarisiertem Licht, wie lineare Wiggler und Undulatoren, und an zukünftigen XFELs (X-ray Free Electron Laser)<sup>49</sup> möglich. Durch den Wechsel der zirkularen Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes bedarf es nur noch statischer Magnetfelder. Damit kann die Messzeit drastisch reduziert werden, da während den vorherigen Umpolzyklen an jedem Energiepunkt u.A. die Messelektronik und die Ladungsträger in den Ionisationskammern gestört wurden und damit erhebliche Wartezeiten nach dem Erreichen der gewünschten Feldstärke notwendig waren, bis sich ein Gleichgewichtszustand wieder eingestellt hatte. Außerdem können jetzt Magnetsysteme zum Einsatz kommen, die ein sehr hohes Feld erzeugen, da deren sehr lange Umpolzeit dies vorher nicht möglich gemacht hat. Damit lassen sich auch die beträchtlichen Heliumverluste der supraleitenden Magnetsysteme reduzieren, die unumgänglich sind, damit die während des Umpolens entstehende Wärme abgeführt wird.

Durch den vorhandenen Diamanten unter Verwendung des symmetrischen <400>-Reflexes ist die Anwendbarkeit des Phasenschiebers bis jetzt auf Photonenenergien  $E > 7000\text{eV}$  beschränkt. Für geringere Energien muss entweder der gesamte Aufbau oder zumindest Teile davon unter Heliumatmosphäre gesetzt werden oder durch eine geeignete Kammer mindestens unterhalb eines Druckes von  $p = 1 \cdot 10^{-2}\text{mbar}$  evakuiert werden, damit die unvermeidliche Absorption und Streuung an Luftmolekülen reduziert wird. Zusätzlich wäre es von Vorteil, den Diamanten durch den Piezo nicht nur mit einer Sinusfunktion anzusteuern, sondern mittels einer Rechteckfunktion, damit der effektive Polarisationsgrad gesteigert wird. Dazu wäre ein neuer Piezo nebst Steuerung nötig, der Rechteckfunktionen mit höherer Genauigkeit und Steilheit der Flanken erzeugen kann. Eine wesentliche Verbesserung könnte schon mit einer veränderten Diamanthalterung erreicht werden, die eine geringere Masse besitzen sollte und daher schnelleres Ansprechverhalten auf Wechsel der Piezoposition zeigen müsste. Alternativ könnte bei Beibehaltung der vorhandenen Steuerung und Benutzung der standardmäßig integrierten Rechteckfunktion als Ansteuersignal durch relativ einfache Umänderung des Lock-In Programmcodes diejenigen Bereiche in den Messsignalen, die in den An- und Abstiegsflanken des Rechtecksignals liegen, so herausgeschnitten werden, dass sich danach ein symmetrisches ideales Rechtecksignal ergeben würde. Vor der sich anschließenden eigentlichen Berechnung des XMCD-Signals müsste dann noch zusätzlich die jeweiligen zueinander gehörigen Signale wieder auf gleiche vorherige Punktdichte interpoliert werden. Dieses Verfahren wäre sicherlich mit den geringsten Kosten verbunden und benötigt nur Programmierarbeit, was aber den Einsatz eines moderneren Messrechners unumgänglich macht, damit der damit verbundene höhere Rechenaufwand durch die höhere Rechengeschwindigkeit kompensiert werden kann.

---

<sup>49</sup>Wie z.B. am TESLA (TeV-Energy Superconducting Linear Accelerator)-Projekt bei DESY schon geplant.

# Literaturverzeichnis

- [AHL98] D. Ahlers, Dissertation, Universität Würzburg (1998).
- [ANK98] A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, S. D. Conradson, Phys. Rev. B **58**, 7565 (1998).
- [ANK00] A. L. Ankudinov, J. J. Rehr, Phys. Rev. B **62**, 2437 (2000).
- [ARG99] D. N. Argyriou, J. F. Mitchell, P. R. Radaelli, H. N. Bordallo, D. E. Cox, M. Medarde, J. D. Jorgensen, Phys. Rev B **59**, 8695 (1999).
- [ASH75] C. A. Ashley, S. Doniach, Phys. Rev. B **11**, 1279 (1975).
- [ATT00] K. Attenkofer, Dissertation, Universität Hamburg (2000).
- [BAD98] S. D. Bader, R. M. Osgood III, D. J. Miller, J. F. Mitchell, J. S. Jiang, J. Appl. Phys. **83**, 6385 (1998).
- [BAI88] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friedrich, J. Chazelas, Phys.Rev.Lett. **61**, 2472 (1988).
- [BAY01] A. Bayer, Diplomarbeit, Universität Würzburg (2001).
- [BEL80] M. Belli, A. Scafati, A. Bianconi, S. Mobilio, L. Palladino, A. Reale, E. Burattini, Solid State Commun. **35**, 355 (1980).
- [BEL89] V. A. Beljakov, V. E. Dmitrienko, Sov. Phys. Usp. **32**, 697 (1989).
- [BES02] [http://www.bessy.de/users\\_info/beamlines/linespdf/D\\_09\\_1\\_A.pdf](http://www.bessy.de/users_info/beamlines/linespdf/D_09_1_A.pdf), Stand: 15.08.02.
- [BIN89] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, Phys.Rev.B **39**, 4828 (1989).
- [BRA83] B. H. Bransden and C.J. Joachain. Physics of atoms and molecules. Addison Wesley Longman Limited (1983).
- [BRI00] F. Bridges, C. H. Booth, G. H. Kwei, J. J. Neumeier, G. A. Sawatzky, Phys. Rev. B **61**, R9237 (2000).
- [BRO91] I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew, Taschenbuch der Mathematik, **25**. Auflage, B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart Leipzig (1991).

