

Physik-Department
Lehrstuhl E23



Walther-Meißner-Institut
für Tieftemperaturforschung



Bayerische Akademie
der Wissenschaften

Raumtemperatur-Ferromagnetismus in Cobalt-dotiertem Zinkoxid

Diplomarbeit von
Sebastian Bauer

Betreuer: Prof. Dr. Rudolf Gross
Garching, den 11. Juli 2006



Technische Universität München

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theorie	3
2.1	Zinkoxid	3
2.2	Diluted Magnetic Semiconductors	4
2.2.1	Experimentelle Befunde	4
2.2.2	Theoretische Modelle	4
3	Experimentelle Methoden	17
3.1	Pulsed Laser Deposition	17
3.2	Reflection High Energy Electron Diffraction	20
3.3	Röntgenuntersuchungen	25
3.3.1	Röntgendiffraktometrie	25
3.3.2	Reflektometrie	34
3.4	SQUID–Magnetometrie	36
3.4.1	Josephson–Kontakt und –Gleichungen	36
3.4.2	Funktionsprinzip von SQUID–Magnetometern	37
3.4.3	Datenauswertung	40
3.5	Zirkularer Magnetischer Röntgendichroismus	45
3.5.1	Grundlagen	47
3.5.2	Messung des Absorptionskoeffizienten	52
3.5.3	Ein–Elektronen–Theorie und Zweistufenmodell	56
3.5.4	Summenregeln	59
3.5.5	Anisotropie und Berechnung des Dipolterms T	63
4	Probenherstellung	65
4.1	Substrate	67
4.1.1	Zinkoxid	67
4.1.2	Saphir	69
4.1.3	ScAlMgO ₄	71
4.1.4	Vergleich	72
4.2	Überblick über die Probenserien	73

5	Ergebnisse	75
5.1	Röntgen und RHEED	75
5.1.1	Schichtdickenbestimmung	75
5.1.2	Bestimmung der Gitterkonstanten	78
5.1.3	Mosaizität (rocking curves)	93
5.2	SQUID-Ergebnisse	98
5.2.1	Substrate	98
5.2.2	Serie 1 (100 nm $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ auf ZnO und Saphir)	99
5.2.3	Serie 2 (350 nm-Filme auf ZnO, Saphir und ScAlMgO_4)	102
5.2.4	Vergleich von Serie 1 und Serie 2	105
5.2.5	Proben a) in Sauerstoffatmosphäre und b) mit 3% Co	107
5.2.6	Orientierung der Probe im B -Feld	109
5.3	XMCD-Ergebnisse	110
5.3.1	Datenaufbereitung	112
5.3.2	Messergebnisse	127
5.3.3	Vergleich von XMCD- und SQUID-Daten	136
6	Zusammenfassung und Ausblick	143
	Literaturverzeichnis	147
	Danksagung	161

Abbildungsverzeichnis

2.1	Magnetische Momente von TM-dotiertem ZnO	5
2.2	RKKY-Wechselwirkung	6
2.3	Zener-Modell für GaMnAs	7
2.4	Austauschwechselwirkung zwischen zwei TM^{2+} -Ionen	8
2.5	Bound Magnetic Polaron Modell für ZnO:Co ²⁺	9
2.6	Bandstrukturschema von ZnO	10
2.7	Energieniveauschema von ZnO:Co ²⁺ und ZnO:Mn ²⁺	14
3.1	Schematische Darstellung des Laser-Depositions-Prozesses	18
3.2	PLD-Probenhalter aus Kanthal	18
3.3	PLD-Targetkarussell mit ZnO-Targets	19
3.4	Aufbau einer RHEED-Systems und Entstehung des Beugungsbildes .	21
3.5	Zustandekommen der RHEED-Oszillationen	22
3.6	Beispiele für RHEED-Beugungsbilder	23
3.7	Berechnung der Schichtdicke aus den RHEED-Oszillationen.	24
3.8	Graphische Darstellung der Bragg-Bedingung	25
3.9	Aufbau eines Vier-Kreis-Röntgen-Diffraktometers	26
3.10	Göbelspiegel	27
3.11	Verschiedene Netzebenen in einem Kristallgitter	28
3.12	Basisvektor \hat{a}_3 bei Miller-Bravais-Indizes	29
3.13	Miller-Bravais-Indizes im hexagonalen Kristall	30
3.14	Wurtzit-Struktur von Zinkoxid	32
3.15	Veranschaulichung von verbotenen Reflexen	32
3.16	Prinzip der rocking curve und Erklärung der Mosaizität	34
3.17	Reflektometrie	35
3.18	Bestimmung der Schichtdicke aus Reflektometriedaten	35
3.19	U-I-Kennlinie eines Josephson-Kontakts	36
3.20	dc-SQUID	37
3.21	rf-SQUID	38
3.22	Gradiometer 2. Ordnung	39
3.23	Rohdaten einer SQUID-Messung	40

3.24	Magnetisierungskurven bei 300 K und 5 K	41
3.25	Remanente Magnetisierung in Abhängigkeit von T	43
3.26	Elektronenkonfiguration der Übergangsmetalle	46
3.27	Energieabhängigkeit des Wechselwirkungsquerschnitts	46
3.28	ESRF in Grenoble	46
3.29	Termschema	47
3.30	Magneten und Elektronenbahn in einem elliptischen Undulator	48
3.31	Winkelverteilung der Synchrotronstrahlung	50
3.32	Koordinatensystem und Winkel des XMCD–Aufbaus	51
3.33	Mögliche Messgrößen bei XMCD–Experimenten	53
3.34	Elektronenlawine beim TEY	54
3.35	Versuchsaufbau an der Beamline ID08 in Grenoble	55
3.36	Anregungswahrscheinlichkeiten für Elektronen im Zweistufenmodell	57
3.37	Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen p - und d -Schale	58
3.38	Integrale über die $L_{2,3}$ -Kanten in XMCD und XAS	62
4.1	Die verwendeten Substrate	65
4.2	ZnO–Kristallgitter	67
4.3	Abstandsberechnungen	68
4.4	Fehlschliff von Kristallen	68
4.5	Gitterstruktur von Saphir	69
4.6	Wachstum von ZnO auf Saphir	70
4.7	Überlagerung zweier hexagonaler Gitter mit 18% Fehlanpassung	70
4.8	Kristallstruktur von ScAlMgO_4	71
5.1	Reflektometrie–Messkurven der Filmserie 1 auf Saphir–Substraten	76
5.2	RHEED–Oszillationen	77
5.3	θ - 2θ –Scans von $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ –Filmen auf den drei Substraten	79
5.4	θ - 2θ –Scans der Filmserie 1	80
5.5	θ - 2θ –Scans der Filmserie 2	83
5.6	c -Gitterkonstanten in Abhängigkeit von T_G	84
5.7	Netzebenen für die Bestimmung der Gitterkonstanten a	86
5.8	a -Gitterkonstanten in Abhängigkeit von T_G	87
5.9	Reciprocal space maps $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ auf ZnO, Serie 1	88
5.10	Reciprocal space maps $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ auf ZnO, Serie 2	89
5.11	Reciprocal space maps $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ auf Al_2O_3 , Serie 1	90
5.12	Reciprocal space map $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ auf Al_2O_3 und ScAlMgO_4 , Serie 2	91
5.13	Reciprocal space map ST005 ($\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ auf Al_2O_3)	92
5.14	Rocking curves der Filmserie 1 im Überblick	93