- [BRO96] M. S. S. Brooks, B. Johansson, Spin-Orbit Influenced Spectroscopies, herausgegeben von H. Ebert und G. Schütz, 211, (Springer, Berlin 1996).
- [BRÜ98] U. Brüggmann, M. Tischer, K. Attenkofer, L. Tröger, „New Ionization Chambers for XAFS Beamlines“, HASYLAB Jahresbericht (1998).
- [BRU98] P. Bruno, Phys. Rev. B **39**, 865 (1989).
- [BW402] [http://www-hasylib.desy.de/facility/experimental\\_stations/stations/BW4.htm](http://www-hasylib.desy.de/facility/experimental_stations/stations/BW4.htm), Stand: 15.01.03.
- [CAR93] P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli, X. Wang, Phys. Rev. Lett. **70**, 694 (1993).
- [CHA93] K. Chahara, T. Ohno, M. Kasai, Y. Kanke, Y. Kozono, Appl. Phys. Lett. **62**, 780 (1993).
- [CHA98a] V. Chakarian, Y. U. Idzerda, C. T. Chen, Phys. Rev. B **57**, 5312 (1998).
- [CHA98b] J. Chaboy, F. Bartolome, L. M. Garcia, G. Cibir, Phys. Rev. B. **57**, R5598 (1998).
- [CHE95] C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H.-J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin, F. Sette, Phys. Rev. Lett. **75**, 152 (1995).
- [CON94] F. Conde, C. Gomez-Polo, A. Hernando, J. Magn. Mater. **138**, 123 (1994).
- [COR94] M. McCormack, S. Jin, T. H. Tiefel, R. M. Fleming, J. M. Phillips, Appl. Phys. Lett. **64**, 3045, (1994).
- [CRO96] J. B. Crocombette, B. T. Thole, F. Jollet, J. Phys.: Condens. Matter **8**, 4095 (1996).
- [CRO97] M. Croft, D. Sills, M. Greenblatt, C. Lee, S.-W. Cheong, K. V. Ramanujachary, D. Tran, Phys. Rev. B **55**, 8726 (1997).
- [CRY68] International Tables for X-Ray Crystallography, (The Kynoch Press, Vol. 1-3, 1968).
- [DAI96] P. Dai, J. Zhang, H. A. Mook, S.-H. Liou, P. A. Dowben, E. W. Plummer, Phys. Rev. B **54**, R3694 (1996).
- [DAW74] A. S. Dawydow, Quantenmechanik, Deutscher Verlag der Wissenschaften (1987).
- [DIE91] B. Dieny, V. S. Speriosu, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, D. R. Wilhoit, D. Mauri, Phys. Rev. B **43**, 1297 (1991).

- [DÖR99] K. Dörr, K.-H. Müller, K. Ruck, G. Krabbes, L. Schultz, J. Appl. Phys. **85**, 5420 (1999).
- [DÖR00] K. Dörr, K.-H. Müller, L. Schultz, K. Ruck, G. Krabbes, J. Appl. Phys. **87**, 814 (2000).
- [EBE89] H. Ebert, J. Phys.: Condens. Matter **1**, 9111 (1989).
- [ELE71] J. B. A. A. Elemans, B. Van Laar, K. R. Van der Veen, B. O. Loopstra, J. Sol. State Chem. **3**, 238 (1971).
- [ELF99] I. S. Elfimov, V. I. Anisimov, G. A. Sawatzky, Phys. Rev. Lett. **82**, 4264 (1999).
- [ERS75] J. L. Erskine, E. A. Stern, Phys. Rev. B **12**, 5016 (1975).
- [FAL97] L. R. Falvello, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1997, 4463 (1997).
- [FAN69] U. Fano, Phys. Rev. **178**, 131 (1969).
- [FAU98] F. Fauth, E. Suard, C. Martin, F. Millange, Physica B **241-243**, 427 (1998).
- [FUG80] J. C. Fuggle, N. Mårtensson, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **21**, 275 (1980).
- [FUS98] A. Fuss, Diplomarbeit, Universität Würzburg (1998).
- [GAL95] R. M. Galéra, S. Pizzini, J. A. Blanco, J. P. Rueff, A. Fontaine, Ch. Giorgietti, F. Baudelet, E. Dartyge, M. F. López, Phys. Rev. B **51**, 15957 (1995).
- [GAR95] J. García, J. Blasco, M. G. Proietti and M. Benfatto, Phys. Rev. B **52**, 15823 (1995).
- [GEI01] J. Geissler, E. Goering, M. Justen, F. Weigand, G. Schütz, J. Langer, D. Schmitz, H. Maletta and R. Mattheis, Phys. Rev. B **65**, R020405-1 (2001).
- [GOE97] J. B. Goedkoop, A. Rogalev, M. Rogaleva, C. Neumann, J. Goulon, M. Van Veenendaal, B. T. Thole, J. Phys. IV France **7**, C2-415 (1997).
- [GOE00] E. Goering, A. Fuss, W. Weber, J. Will, G. Schütz, J. Appl. Phys. **88**, 5920 (2000).
- [GOE01] E. Goering, S. Gold, G. Schütz, J. Sync. Rad. **8**, 422 (2001).
- [GOE02a] E. Goering, A. Bayer, S. Gold, M. Rabe, U. Rüdiger, G. Güntherodt, G. Schütz, Phys. Rev. Lett. **88**, 207203 (2002).

- [GOE02b] E. Goering, M. Justen, J. Geissler, U. Rüdiger, M. Rabe, G. Güntherodt, G. Schütz, *Appl. Phys. A* **74**, 747 (2002).
- [GOE02c] E. Goering, Habilitationsschrift, Universität Würzburg (2002).
- [GOL26] V. M. Goldschmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*, Bd. VII: Die Gesetze der Kristallchemie, VIII: Untersuchungen über Bau und Eigenschaften von Kristallen, *Skrifter Norsk Vid. Akad. Oslo*, (1926-1928).
- [GOM98] E. Gommert, Dissertation, Universität Augsburg (1998).
- [GOO97] J. B. Goodenough, *J. Appl. Phys.* **81**, 5330 (1997).
- [GOO70] J. B. Goodenough, J. M. Longo, Magnetic properties of perovskites, in *Landolt-Börnstein, Neue Serie*, Editor O. Madelung, Band III/4a, Springer (1970).
- [GOT94] H. J. Gotsis, P. Strange, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 1409 (1994).
- [GRO99] G. M. Groß, R. B. Praus, B. Leibold, H.-U. Habermeier, *Appl. Surf. Sci.* **117**, 138 (1999)
- [GUT98] J. Gutierrez, J. M. Barandiaran, M. Insauti, L. L. A. Pena, J. J. Blanco, T. Rojo, *J. Appl. Phys.* **83**, 7171 (1998).
- [HAK83] H. Haken, H. C. Wolf, *Atom- und Quantenphysik*, Springer (1983).
- [HEI28] W. Heisenberg, *Z. Physik* **49**, 619 (1928).
- [HEL93] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, K. Samwer, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2331 (1993).
- [HEN85] V. E. Henrich, *Rep. Prog. Phys.* **48**, 1481 (1985).
- [HIR91] K. Hirano, K. Izumi, T. Ishikawa, S. Annaka, S. Kikuta, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L407 (1991).
- [HIR93] K. Hirano, T. Ishikawa, S. Kikuta, *Nucl. Instr. and Meth. in Physics Research* **A336**, 343 (1993).
- [HUA97] Q. Huang, A. Santoro, J.W. Lynn, R. W. Erwin, J. A. Borchers, J. L. Peng, R. L. Greene, *Phys. Rev. B* **55**, 14987 (1997).
- [HUN95] J. Hunter Dunn, D. Arvanitis, N. Mårtensson, M. Tischer, F. May, M. Russo, K. Barberschke, *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 1111 (1995).
- [HWA95] H. Y. Hwang, S. W. Cheong, P. G. Radaelli, M. Marezio, B. Batlogg, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 914 (1995).