5.15	Abhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung von der rocking curve Breite	95
5.16	Bestimmung der rocking curve Breite durch Gauß-Fits, Serie 1 (a)	96
5.17	Bestimmung der rocking curve Breite durch Gauß-Fits, Serie 1 (b)	97
5.18	Magnetisierungskurven von einigen Substraten	98
5.19	Magnetisierung von ZnO-Substraten verschiedener Chargen	99
5.20	Magnetisierungskurven der Filmserie 1	100
5.21	Temperaturabhängigkeit der Remanenz (Serie 1)	101
5.22	Lineare Fortsetzung der $M(T)$ -Kurven für hohe Temperaturen	102
5.23	Magnetisierungskurven der Filmserie 2 (350 nm dicke Filme)	103
5.24	Magnetisierungskurven der Filmserie 2 (350 nm dicke Filme)	104
5.25	$M(T)$ einiger Proben aus der Filmserie 2	104
5.26	$M(H)$ -Kurven von $Zn_{1-x}Co_xO$ auf ZnO, Filmserien 1/2 im Vergleich	105
5.27	$M(H)$ -Kurven von $Zn_{1-x}Co_xO$ auf Al_2O_3 , Filmserien 1/2 im Vergleich	106
5.28	$M(H)$ -Messungen von in Sauerstoffatmosphäre gewachsenen Proben	107
5.29	$M(H)$ -Messungen von Proben mit 3% Co-Gehalt	108
5.30	$M(H)$ für Probenorientierung $\parallel B$ und $\perp B$	109
5.31	Absorptionsspektren der Substrate	111
5.32	Acht Einzelmessungen mit alternierender Polarisation μ_{\pm}	113
5.33	Vergleich der Normierungsmethoden für XMCD-Rohdaten	115
5.34	Integral über das XMCD-Signal	116
5.35	XAS-Summensignal ohne und mit Renormierung	118
5.36	XAS-Summensignal nach Subtraktion der Stufenfunktion	118
5.37	Integral über XAS-Signal	119
5.38	Gerade auslaufendes XAS-Summensignal	120
5.39	XAS-Summensignal nach Subtraktion der Stufenfunktion	120
5.40	Vergleich von gleichzeitig gemessenen TEY- und FY-Spektren	122
5.41	Unterschied in m_S zwischen TEY und FY	124
5.42	Magnetisierung der Probe ZG007 vor und nach dem Sputtern	126
5.43	XMCD- und XAS-Messkurven für ZG008	127
5.44	XMCD- und XAS-Messkurven für SG008	128
5.45	XMCD- und XAS-Messkurven für CG008	129
5.46	$\langle S_P^{\text{eff}} \rangle(\text{srot})$	133
5.47	Aus den XMCD-Daten bestimmten Momente m_L und m_S^{eff}	134
5.48	Vergleich der XMCD-Messungen mit den SQUID-Ergebnissen	134
5.49	Unterschied der Momente durch verschiedene Auswertemethoden	135
5.50	Hysteresekurven von ZG007 bei 300 K XMCD/SQUID	137
5.51	Hysterese der Probe ZG007 bei 10 K (XMCD) und 5 K (SQUID)	138
5.52	Mit $M_S = 3\mu_B/\text{Co}$ skalierte Brillouinfunktion bei 5 und 10 K	139

5.53	m_S bei 10 K als Summe aus paramagnetischem und FM Anteil	140
5.54	Vergleich des FM Anteils der XMCD-Hysterese mit SQUID-Daten .	140

Tabellenverzeichnis

3.1	Energien der Röntgenabsorptionskanten von O, Co und Zn	45
4.1	Prozessparameter für das Filmwachstum	66
4.2	Eigenschaften der verwendeten Substrate	72
4.3	Brechungsindizes der Substrate für Röntgenstrahlung	72
4.4	Auflistung der Probenserien	74
5.1	Schichtdicken der Filmserie 1 (dünne Filme)	75
5.2	2θ -Werte für die Substratreflexe	78
5.3	Mit Nelson-Riley bestimmte Gitterkonstanten c	81
5.4	Aus (0002)-Reflex bestimmte c -Gitterkonstanten der Filmserie 1 . . .	81
5.5	c -Gitterkonstanten der Filmserie 2	82
5.6	a -Gitterkonstanten	85
5.7	Rocking curve Breiten der Filmserie 1	94
5.8	Rocking curve Breiten der Filmserie 2	95
5.9	Berechnung der Dicke eines hypothetischen magnetic dead layer . . .	106
5.10	Übersicht über die am ESRF gemessenen Proben.	110
5.11	Acht Einzelmessungen für ein XMCD-Spektrum	112
5.12	Flächenverhältnisse der $L_{2,3}$ -Kanten bei TEY und FY	130
5.13	Aus p' , q' und r' berechnete Momente m_L und m_S^{eff}	130
5.14	p , q und $r_{1,2}$ aus den XMCD- und XAS-Integralen	131
5.15	Dipolterm T_{\parallel} , $\langle S_P \rangle$ und m_S	132

1 Einleitung

Die Entwicklung der Halbleitertechnologie folgt schon seit Jahrzehnten dem Mooreschen Gesetz, nach dem sich die Komplexität von integrierten Schaltkreisen etwa alle 24 Monate verdoppelt [1]. Moore postulierte dieses exponentielle Wachstum der Transistorendichte bereits 1965, nur wenige Jahre nach Erfindung der integrierten Schaltung, und bis ins Jahr 2020 hinein scheint die Halbleiterindustrie noch fest mit dieser Faustregel zu rechnen. Schon allzu häufig haben sich Prognosen, dass die ständige Verkleinerung der Strukturen bald an physikalische Grenzen stoßen wird, durch den Einsatz von neuen Produktionstechniken als falsch herausgestellt. Aktuell haben die typischen Computer-Halbleiterchips Strukturgrößen von 90 nm, doch die Massenfertigung von 65 nm-Strukturen ist bereits in der Vorbereitung und es existieren bereits Prototypen für 10 nm-Transistoren, die nach den sog. Road Maps der Mikroprozessorhersteller im Jahre 2011 zum Einsatz kommen sollen. [2]

Da ist es kaum verwunderlich, dass die Industrie ständig auf der Suche ist nach neuen physikalischen Effekten, die der Strukturverkleinerung, Leistungssteigerung, der Verringerung von Verlusten durch Widerstand und Wärme sowie der Steigerung der Wirtschaftlichkeit dienen. Besitzt ein neuartiger Effekt entsprechendes Potential, so kann es durchaus vorkommen, dass vom Zeitpunkt der Entdeckung bis zur Anwendung im Massenmarkt nur 10 Jahre vergehen (so geschehen beim Riesenmagnetwiderstand GMR, 1988 entdeckt und seit 1998 eingesetzt in Festplattenleseköpfen) [3].

Gerade die Kombination von herkömmlicher Halbleiterelektronik mit dem Magnetismus in Form des zusätzlichen Spinfreiheitsgrads des Elektrons, also die sogenannte Spintronik, hat in den letzten Jahren große Beachtung gefunden. Bisher wurde in Computerchips lediglich die Ladung der Elektronen zur Informationsverarbeitung genutzt, auf Festplatten und anderen Speichermedien lediglich die Magnetisierung. Doch seit einigen Jahren sind bereits sog. MRAMs erhältlich, Speicherbausteine die elektrisch ausgelesen und beschrieben werden können, die Information aber dauerhaft magnetisch speichern. In Zukunft werden elektronische Bauelemente, die eine Verbindung zwischen elektrischen und magnetischen Effekten erlauben, weiter an Bedeutung gewinnen.

Im Zuge der Suche nach geeigneten Materialien haben die verdünnten magnetischen Halbleiter (diluted magnetic semiconductors, DMS) enormes Interesse erfahren.

Dabei handelt es sich um halbleitende Festkörper, die mit magnetischen Übergangsmetallionen dotiert sind und somit beispielsweise magnetoresistive Effekte aufweisen und als Spinventile oder Spintransistoren dienen können. Sie hätten den Vorteil, dass sie sich ohne größere Probleme mit konventioneller Halbleitertechnologie kombinieren ließen. Für die technische Anwendung ist allerdings wichtig, dass sie auch bei Raumtemperatur und darüber noch ferromagnetische Eigenschaften aufweisen.

Magnetische Halbleiter auf der Basis von Zinkoxid, um die es in dieser Arbeit geht, sind in den letzten Jahren in den Mittelpunkt des Interesses gerückt, als Dietl *et al.* theoretisch vorhersagten, dass Mn-dotiertes p -leitendes ZnO eine Curietemperatur oberhalb der Raumtemperatur haben sollte [4]. Ueda *et al.* konnten bereits kurz darauf erste experimentelle Ergebnisse liefern [5].

Seitdem haben sich viele Forschungsgruppen weltweit mit ZnO befasst und es mit allen $3d$ -Übergangsmetallen dotiert. Die Ergebnisse zeigen allerdings keine eindeutige Tendenz; es wird ebenso über Ferromagnetismus bei Raumtemperatur berichtet wie über das völlige Fehlen jeglicher magnetischer Kopplung [6–12].

Im Verlauf dieser Arbeit wurden dünne $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$ -Filme mittels gepulster Laserdeposition (PLD) auf drei verschiedenen Substraten, ZnO, Al_2O_3 und ScAlMgO_4 , aufgewachsen und anschließend charakterisiert. Dabei lag der Schwerpunkt auf der Kristallstruktur und -qualität sowie dem Magnetismus der Proben, dem Zusammenhang zwischen diesen Eigenschaften und wie sie vom Substrattyp abhängen. Neben den Substraten wurden auch andere Wachstumsparameter wie Substrattemperatur, Schichtdicke und Wachstumsatmosphäre variiert. Die zugrundeliegende Fragestellung war, ob der Ferromagnetismus der Proben von den dotierten Co^{2+} -Ionen stammt oder von Fremdphasen wie Clustern aus metallischem Co oder CoO oder gar anderen Elementen. Durch die Variation der Wachstumsbedingungen wurde versucht, die Defektdichte in den Filmen zu beeinflussen, eine nach Coey *et al.* [13] wichtige Größe für die Vermittlung der magnetischen Wechselwirkung in DMS.