- [IGA94] J. Igarashi, K. Hirai, Phys. Rev. Rev. B **50**, 17820 (1994).
- [ISH92] T. Ishikawa, K. Hirano, K. Kanzaki, S. Kikuta, Rev. Sci. Instrum. **63**, 1098 (1992).
- [ISH98] S. Ishihara, S. Maekawa, Phys. Rev. Lett. **80**, 3799 (1998).
- [JAC75] J. D. Jackson, Classical Electrodynamics, John Wiley & Sons, Inc. (1975).
- [JAH37] H. A. Jahn, E. Teller, Proc. Roy. Soc. (London) **A164**, 220 (1937).
- [JAH38] H. A. Jahn, Proc. Roy. Soc. (London) **A164**, 117 (1938).
- [JIN94] S. Jin, T. H. Tiefel, M. McCormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, L. H. Chen, Science **264**, 413 (1994).
- [JO93] T. Jo, S. Imada, J. Phys. Jpn. **62**, 3721 (1993).
- [JON50] G. H. Jonker, J. H. van Santen, Physica **16**, 337 (1950).
- [JON56] G. H. Jonker, Physica **22**, 707 (1956).
- [JU92] H. L. Ju, H. Sohn, J. Magn. Magn. Mater. **167**, 200 (1992).
- [JU97] H. L. Ju, H. C. Sohn, K. M. Krishnan, Phys. Rev. Lett. **79**, 3230 (1997).
- [JUS00] M. Justen, Diplomarbeit, Universität Würzburg (2000).
- [KAP96] C. Kapusta, R. Mycielski et al., HASYLAB Jahresbericht **I**, 321 (1996).
- [KAT01] R. P. Katti, IEEE Trans.Magn. **37**, (2001).
- [KIM96] T. Kimura, Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu, M. Tamura, Y. Tokura, Science **274**, 1698 (1996).
- [KIM97] T. Kimura, A. Asamitsu, Y. Tomioka, Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **79**, 3720 (1997).
- [KLE29] O. Klein, Y. Nishina, Z. Phys. **52**, 853 (1929).
- [KLE92] K. Kleinknecht, Detektoren für Teilchenstrahlung, B. G. Teubner, Stuttgart (1992).
- [KNÜ95] M. Knülle, Dissertation, Technische Universität München (1995).
- [KOE65] W. C. Koehler, J. Appl. Phys. **36**, 1078 (1965).

- [KOP93] K. Kopitzki, Einführung in die Festkörperphysik, B. G. Teubner, Stuttgart (1993).
- [KRA01] G. Krabbes, B. Schüpp, private Mitteilung, unveröffentlicht (2001).
- [KRI99] K. M. Krishnan, H. L. Ju, Phys. Rev. B **60**, 14793 (1999).
- [KRO32] R. de Kronig, Z. Phys. **75**, 468 (1932).
- [KRO83] A. Krolzig, G. Materlik, M. Swars, J. Zegenhagen, Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res., **219**, 430 (1983).
- [KRO89] H. Kronmüller: „Magnetische Eigenschaften fester Körper“ Teil I, Universität Stuttgart, Vorlesungsskript (1989).
- [LAA95] G. van der Laan, B. T. Thole, J. Phys.: Condens. Matter **7**, 9947, 1995
- [LAA97a] G. van der Laan, Phys. Rev. B **55**, 8086 (1997).
- [LAA97b] G. van der Laan, J. Phys.: Condens. Matter **9**, L259 (1997).
- [LAF96] P. Laffez, G. van Tendeloo, R. Seshadri, M. Herviieu, C. Martin, A. Maignan, B. Raveau, J. Appl. Phys. **80**, 5850 (1996).
- [LEE75] P. A. Lee, J. B. Pendry, Phys. Rev. B **11**, 2795 (1975).
- [LEE76] P. A. Lee, Phys. Rev. B **13**, 5261 (1976).
- [LEI97] W. Leitenberger. Polarisationserscheinungen bei der dynamischen Röntgenbeugung. Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (1997).
- [LEU69] L. K. Leung, A. H. Morrish, C. W. Searle, Can. J. Phys. **47**, 2697 (1969).
- [LOF95] S. E. Lofland, S. M. Bhagat, C. Kwon, M. C. Robson, R. P. Sharma, R. Ramesh, T. Venkatesan, Phys. Lett. A **209**, 246 (1995).
- [LU96] Y. Lu, X. W. Li, G. Q. Gong, G. Xiao, A. Gupta, P. Lecoeur, J. Z. Sun, Y. Y. Wang, V. P. Dravid, Phys. Rev. B **54**, R8357 (1996).
- [LYN96] J. W. Lynn, R. W. Erwin, J. A. Borchers, Q. Huang, A. Santoro, J.-L. Peng, Z. Y. Li, Phys. Rev. Lett. **76**, 4046 (1996).
- [MAH96] R. Mahesh, R. Mahendiran, A. K. Raychaudhuri, C. N. R. Rao, Solid State Chem. **122**, 448 (1996).