In Kapitel 2 dieser Arbeit werden die aktuellen Modelle zur Erklärung der ferromagnetischen Kopplung in DMS vorgestellt. Die experimentellen Techniken und Geräte zur Herstellung von dünnen Filmen sowie deren Charakterisierung behandelt Kapitel 3. Besonderer Wert wird dabei auf die noch relativ junge Methode des zirkularen magnetischen Röntgendiffraktions dichroismus gelegt. Kapitel 4 bietet einen Überblick über die verwendeten Substrate und deren Eigenschaften und Unterschiede sowie über die verschiedenen Serien von $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ -Filmen, die im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurden. Die Ergebnisse der Messungen werden in Kapitel 5 präsentiert und diskutiert. Kapitel 6 schließt mit einer Zusammenfassung und einem Ausblick auf noch offene Fragestellungen.

2 Theorie

2.1 Zinkoxid

Zinkoxid ist eine chemische Verbindung aus Zink (Zn) und Sauerstoff (O), die einerseits farblose, hexagonale Kristalle bildet oder andererseits als lockeres, weißes Pulver vorliegt (Zinkweiß). Mineralische Vorkommen von Zinkoxid sind in Form von grobkörnigem Rotzinkerz (Zinkit) zu finden.

Unter Normaldruck verdampft Zinkoxid ab 1300°C. Ein Schmelzen von Zinkoxid ist nur unter erhöhtem Druck bei 1975°C zu beobachten. Beim Erhitzen färbt es sich zitronengelb, nach Abkühlen ist es wieder weiß. Diese Farbänderung ist auf einen geringen, durch Sauerstoffabgabe beim Erhitzen entstehenden Zinküberschuss (etwa 0,03 %) zurückzuführen.

ZnO absorbiert ultraviolette Strahlung. Geringste Verunreinigungen können bewirken, dass es auch im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums Absorption zeigt und somit farbig erscheint. [14]

Zinkoxid ist ein Verbindungshalbleiter (auch II-VI-Halbleiter genannt, da Zn ein Gruppe-II-Element und O ein Gruppe-VI-Element ist) mit einer direkten Bandlücke von $E_g = 3,4 \text{ eV}$ bei 300 K. Dies ist ein relativ großer Wert für einen Halbleiter (zum Vergleich: Si hat bei 300 K eine Bandlücke von 1,12 eV, Germanium nur 0,67 eV; Diamant mit einer Bandlücke von 5,4 eV wird bereits zu den Isolatoren gezählt) [15, 16]. 3,4 eV entsprechen einer Wellenlänge von etwa 365 nm, also im nahen UV-Bereich.

Da ZnO-Kristalle außerdem transparent und in guter Qualität kommerziell verfügbar sind, macht sie das zu einem interessanten Material für die Optoelektronik, zur Herstellung von blauen, weißen und UV-Leuchtdioden (LED) sowie Lasern. Für die Herstellung von LEDs muss ZnO sowohl *n*- als auch *p*-dotiert werden können; letzteres war lange Zeit ein Problem, ist aber inzwischen reproduzierbar möglich [17, 18].

Zinkoxid kristallisiert in einer hexagonalen Wurtzit-Struktur. In Abschnitt 4.1 auf Seite 65 wird genauer auf die Kristallstruktur eingegangen. Im Abschnitt 4.1.4 findet sich auch eine Tabelle mit physikalischen Eigenschaften wie Dichte und Schmelzpunkt.

2.2 Diluted Magnetic Semiconductors

2.2.1 Experimentelle Befunde

Halbleiter, die mit nur wenigen Prozent eines ferromagnetischen Elements dotiert wurden, wie z. B. das hier behandelte $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$, nennt man *verdünnte magnetische Halbleiter* bzw. *diluted magnetic semiconductors* (DMS). Obwohl das Gebiet seit einigen Jahren enormes Interesse erfährt und viele Gruppen sich mit der Erforschung des Ferromagnetismus in DMS beschäftigen, konnte die Ursache und genaue Funktionsweise noch nicht für alle Materialien befriedigend geklärt werden und wird immer noch heiß diskutiert. Speziell zu Cobalt-dotiertem Zinkoxid wurden in den letzten Jahren widersprüchliche Ergebnisse von verschiedenen Forschungsgruppen veröffentlicht; einige fanden Ferromagnetismus sogar bei Raumtemperatur [6, 7, 19–24], andere wiederum überhaupt keinen Ferromagnetismus sogar bei tiefen Temperaturen [25, 26].

Auch für die Dotierung von ZnO mit anderen Übergangsmetallen wie Mn, Ni, Cr usw. bietet sich ein ähnliches Bild [5, 8, 10, 16, 27–33]. Einige Gruppen haben ZnO unter gleichen Bedingungen mit verschiedenen Übergangsmetallen dotiert. Ueda *et al.* [5] haben *n*-leitende dünne ZnO:TM²⁺-Filme mit Pulsed Laser Deposition hergestellt (TM²⁺ = Co²⁺, Mn²⁺, Cr²⁺, Ni²⁺) und dabei nur bei ZnO:Co²⁺ Ferromagnetismus mit einer hohen Curie-Temperatur gefunden. Venkatesan *et al.* [13, 19, 34] haben die gesamte Reihe der Übergangsmetalle von Sc bis Cu als Dopanden untersucht und dabei für ZnO:Co²⁺ und ZnO:V²⁺ hohe Sättigungsmagnetisierung bei 300 K festgestellt (siehe Abb. 2.1). Dagegen zeigte *n*-leitendes ZnO:Mn²⁺ nur ein sehr kleines Sättigungsmoment. Dies ist zunächst erstaunlich, hat doch Mn²⁺ die Elektronenkonfiguration $3d^5$ und somit das größte magnetische Moment pro Atom aus der Reihe der Übergangsmetalle. Auch Messungen von Kittilstved *et al.* bestätigen dieses Ergebnis [35–37].

Wenn man die experimentellen Ergebnisse der beiden am häufigsten untersuchten Systeme ZnO:Co²⁺ und ZnO:Mn²⁺ vergleicht, scheint es einen Trend zu geben: In ersterem erreicht T_C nur für *n*-leitende Proben hohe Werte, in letzterem nur für *p*-Leitung [35, 36]. Es ist noch unklar, ob dies intrinsische oder extrinsische Ursachen hat.

2.2.2 Theoretische Modelle

Zur Zeit gibt es hauptsächlich zwei theoretische Ansätze zur Erklärung des ferromagnetischen Austauschmechanismus in DMS: Das Zener-Modell und das Bound-Magnetic-Polaron-Modell.

Bei einer Dotierung von 5 % beträgt der mittlere Abstand zweier Co-Atome etwa

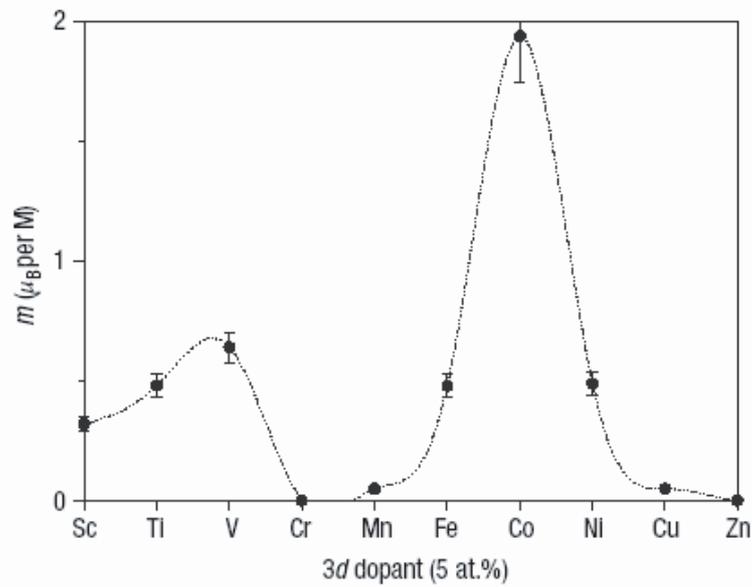


Abb. 2.1: Bei Raumtemperatur gemessene magnetische Momente von dünnen ZnO-Filmen dotiert mit verschiedenen Übergangsmetallen (aus [19]).

$2,4 a_{\text{ZnO}} = 7,8 \text{ \AA}^1$. Für indirekten magnetischen Austausch wie Super- und Doppelaustausch genügt die zufällige Verteilung der Co-Atome im ZnO-Kristall nicht; sie müssten ein regelmäßiges Gitter bilden und über die Elektronenhülle höchstens eines dazwischenliegenden Atoms gekoppelt sein (zum Doppelaustausch siehe beispielsweise S. 105ff. in [38]). Dies ist bei der starken Verdünnung nicht möglich. Für höhere Co-Konzentrationen ergeben ab initio-Berechnungen der elektronischen Bandstruktur, dass der Doppelaustausch Ferromagnetismus hervorrufen kann [39–45]. Ab $x > 18\%$, der Perkolationschwelle, liegen kontinuierliche Pfade von magnetischen Ionen im Kristall vor, die über (anti)ferromagnetischen Superaustausch koppeln [13].

Für niedrige Dotierungskonzentrationen muss also entweder eine ungleichmäßige Verteilung der Co-Atome (Clusterbildung von metallischem Co oder CoO) oder eine langreichweitige Wechselwirkung über Ladungsträger im ZnO-Halbleiter vorliegen, um den beobachteten Ferromagnetismus zu erklären.

Durch Kristallfehler oder Kodotierung (beispielsweise mit N, welches die O-Atome

¹ Die ZnO-Einheitszelle hat ein Volumen von $V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c$ (a und c sind die Gitterkonstanten des hexagonalen Gitters; der Faktor $\frac{\sqrt{3}}{2}$ kommt durch die Höhe im gleichseitigen Dreieck zustande). Diese Einheitszelle enthält 2 Zn- und 2 O-Atome. Bei einem Dotierungsgrad von x enthält sie durchschnittlich $2(1-x)$ Zn-, $2x$ Co- und 2 O-Atome. Für $x = 5\%$ enthalten 10 Einheitszellen im Schnitt ein Co-Atom. Somit sind zwei Co-Atome im Mittel $\sqrt[3]{10V} = \sqrt[3]{5\sqrt{3}a^2c}$ voneinander entfernt.

ersetzt) weisen die präparierten Filme meist eine leichte n - oder p -Dotierung des ansonsten isolierenden ZnO auf. In diesem Fall besteht die Möglichkeit einer RKKY-Wechselwirkung über die eingebrachten Ladungsträger.

Zener-Modell

Dietl *et al.* [4, 46–50] vertreten ein Modell ähnlich dem Zener-Modell von 1950 [51], in dem der magnetische Austausch zwischen den Übergangsmetallatomen durch itinerante Löcher vermittelt wird.

In III-V-Halbleitern erfüllen die TM-Dotieratome gleichzeitig die Funktion von lokalisierten magnetischen Momenten und elektrischen Akzeptoren (also Lieferanten für die benötigten itineranten Löcher). In II-VI-Halbleitern werden die TM-Ionen dagegen isoelektronisch eingebaut, es sind also zusätzliche Akzeptoren wie z. B. N vonnöten. Beispiele für beide Gruppen von DMS sind $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ (III-V) und $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te:N}$ (II-VI) [4]. Optische Untersuchungen belegen, dass Mn in GaAs als flacher Akzeptor ($E_a = 110$ meV) wirkt [52].

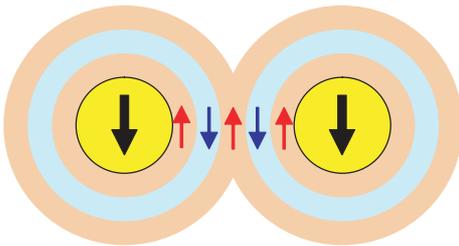


Abb. 2.2: RKKY-Wechselwirkung.

Je nach Abstand der magnetischen Störstellen ergibt sich FM oder AFM.

Das Zener-Modell basiert auf der RKKY-Wechselwirkung zwischen den Ladungsträgern und den lokalisierten Spinmomenten der TM-Ionen. Die RKKY-Wechselwirkung führt zu sog. Friedel-Oszillationen der Spinpolarisation der freien Ladungsträger rund um lokalisierte magnetische Momente, die je nach Abstand zwischen diesen Momenten zu antiferromagnetischer oder ferromagnetischer Kopplung führen können [38, S. 113], vgl. Abbildung 2.2. In Halbleitern allerdings ist der mittlere Abstand

zwischen den Ladungsträgern deutlich größer als zwischen den magnetischen Momenten [4], die Wechselwirkung somit immer ferromagnetisch.

Bei ausreichend tiefen Temperaturen gewinnt das System durch die ferromagnetische Ausrichtung der TM-Momente Energie: Aufgrund einer starken p - d -Hybridisierung zwischen den TM- d -Niveaus und dem Valenzband des Kristalls führt die Polarisation der TM-Atome zu einer Spin-Aufspaltung des Valenzbandes. Dadurch wird die Energie der freien Ladungsträger (Löcher) an der Fermikante abgesenkt.

In III-V-Halbleitern bilden die TM-Atome Paare um ein lokalisiertes Loch, da sie so über den Doppelaustausch ferromagnetisch wechselwirken können (für den Doppelaustausch ist eine unterschiedliche Wertigkeit der beteiligten TM-Ionen notwendig, vgl. [38, S. 105f.], was durch ein Loch erreicht werden kann). Für die langreichweitige Wechselwirkung sind dann aber die gebundenen magnetischen Polaronen

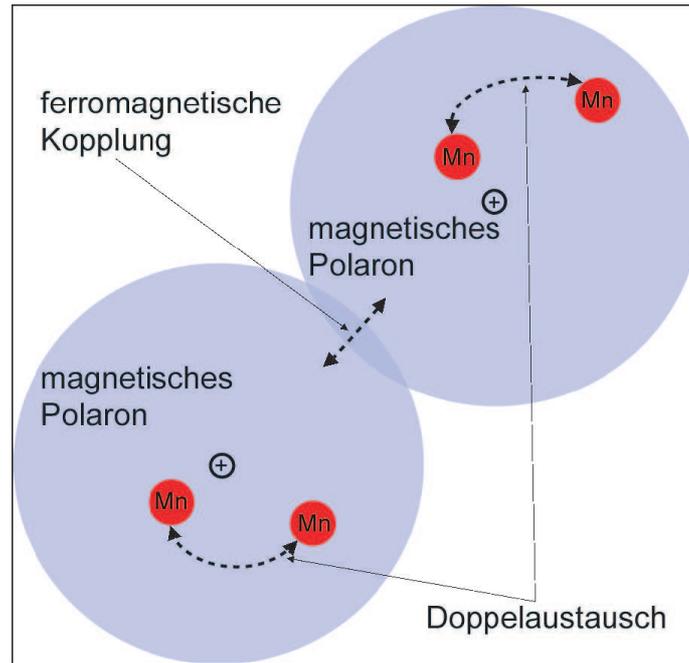


Abb. 2.3: Durch Löcher vermittelte ferromagnetische Kopplung (Zener-Modell).

Magnetische Polaronen bilden sich in III-V-Halbleitern bevorzugt um Mn-Ionenpaare mit einem lokalisiertem Loch, welche durch Doppelaustausch stark ferromagnetisch koppeln. Überlappen die Polaronen, so ergibt sich eine langreichweitige ferromagnetische Kopplung zwischen allen Mn-Ionen. In II-VI-Halbleitern fehlt die Tendenz der Polaronen, sich um Mn-Paare zu bilden. Der antiferromagnetische Superaustausch behält dann die Oberhand [15].

(bound magnetic polarons, BMP) verantwortlich, die sich bevorzugt um die Löcher mit ferromagnetisch gekoppelten TM-Paaren bilden, wie in Abbildung 2.3 gezeigt.

In II-VI-Halbleitern dagegen ist dies nicht der Fall; die BMP können dort auch mehr als zwei TM-Ionen umfassen, da die Bindungsenergie geringer ist, was zu einem größeren Lokalisierungsradius führt ($E_a = 54 \text{ meV}$ für $(\text{Zn,Mn})\text{Te:N}$) [4]. Ist die Ladungsträgerkonzentration gering, so überlappen die BMP nicht, so dass keine kristallweite ferromagnetische Kopplung stattfindet.