- [MAI96] A. Maignan, C. Simon, V. Caignaert, B. Raveau, *J. Appl. Phys.* **79**, 7891 (1996).
- [MAI97] A. Maignan, C. Martin, B. Raveau, *Phys. Rev. B* **102**, 19 (1997).
- [MAN68] J.B. Mann, Atomic Structure Calculations II. Hartree-Fock wave functions and radial expectation values: hydrogen to lawrencium, LA-3691, Los Alamos Scientific Laboratory, USA (1968).
- [MAN98] S. S. Manoharan, H. L. Ju, K. M. Krishnan, *J. Appl. Phys.* **83**, 7183 (1998).
- [MAR99] H. Maruyama, M. Suzuki, N. Kawamura, M. Ito, E. Arakawa, J. Kokubun, K. Hirano, K. Horie, S. Uemura, K. Hagiwara, M. Mizumaki, S. Goto, H. Kitamura, K. Namikawa, T. Ishikawa, *J. Sync. Rad.* **6**, 1133 (1999).
- [MAT00] Mathematica V 4.1, Wolfram Research (2000).
- [MAY94] T. Mayer-Kuckuk. *Atomphysik*, B.G. Teubner, Stuttgart (1994).
- [MES01] H. Meskine, H. König, S. Sapathy, *Phys. Rev. B* **64**, 94433 (2001).
- [MIG00] J. Miguel-Soriano, J. Chaboy, L. M. García, F. Bartolomé, H. Maruyama, *J. Appl. Phys.* **87**, 5884 (2000).
- [MOO95] J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, R. Meservey, *Phys.Rev.Lett.* **74**, 3273 (1995).
- [MOR69] A. H. Morrish, B. J. Evans, J. A. Eaton, L. K. Leung, *Can. J. Phys.* **47**, 2691 (1969).
- [MOR91] T. Moriya, *J. Magn. Magn. Mater.* **100**, 261 (1991).
- [MOR96] Y. Moritomo, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Tokura, *Nature (London)* **380**, 141, (1996).
- [MOR99] Y. Moritomo, K. Ohoyama, M. Ohashi, *Phys. Rev. B* **59**, 157 (1999).
- [MOR03] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, A. R. Williams, *Calculated Electronic Properties of Metals*, Pergamon, New York (2003).
- [MOU96] F. Moussa, M. Hennion, J. Rodriguez-Carvajal, H. Moudden, L. Pinsard, A. Revcolevschi, *Phys. Rev. B* **54**, 15149 (1996).
- [NAF91] S. Nafis, J. A. Woollam, Z. S. Shan, D. J. Sellmyer, *J. Appl. Phys.* **70**, 6050 (1991).
- [NAK99] R. Nakajima, J. Stöhr, Y. U. Idzerda, *Phys. Rev. B.* **59**, 6421 (1999).

- [NOL86] W. Nolting, Quantentheorie des Magnetismus, Band 1+2, B. G. Teubner, Stuttgart (1986).
- [NOR95] P. Norby, I.G. Krogh Andersen, E. Krogh Andersen, N. H. Andersen, J. Sol. State Chem. **119**, 191 (1995).
- [NAC01] T. Nachtrab, S. Heim, M. Mößle, R. Kleiner, O. Waldmann, R. Koch, P. Müller, T. Kimura, Y. Tokura, Phys. Rev. B **65**, 12410 (2001).
- [OHK99] S. Ohkoshi, Y. Abe, A. Fujishima, K. Hashimoto, Phys. Rev. Lett. **82**, 1285 (1999).
- [ONL02] <http://www-hasylab.desy.de/services/computing/a1/node2.html>. Stand: 20.08.02.
- [PAT99] P. V. Patanjali, P. Theule, Z. Zhai, N. Hakim, S. Sridhar, R. Suryanarayanan, M. Apostu, G. Dhalenne, A. Revcolevschi, Phys. Rev. B **60**, 9268 (1999).
- [PEA97] W. B. Peatman. Gratings, Mirrors and Slits; Beamline Design for Soft-X-ray Synchrotron Radiation Sources. Gordon and Brach Science Publishers (1997).
- [PER96] T. G. Perring, G. Aeppli, S. M. Hayden, S. A. Carter, J. P. Remeika, S-W. Cheong, Phys. Rev. Lett. **77**, 711 (1996).
- [PER97] T. G. Perring, G. Aeppli, Y. Moritomo, Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **78**, 3197 (1997).
- [PER98] T. G. Perring, G. Aeppli, T. Kimura, Y. Tokura, M. A. Adams, Phys. Rev. B **58**, R14693 (1998).
- [PI97] Physik Instrumente GmbH. Operating Manual PZ73E, E662, LVPZT Position Servo Controller. Waldbronn (1997).
- [PIZ98] S. Pizzini, M. Bonfim, F. Baudalet, H. Tolentino, A. San Miguel, K. Mackay, C. Malgrange, M. Hagelstein, A. Fontaine, J. Sync. Rad. **5**, 1298 (1998).
- [POE82] K. R. Poeppelmeier, M. E. Leonowicz, J. C. Scanlon, J. M. Longo, W. B. Yelon, J. Sol. State Chem. **45**, 71 (1982).
- [POL82] E. Pollert, S. Krupicka, E. Kuzwiczova, J. Phys. Chem. Solids **43**, 1137 (1982).
- [POT98] C. D. Potter, M. Swiatek, S. D. Bader, D. N. Argyriou, J. F. Mitchell, D. J. Miller, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen, Phys. Rev. B **57**, 72 (1998).
- [PRA00] R. Praus, Dissertation, Universität Stuttgart (2000).
- [PRI99] G. A. Prinz, J. Magn. Magn. Mater. **200**, 57 (1999).