Das Zener-Modell ist inzwischen für III-V-DMS weitgehend akzeptiert, da es die experimentell gefundenen Curie-Temperaturen korrekt beschreibt. Wie oben bereits erwähnt, erfüllen dotierte $3d$ -Übergangsmetalle dort gleichzeitig die Rolle eines magnetischen Ions als auch eines Elektronenakzeptors, sie sind also ideale Dotiermaterialien für die Erzeugung von langreichweitigem Ferromagnetismus. Dagegen müssen II-VI-Halbleiter zusätzlich p -dotiert werden, was immer noch eine gewisse Schwierigkeit darstellt. Hinzu kommt, dass in diesen Halbleitern benachbarte Mn-Ionen mittels

Superaustausch lokal antiferromagnetisch koppeln. Es liegen also zwei konkurrierende Wechselwirkungen vor.

Laut Dietls Modell sollte eine hohe Konzentration von Löchern zu einer hohen Curietemperatur führen, während in n -dotierten Materialien nur bei niedrigen Temperaturen Ferromagnetismus auftritt. Dies ist genau der Fall bei n -artigem $\text{ZnO}:\text{Mn}^{2+}$ (siehe Abbildung 2.1). Allerdings ist das Modell offensichtlich nicht anwendbar auf n -artiges $\text{ZnO}:\text{Co}^{2+}$, bei dem Raumtemperatur-Ferromagnetismus beobachtet wurde.

Bound-Magnetic-Polaron-Modell

Ein anderes Modell führt die ferromagnetische Ordnung der Übergangsmetallionen auf elektrische Ladungsträger im Material zurück, die nahe den Gitterplätzen dieser Ionen lokalisiert sind [53–57]. Zwischen den TM-Ionen und den Ladungsträgern in der Nähe findet Austausch-Wechselwirkung statt, die zur Spinpolarisation der lokalisierten Ladungsträger (BMP) führt:

Die Ladungsträger können ihre Energie absenken, wenn sie freie Plätze in den d -Orbitalen der TM-Ionen einnehmen können. Dazu müssen die Spinnomente der magnetischen Ionen und der Ladungsträger gerade parallel bzw. antiparallel stehen, je nachdem um welche Übergangsmetalle (wie viele d -Elektronen) es sich handelt, siehe Abb. 2.4. Die lokalisierten Ladungsträger polarisieren also die magnetischen Ionen in ihrer Umgebung (d. h. diese koppeln untereinander ferromagnetisch) und bilden so ein an diesen Ort gebundenes magnetisches Polaron.

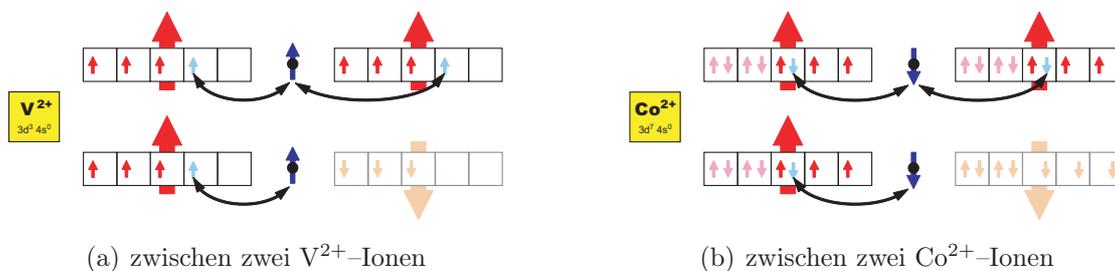


Abb. 2.4: Die Austauschwechselwirkung zwischen den TM-Ionen und den Ladungsträgern (blau), die von Störstellen im Kristall herrühren, führt zur ferromagnetischen Kopplung zwischen den TM. Die Energie der Ladungsträger wird abgesenkt, wenn sie delokalisieren und freie Plätze in den d -Orbitalen der TM-Ionen einnehmen können. Ist die d -Schale weniger als halbvoll (wie z. B. (a) bei Vanadium), so koppeln Spinnomente von Ladungsträger und TM ferromagnetisch, ist sie mehr als halbvoll (z. B. (b) Cobalt), so koppeln sie antiferromagnetisch. Beides resultiert allerdings in ferromagnetischer Wechselwirkung zwischen den Übergangsmetallionen.

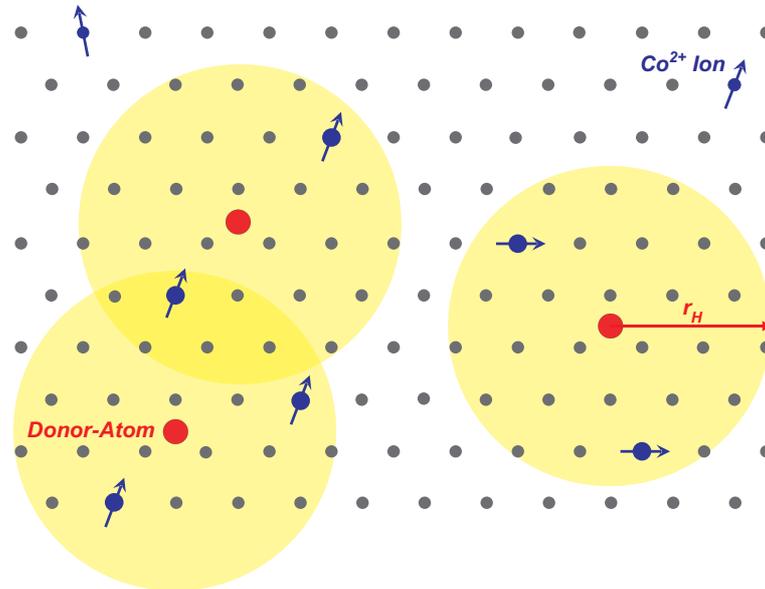


Abb. 2.5: Bound Magnetic Polaron Modell für ZnO:Co^{2+} : Die grauen Punkte stellen das Zn-Gitter dar, die Sauerstoff-Atome werden nicht gezeigt. Die Donor-Elektronen mit Bahnradius r_H koppeln mit den Spins der Co^{2+} -Ionen (blau). Die Ionen innerhalb des Donor-Elektronenradius (gelb) sind größer dargestellt, um den durch Ladungstransfer hervorgerufenen größeren effektiven Radius anzudeuten.

Wenn nun diese BMP überlappen wie in Abbildung 2.5 (mit jeweils mindestens einem TM-Ion im Überlapp), entsteht eine langreichweitige ferromagnetische Ordnung zwischen allen TM-Ionen innerhalb der Radien der so verbundenen Polaronen. Nach Coey *et al.* [13, 34] handelt es sich bei den Ladungsträgern in n -leitendem ZnO:TM^{2+} und anderen verdünnten ferromagnetischen Oxiden um Elektronen aus flachen Donator-Niveaus, Störstellen im Kristall wie z. B. Sauerstoff-Fehlstellen (vacancies) oder Zink auf Zwischengitterplätzen (interstitials). Ist die Störstellenkonzentration groß genug, überlappen alle BMP miteinander; die Ladungsträger delokalisieren und bilden ein Störstellenband. Aufgrund der magnetischen Wechselwirkung mit den TM-Ionen spaltet dieses Band energetisch für $\text{Spin}\uparrow$ - und $\text{Spin}\downarrow$ -Elektronen auf (spin-split impurity band). Wenn das Störstellenband an der Fermikante liegt, so dass eine starke Hybridisierung und somit Ladungstransfer zwischen Störstellenband und unbesetzten $3d$ -Zuständen der Übergangsmetallionen stattfinden kann, erwartet man eine hohe Curietemperatur. Abbildung 2.6 zeigt schematisch, wie man sich die Situation für einige verschiedene TM^{2+} -Ionen in ZnO vorstellen kann. Das teilweise gefüllte d -Band ist energetisch gespalten und liegt an der Fermikante. Je nach Lage des Störstellenbands kann mehr oder weniger starke Hybridisierung eintreten. An-

hand dieser Bandstrukturskizze kann man auch die experimentellen Ergebnisse aus Abbildung 2.1 verstehen.