- [RAB39] H. P. Raabe, *Elektrische Nachrichtentechnik* **16**, 213 (1939).
- [RAM97] A. P. Ramirez, S.-W. Cheong, P. Schiffer, *J. Appl. Phys.* **81**, 5337 (1997).
- [REH00] J. J. Rehr, R. C. Albers, *Rev. Mod. Phys.* **72**, 621 (2000).
- [RES97] T. Ressler, *J. Sync. Rad.* **5**, 118 (1998).
- [RES98] T. Ressler, *J. Phys. IV* **7**, C2-269 (1997).
- [RUB97] M. Rubinstein, D. J. Gillespie, J. E. Snyder, *Phys. Rev. B* **56**, 5412 (1997).
- [RUC01] K. Ruck, K. Dörr, K. Nenkov, K.-H. Müller, G. Krabbes, B. Schüpp, M. Khristov, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 1571 (2001).
- [RUD58] S. N. Ruddlesden, P. Popper, *Acta Crystallogr.* **11**, 54 (1958).
- [SAH00] R. K. Sahu, S. S. Manoharan, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2382 (2000).
- [SAN50] J. H. van Santen, G. H. Jonker, *Physica* **16**, 599 (1950).
- [SAY71] D. E. Sayers, E. A. Stern, F. W. Lytle, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1204 (1971).
- [SEA69] C. W. Searle, S. T. Wang, *Can. J. Phys.* **47**, 2703 (1969).
- [SEA70] C. W. Searle, S. T. Wang, *Can. J. Phys.* **48**, 2023 (1970).
- [SHA76] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
- [SIN98] D. J. Singh, W. E. Pickett, *J. Appl. Phys.* **83**, 7354 (1998).
- [SCH85] E. W. Schpolski. *Atomphysik II*. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1985).
- [SCH87] G. Schütz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm, G. Materlik, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 737 (1987).
- [SCH93] F. Schwabl, *Quantenmechanik*. Springer, Berlin (1993).
- [SCH96] G. Schütz, D. Ahlers, *Spin-Orbit Influenced Spectroscopies*, herausgegeben von H. Ebert und G. Schütz, 229, (Springer, Berlin 1996).
- [SCH97] G. Schütz, *J. Phys. IV* **7**, C2-59 (1997).
- [SCH02] A. Schmid, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg (2001).

- [SES97] R. Seshadri, A. Maignan, M. Hervieu, N. Nguyen, B. Raveau, *Solid State Commun.* **101**, 453 (1997).
- [SMO97] V. N. Smolyaninova, J. J. Hamilton, R. L. Greene, Y. M. Mukovskii, S. G. Karabashev, A. M. Balbashov, *Phys. Rev. B* **55**, 5640 (1997).
- [SNY96] G. J. Snyder, R. Hiskes, S. DiCarolis, M. R. Beasley, T. H. Geballe, *Phys. Rev. B* **53**, 14434 (1996).
- [SNY97] G. J. Snyder, C. H. Booth, F. Bridges, R. Hiskes, S. DiCarolis, M. R. Beasley, T. H. Geballe, *Phys. Rev. B* **55**, 6453 (1997).
- [SOL96] I. Solovyev, N. Hamada, K. Terakura, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4825 (1996).
- [STE68] O. Steinvoll, G. Shirane, R. Nathans, M. Blume, H. A. Q. Alperin, S. J. Pichart, *Phys. Rev.* **161**, 499 (1967).
- [STÖ95a] J. Stöhr, H. König, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3748 (1995).
- [STÖ95b] J. Stöhr, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **75**, 253 (1995).
- [STÖ97] J. Stöhr, R. Nakajima, *J. de Phys.IV France* **7**, C2-47 (1997).
- [STO47] E.C. Stoner, *Rept. Progr. Phys.* **11**, 43 (1947).
- [SUB97] G. Subías, J. García, M. G. Proietti, J. Blasco, *Phys. Rev. B* **56**, 8183 (1997).
- [SUB98] G. Subías, J. García, J. Blasco, M. G. Proietti, *Phys. Rev. B* **57**, 748 (1998).
- [SUG98] M. Sugantha, R. S. Singh, A. Guha, A. K. Raychaudari, C. N. R. Rao, *Mater. Res. Bull.* **33**, 1129 (1998).
- [SUM98] Sumitomo Electric. Sumicrystal, Synthetic Single Crystal Diamond. General Catalogue, Hyogo, Japan (1998).
- [SUN96] J. Z. Sun, W. J. Gallagher, P. R. Duncombe, L. Krusin-Elbaum, R. A. Altman, A. Gupta, Y. Lu, G. Q. Gong, G. Xiao, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3266 (1996).
- [SUN98] J. R. Sun, G. H. Rao, B. G. Shen, H. K. Wong, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2998 (1998).
- [SUZ97] M. Suzuki, N. Kawamura, S. Goto, M. Mizumaki, M. Kuribayashi, J. Kokubun, K. Horie, K. Hagiwara, K. Ishida, H. Maruyama, T. Ishikawa, *SPring8 Annual Report 1997*, 235 (1997).
- [SUZ99] M. Suzuki, N. Kawamura, M. Mizumaki, A. Urata, H. Maruyama, S. Goto, T. Ishikawa, *J. Sync. Rad.* **6**, 190 (1999).

- [SUZ01] M. Suzuki, N. Kawamura, T. Ishikawa, *J. Sync. Rad.* **8**, 357 (2001).
- [TAN84] J. Tanaka, T. Mitsuhashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **53**, 24 (1984).
- [TEO86] B. K. Teo, *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*, Springer (1986).
- [THO92] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette, G. van der Laan, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1943 (1992).
- [THO02] A. C. Thompson. Table 4-3. in: *X-ray data booklet*. Center for X-Ray Optics and Advanced Light Source. [http://xdb.lbl.gov/Section4/Sec\\_4-5.pdf](http://xdb.lbl.gov/Section4/Sec_4-5.pdf). Stand: 03.12.02.
- [TOU98] O. Toulemonde, F. Studer, A. Llobet, L. Ranno, A. Maignan, E. Pollert, M. Nevriya, E. Pellegrin, N. B. Brooks, J. Goedkoop, *J. Magn. Mater.* **190**, 307 (1998).
- [TOU99] O. Toulemonde, F. Millange, F. Studer, B. Raveau, J.-H. Park, C.-T. Chen, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 109 (1999).
- [TRÖ98] L. Tröger, K. Attenkofer, M. Tischer, U. Brüggmann, M. Herrmann, „Improvements of Absorption Spectroscopy Beamlines A1, E4, X1.1 at HASYLAB“, *HASYLAB Jahresbericht* (1998).
- [VIC49] J. A. Victoreen, *J. Appl. Phys.* **20**, 1141 (1949).
- [VOL54] J. Volger, *Physica* **20**, 49 (1954).
- [WAN93] X. Wang, T. C. Leung, B. N. Harmon, P. Carra, *Phys. Rev. B* **47**, 9087 (1993).
- [WEB03] <http://www.webelements.com/webelements/elements/text/Ru/comp.html>. Stand: 04.08.2003
- [WEI01] F. Weigand, E. Goering, J. Geissler, M. Justen, K. Dörr, K. Ruck, G. Schütz, , *J. Sync. Rad.* **8**, 413 (2001)
- [WEI02] F. Weigand, S. Gold, A. Schmid, J. Geissler, E. Goering, K. Dörr, G. Krabbes, K. Ruck, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2035 (2002).
- [WOL55] E. O. Wollan, W. C. Koehler, *Phys. Rev.* **100**, 545 (1955).
- [WOO97] B. F. Woodfield, M. L. Wilson, J. M. Byres, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3201 (1997).
- [ZEN51a] C. Zener, *Phys. Rev.* **81**, 440 (1951).
- [ZEN51b] C. Zener, *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).

[ZHA96] G. Zhao, K. Conder, H. Keller, K. A. Müller, *Nature* **381**, 676 (1996).

# Danksagung

Zum Schluss ist es an der Zeit, all jenen zu danken, die, auf welcher Art auch immer, zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt meiner Doktormutter, Frau Prof. Dr. Gisela Schütz, für die interessante Themenstellung, die herzliche Aufnahme in ihre Arbeitsgruppe in Würzburg und die Ermöglichung der Weiterführung meiner Promotion am Max-Planck-Institut Stuttgart.