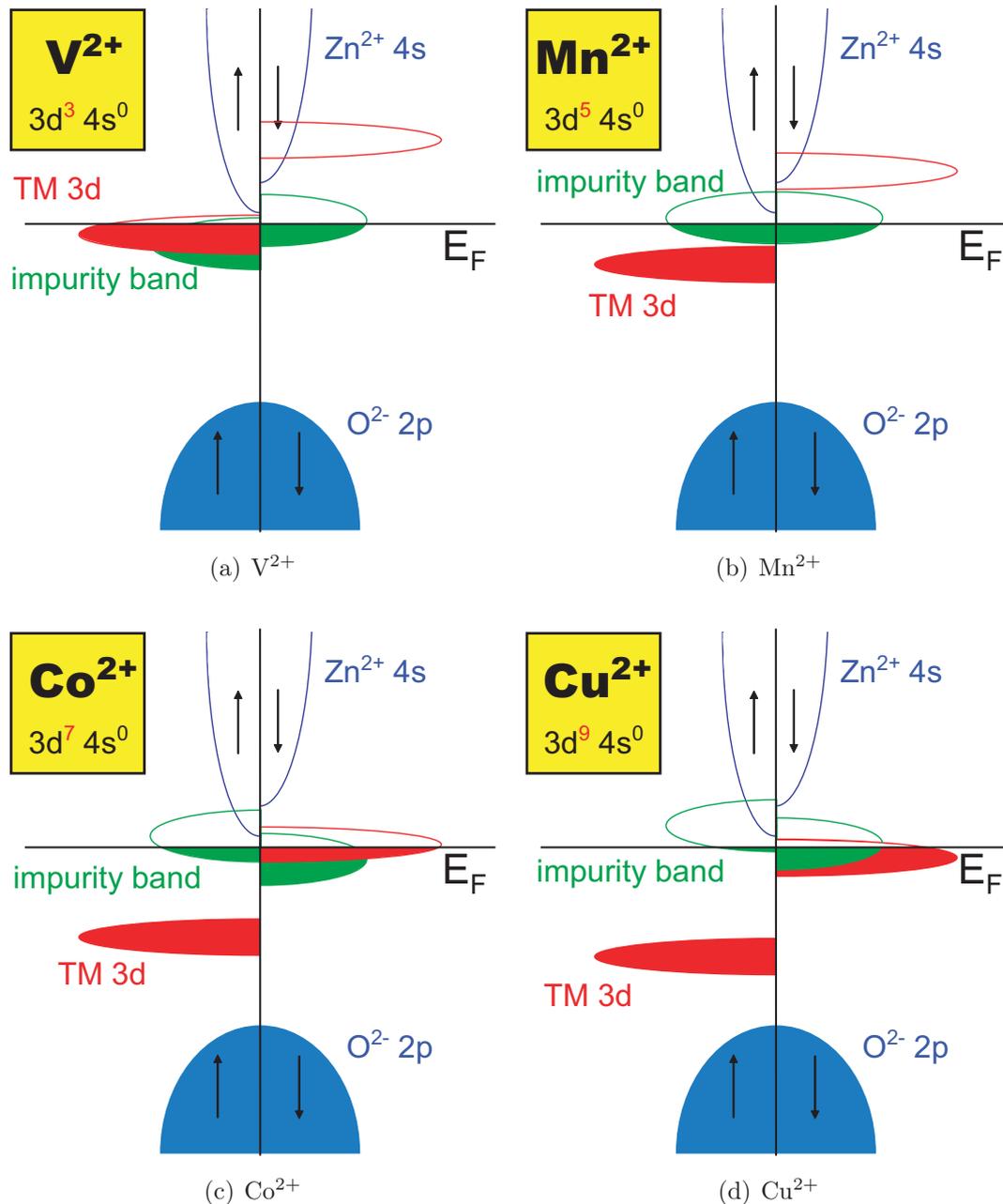


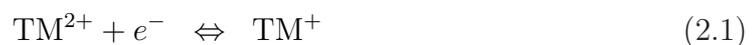
Abb. 2.6: Schema der Bandstruktur von ZnO mit verschiedenen TM-Donator-Atomen und Störstellenband (impurity band). Mit zunehmender Anfüllung des $3d$ -Bands verschiebt es sich relativ zur Fermi-Energie. (a) und (c) zeigen Fälle, in denen der Überlapp zwischen $3d$ -Band und Störstellenband besonders groß ist, was zu einer hohen Curie-Temperatur führen kann. In (b) und (d) findet praktisch kein Überlapp statt, T_C ist klein.

Die Stärke der ferromagnetischen Kopplung hängt entscheidend von der Konzentration der magnetischen TM-Ionen und von der Konzentration der Kristalldefekte mit ihren lokalisierten Ladungsträgern ab. Es wurde schon erwähnt, dass bei zu hoher TM-Dotierung geschlossene Pfade antiferromagnetisch koppelnder Ionen durch den Kristall entstehen können. Auch die Bildung von metallischen ferromagnetischen Clustern wird mit steigendem Dotierungsgrad immer wahrscheinlicher. Ist die Ladungsträgerkonzentration zu niedrig, werden die magnetischen Polaronen nicht überlappen und es bilden sich eher getrennte magnetische Cluster als eine kristallweite ferromagnetische Phase. Während sich der TM-Dotierungsgrad x bei der Herstellung der dünnen Filme leicht einstellen lässt, ist die Donator-/Akzeptordotierung ein größeres Problem, solange noch nicht eindeutig geklärt ist, welche Kristalldefekte und welche Energieniveaus an der Formation des Störstellenbands beteiligt sind. Durch Variation der Wachstumstemperatur und des Sauerstoffgehalts in der Prozessatmosphäre wurde im Rahmen dieser Arbeit versucht, die Defektdichte zu beeinflussen.

Alle bisher erwähnten Modelle für den Ferromagnetismus in DMS haben gemeinsam, dass eine starke Hybridisierung der magnetischen Ionen mit den itineranten Ladungsträgern nötig ist um langreichweitige Wechselwirkung zu vermitteln. Diese Ladungsträger müssen in Form von flachen Donator- bzw. Akzeptoratomen (bzw. Fehlstellen) in den ZnO-Kristall eingebracht werden, da die Dotierung mit TM^{2+} -Ionen an Zn^{2+} -Gitterplätzen zu keinen zusätzlichen Ladungsträgern führt, im Gegensatz beispielsweise zur Mn-Dotierung von GaAs (siehe voriger Abschnitt).

Die Austauschenergie zwischen Dotieratom und Ladungsträgern wird normalerweise durch eine Austauschkonstante parametrisiert, die je nach Modell mit J_{sd} , J_{pd} , $N_0\alpha$ oder $N_0\beta$ bezeichnet wird [4, 13]. Dabei sind α und β die sd - and pd -Austauschintegrale und N_0 die Konzentration von Kation-Gitterplätzen [48, 58]; J_{sd} und J_{pd} sind in Coeys spin-split impurity band Modell [13] die effektiven Austauschparameter zwischen den magnetischen Kationen und den Ladungsträgern mit s - oder p -Charakter im Störstellenband.

Für einen endlichen Wert der Austauschparameter (und somit das Auftreten von Ferromagnetismus) ist eine deutliche Delokalisierung der Störstellenbandladungsträger am Fermilevel hin zu den TM-Ionen notwendig. Dies kann vereinfacht gesehen werden als eine Mischung aus TM-Ionen mit unterschiedlicher Elektronenkonfiguration, nämlich der ursprünglichen TM^{2+} -Konfiguration sowie einer weiteren inklusive eines Ladungsträgers aus dem Störstellenband:



In Gleichung (2.1) steht der Pfeil nach rechts für einen Elektronentransfer von einem

flachen Donator zu TM^{2+} . Dies führt zur Konfiguration TM^+ . Analog dazu steht der Pfeil in Gleichung (2.2) für den Transfer eines Lochs von einem flachen Akzeptor zu TM^{2+} , was zur Konfiguration TM^{3+} führt. Die Rückrichtung beschreibt Donator- und Akzeptorionisationsprozesse von TM^+ bzw. TM^{3+} . Im Gleichgewicht beschreiben (2.1) und (2.2) somit die Hybridisierung zwischen den Donator-/Akzeptorniveaus und den Übergangsmetallionen, deren Stärke letztendlich T_C bestimmt.

T_C steigt mit der Stärke der Austauschenergie², die nach Coey [13] folgendermaßen geschrieben werden kann:

$$\Delta E_{\text{ex}} = -J_{sd} \vec{S} \cdot \vec{s} |\Psi(r)|^2 \Omega \quad (2.3)$$

Dabei ist $\Omega \sim r_c^3$ (r_c ist der Radius des Kations) das Volumen und \vec{S} der Spin des TM-Kations und \vec{s} der Spin des Donatorelektrons. Die $1s$ -Wellenfunktion des Donatoratoms kann als harte Kugel genähert werden:

$$\Psi(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi r_H^3}} e^{-\frac{r}{r_H}} \approx \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\pi r_H^3}} & \text{für } r < r_H, \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (2.4)$$

so dass die Donatorelektronendichte $|\Psi(r)|^2$ innerhalb des wasserstoffartigen Orbitalradius r_H im gebundenen magnetischen Polaron (siehe Abb. 2.5) proportional zu $1/r_H^3$ ist. Mit dieser Näherung ist $\Delta E_{\text{ex}} \propto -J_{sd}(r_c/r_H)^3$, die Energie nimmt also ab, wenn der Polaronenradius r_H steigt. Das wird aber gerade wieder ausgeglichen durch die steigende Anzahl n der Übergangsmetall-Ionen, die sich dann innerhalb dieses Radius befinden. Das Volumen und somit die Zahl n sind proportional zu r_H^3 , das heißt durch Vergrößern des Polaronenradius $r_H = \epsilon m_e a_B / m^*$ ($a_B = 0,53 \text{ \AA}$ ist der Bohrsche Atomradius), beispielsweise durch Vergrößern der dielektrischen Funktion ϵ oder Verringern der effektiven Masse m^* der Ladungsträger, ändern sich Austauschenergie und Curietemperatur nicht. Man kann sie nur erhöhen, indem man die Dichte der Donatorelektronen $|\Psi(r)|^2$ an den Positionen der dotierten Übergangsmetalle erhöht³. Dies wird erreicht durch den oben diskutierten teilweisen Ladungstransfer. Formal kann der Ladungstransfer beschrieben werden durch einen vergrößerten effektiven Kationenradius r_c^{eff} (dargestellt in Abbildung 2.5 durch größere Kreise für die TM^{2+} -Ionen innerhalb der Polaronen-Kugeln mit Radius r_H). Das Verhältnis

² Die Energie der Donatorelektronenspins im Molekularfeld $\mu_0 H_W = J_{sd} \frac{\langle S_z \rangle}{g \mu_B} |\Psi(r)|^2 \Omega$ der TM beträgt $\Delta E_{\text{ex}} = -\vec{M} \cdot \vec{B} = -g \mu_B \langle s_z \rangle$. Aus dem Molekularfeld kann man mit der üblichen Methode der Linearisierung der Brillouinfunktion $\frac{\langle M_z \rangle}{M_{\text{Stt}}} = B_S \left(\frac{g \mu_B S \mu_0 H_W}{k_B T} \right)$ die Curietemperatur T_C bestimmen (siehe z. B. [38, Kap. 8.1]).

³ Dies ist ein Unterschied zur vorher besprochenen Erhöhung der Dotierung x an sich. Befinden sich mehr Störstellen und daran lokalisierte Ladungsträger im Kristall, so bedeutet dies *für die einzelnen TM-Ionen* noch keine Erhöhung der Ladungsträgerdichte an ihrer Position.

$(r_c^{\text{eff}}/r_c)^3 \gg 1$ dient in Coeys spin-split impurity band Modell als effektiver Skalierungsparameter, der angibt, wie stark der Ladungstransfer ist [13]. Er geht in die Formel für die Austauschenergie (2.3) in Form eines größeren sd -Austauschparameters $J_{sd}(r_c^{\text{eff}}/r_c)^3$ ein. r_c^{eff} selbst ist ein empirischer Parameter und kann nach (2.3) und Fußnote 2 auf Seite 12 bestimmt werden, wenn T_C und r_c eines Materials bekannt sind.

Coeys *et al.* haben gezeigt [13], dass ein Ladungstransfer von lediglich 1-2% ausreicht, um T_C bis auf Raumtemperatur anzuheben. Für einen derart kleinen Transfer ist das Gleichgewicht in Gleichung (2.1) noch weit auf der linken Seite, d. h. es liegen mehrheitlich Co^{2+} -Ionen vor, was auch XMCD-Messungen belegen [59, 60], die eine für tetraedrisch koordiniertes Co^{2+} charakteristische Multiplett-Struktur zeigen.

Die Stärke der Hybridisierung zwischen TM-Ion und Donator/Akzeptor, die ein Maß für die Höhe von T_C darstellt, lässt sich mit Hilfe eines Mischungskoeffizienten

$$\gamma \propto \frac{t^2}{\Delta} \quad (2.5)$$

parametrisieren [61]. t^2 ist hier das Transferintegral (ein Maß für die Stärke des Ladungsträgertransfers), und Δ ist die Energiedifferenz zwischen den Niveaus von Donator/Akzeptor und dotiertem Übergangsmetall. Für starke Hybridisierung benötigt man große t^2 und kleine Δ . Das Transferintegral t^2 ist proportional zum räumlichen Überlapp der Wellenfunktionen von TM und Störstelle, in erster Näherung proportional zu den effektiven Bohrschen Radien der Ladungsträger an den jeweiligen Gitterplätzen.

Es wird angenommen, dass in ZnO Zn interstitials (Zn_I) mit einer Bindungsenergie von ca. 30 meV [6, 62, 63] bzw. Komplexe unter Beteiligung von Zn_I [64] als flache Donatoren wirken. Diese könnten durch das Wachstum in sauerstoffarmer Atmosphäre entstehen, wenn das stöchiometrische Verhältnis von 1:1 gestört ist. Allerdings konnte dies bisher noch nicht durch Energieniveaumessungen bestätigt werden und ist aktuell Gegenstand weiterer Untersuchungen.

In ZnO betragen $\epsilon = 8,656$ und $m_e^* = 0,24 m_e$, so dass $r_H \approx 1,9 \text{ nm}$ groß ist und eine Bindungsenergie des Donator-Elektrons von $E_d \simeq 40 \text{ meV}$ erwartet wird. Über den wasserstoffähnlichen Bahnradius lässt sich grob die Donatorkonzentration $n_{\text{d,crit}}$ abschätzen, bei der die Störstellenzustände delokalisieren und ein Störstellenband bilden, so dass metallische Leitfähigkeit einsetzt. Nach Mott [65, S. 41f.] ist $n_{\text{d,crit}} \approx (0,26/r_H)^3 \approx 2,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Außerdem können wir abschätzen, dass sich innerhalb des Polaronenradius r_H durchschnittlich $n \approx \frac{4}{3} \pi r_H^3 \cdot n_c \cdot x$ TM-Ionen befinden. Bereits bei einem Dotierungsgrad von $x = 0,01$ beträgt $n \approx 11$ (dabei wurde die Kationendichte von ZnO, $n_c = 3,94 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, eingesetzt).

Um ferromagnetischen Austausch in DMS zu erhalten, sind also zwei Zutaten not-

wendig: Einerseits müssen genügend Donator-/Akzeptorzustände vorhanden sein, so dass sie ein Störstellenband formen. Andererseits ist eine ausreichend starke Hybridisierung zwischen den magnetischen Übergangsmetallionen und den Ladungsträgern des Störstellenbands nötig, damit die Curietemperatur über Raumtemperatur liegt.

Die Hybridisierung ist umso stärker, je kleiner die Energiedifferenz Δ zwischen Störstellenband und den TM-Niveaus ist. Coey *et al.* schlossen daraus, dass ein hohes T_C nur erreicht werden kann, wenn entweder die $3d\uparrow$ - oder $3d\downarrow$ -Zustände der TM-Dotieratome an der Fermikante mit dem Störstellenband der Donatorelektronen überlappen. Allerdings ist das gleiche im Prinzip auch in *p*-dotierten Materialien möglich, wenn die $3d$ -Niveaus der TM-Atome mit dem Akzeptor-Störstellenband an der Fermikante überlappen [61].

Im Falle von $\text{ZnO}:\text{Co}^{2+}$ müsste also das Co^{2+} -Niveau in der ZnO -Bandlücke nahe der Leitungsbandkante liegen, wie es auch regelmäßig in Abbildungen wie 2.6 dargestellt wird. Im Widerspruch dazu wird allerdings allgemein angenommen, dass Co^{2+} tief in der Bandlücke liegende Niveaus bildet [66]. Diese Annahme passt auch zum experimentellen Befund, dass stöchiometrisch korrektes $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ein Isolator ist [6, 67]. Es stellt sich somit die Frage, welches TM-Niveau passend liegt, so dass es einen Ladungstransfer nach Gleichung (2.1) gestattet.