Herzlichen Dank sei auch hier an Dr. Eberhard Goering „Ebs“, der mich mit seiner auf allen Ebenen mitreißenden Art immer wieder aufs Neue motivierte und mich nicht nur in die „höheren Weihen“ des XMCD einführte, sondern mir auch das Strahlzeitgeschäft „von der Pike auf“ beibrachte.

Ebenso bedanke ich mich bei Jochen Geissler, der mich bei nahezu jeder meiner Strahlzeiten in Hamburg unterstützte und die anfallenden Probleme mit zu beseitigen half. Die unzähligen Nachtschichten am A1 und BW4 wurden durch das eine oder andere Tischkickerspiel gegeneinander aufgelockert, bei denen er aber (fast) immer gewonnen hatte.

Bedanken möchte ich mich bei Stefan Gold „Goldi“ für die Unterstützung bei den Strahlzeiten in Berlin und die immerwährende Diskussionsbereitschaft, nicht nur über Physik. Ohne ihn wüsste ich auch bis heute nicht, welch ein „Genuss“ ein Florida-Boy Orange™ aus dem Getränkeautomaten bei BESSYII bedeutet.

Der gesamten Arbeitsgruppe in Würzburg danke ich für die immer freundliche und kollegiale Zusammenarbeit: Dr. Peter Fischer, Dr. Kai Fauth, meine Mitdoktoranden Thomas Eimüller, Stefan Glück, Markus Hessler und die Diplomanden Alexander „Alex“ Fuss, Wibke Weber, Judith „die Judith“ Will, Matthias „Mac Gyver“ Justen, Andreas „Andi“ Bayer, Wolfgang „Wolferl“ Marxer und Andrea Schmid, sowie alle technischen Mitarbeiter.

Durch den Wechsel an das MPI Stuttgart kamen natürlich weiter Personen hinzu, denen ich hier auch ein Dankeschön zukommen lassen möchte:

Dr. Joachim Albrecht „Jofi“, der mich bei allen Fragen und größeren wie kleineren Problemen in Stuttgart bereitwillig unterstützte, obwohl ich sein Bürozimmer des Öfteren mit der einen oder anderen Zigarette verqualmte.

Uwe Grüner und Johannes „Höneß“ Schert, die als Neuzugänge frischen Wind in die Gruppe brachten und mir immer mit Rat und Tat zur Seite standen. Hoffentlich sahen sie das auch umgekehrt so und konnten von mir „altem Strahlzeithasen“ noch etwas lernen.

Der gesamten Abteilung Schütz und der Kaffeerrunde am MPI: Frank von Zeppelin, Bernd Ludescher, Monika Kotz, Petra Neziraj, Dr. Michael Hirscher, Theresa Dragon und die vielen anderen, deren namentliche Nennung diese Arbeit wahrscheinlich um ein paar Seiten verlängern würde.

Den Mitarbeitern des Institutes für Werkstoffforschung (IFW) Dresden, besonders Prof. Dr. G. Krabbes, Dr. K. Dörr, Dr. K. Ruck und B. Schüpp, für die Probenpräparation der Ruddlesden-Popper Phasen und die fruchtbare Zusammenarbeit daraus.

Den Strahlplatzbetreuern und –ingenieuren im HASYLAB und bei BESSY sei hier auch gedankt, besonders Ulf Brüggmann und Dr. Klaus Attenkofer.

Mein ganz privater persönlicher Dank gilt Anja, die mich durch die Höhen und Tiefen meiner Promotion begleitete und mir auch die „unzähligen“ Strahlzeiten nachsah. Nicht zu vergessen natürlich meine Eltern, die mich immer unterstützten und mir mein Studium überhaupt erst ermöglicht haben.

# Lebenslauf

- 06.03.1972 geboren in Würzburg
- 1978 – 1982 Grundschule Gemünden am Main
- 1982 – 1991 Friedrich-List-Gymnasium Gemünden am Main
- 07/1991 Abitur
- 10/1991 – 09/1992 Grundwehrdienst, Panzerpionierkompanie 350 in Hammelburg
- WS 1992 Beginn des Studiums an der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Fachrichtung Physik (Diplom)
- 10/1994 Diplom-Vorprüfung
- 04/1998 Diplom-Hauptprüfung an der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg  
Diplomarbeit am Lehrstuhl für Experimentelle Physik I bei Prof. Dr. Langhoff.  
Thema:  $\text{Ne}^{7+}$  und  $\text{C}^{5+}$  Lasermedien für den XUV-Bereich.
- 07/1998 – 06/2001 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Physikalischen Institut der Universität Würzburg, Lehrstuhl für Experimentelle Physik IV, Prof. Dr. Schütz; Beginn der vorliegenden Arbeit.
- seit 07/2001 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Max-Planck-Institut für Metallforschung Stuttgart, Abteilung Schütz.