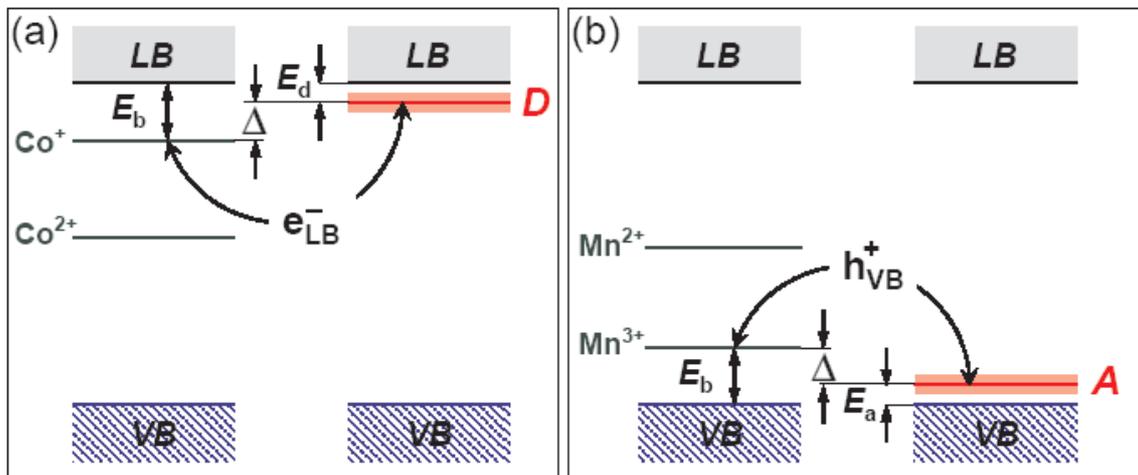


Abb. 2.7: Schema der für den ferromagnetischen Austausch relevanten Energieniveaus der Störstellen und Dotieratome in (a) $\text{ZnO}:\text{Co}^{2+}$ und (b) $\text{ZnO}:\text{Mn}^{2+}$. VB und LB stehen für Valenz- bzw. Leitungsband, D und A kennzeichnen die flachen Donator- und Akzeptorniveaus und $e_{\text{LB}}^- / h_{\text{VB}}^+$ sind Elektronen/Löcher im Leitungsband (Donator-Störstelle) bzw. Valenzband (Akzeptor-Störstelle). Bei genügend hoher Dichte an Störstellen können die Donator- und Akzeptorniveaus schmale Störstellenbänder formen.

Ein Erklärungsversuch wurde in [61] unternommen. Es gibt Hinweise auf sogenannte Ligandenniveaus nahe der Bandkante. Dabei kombiniert ein Elektron aus dem Donatorniveau (bzw. ein Loch aus einem Akzeptorniveau) mit einem TM^{2+} -Ion zu einem gebundenen Zustand, der energetisch nahe am Donator-/Akzeptorniveau liegt (kleine Energiedifferenz Δ), so dass zwischen den Ligandenzuständen und dem Störstellenband Hybridisierung auftreten kann. Abbildung 2.7 illustriert diesen Prozess.

Natürlich könnten auch mit tieferen Donatoren/Akzeptoren und ebenso tiefen Störstellenniveaus kleinere Werte für Δ erreicht werden. Allerdings sind dann die Bohrschen Radien kleiner, und man bräuchte eine höhere Konzentration sowohl von Dotieratomen als auch Störstellen, um genügend Überlapp zu erzielen. Da sich bei erhöhter Konzentration dann die magnetischen TM-Ionen näher sind, spielt der kurzreichweitige antiferromagnetische Superaustausch eine immer wichtigere Rolle.

Da Co^{3+} ein tiefer Akzeptor und Mn^{2+} ein tiefer Donator ist [68], erwartet man nur sehr schwache Hybridisierung in p -leitendem $\text{ZnO}:\text{Co}^{2+}$ bzw. n -leitendem $\text{ZnO}:\text{Mn}^{2+}$. Dies wird durch aktuelle experimentelle Ergebnisse bestätigt [35–37].

3 Experimentelle Methoden

Im folgenden werden die experimentellen Methoden vorgestellt, die verwendet wurden, um dünne $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ -Filme herzustellen und zu charakterisieren. In den einzelnen Abschnitten finden sich neben einer Beschreibung des Verfahrens und der Vorgehensweise auch technische Spezifikationen und Erläuterungen zu den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Geräten.

3.1 Pulsed Laser Deposition

Die in dieser Arbeit behandelten $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ -Filme wurden mit Hilfe der PLD-Anlage am Walther-Meißner-Institut hergestellt. PLD steht für Pulsed Laser Deposition, das bedeutet Ablation eines Materials von einem Target mittels Laserpulsen und Abscheiden auf einer Substratoberfläche. Abbildung 3.1 zeigt eine Schemazeichnung des PLD-Prozesses.

Die PLD-Kammer ist Teil einer UHV-Anlage (Ultrahochvakuum, d. h. Drücke $\lesssim 10^{-8}$ mbar). Das mit Aceton und Isopropanol im Ultraschallbad gereinigte Substrat wird mit Leitsilber auf einen Probenhalter aufgeklebt und in die Anlage eingeschleust. Der Probenhalter (siehe Abb. 3.2) besteht aus Kanthal, einer Legierung aus Eisen, Chrom (20–30 %), Aluminium (4–7,5 %) und Spuren von Cobalt, die häufig für Heizelemente eingesetzt wird, da sie eine hohe Wärmeleitfähigkeit besitzt und sehr hohen Temperaturen widerstehen kann. Mit Hilfe eines Roboterarms kann der Probenhalter in die PLD-Kammer eingebracht werden.

Der Probenhalter wird von der Rückseite mit einem Infrarot-Dioden-Laser LH90 der Firma Surface [69] mit einer Wellenlänge von $\lambda = 940$ nm geheizt. Die Temperatur wird auf der Vorderseite des Probenhalters dicht neben dem Substrat über ein Pyrometer (IGA 120-TV) der Impac Electronic GmbH [70] gemessen. In der verwendeten Konfiguration besitzt dieses einen Messbereich von $250^\circ\text{C} \leq T \leq 1400^\circ\text{C}$. Der Heizlaser wird über die Software `iTools` der Firma Eurotherm Limited [71] geregelt. Im Laufe dieser Arbeit wurden Filme bei Wachstumstemperaturen zwischen 300°C und 600°C hergestellt.

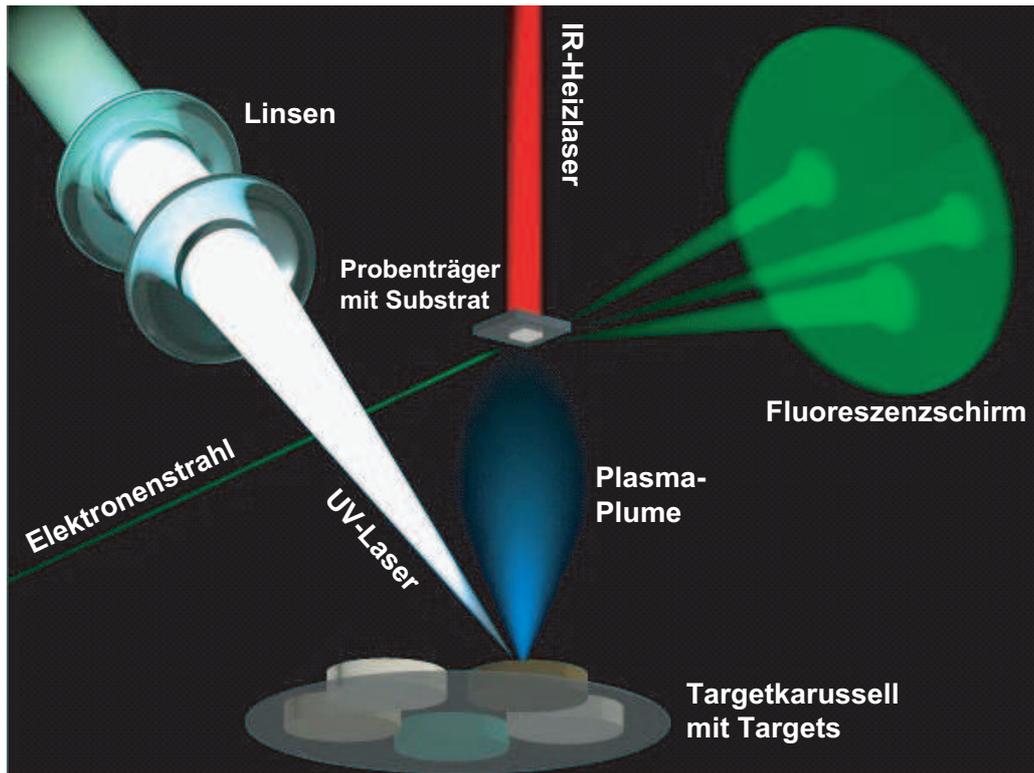


Abb. 3.1: Schematische Darstellung des Laser-Depositions-Prozesses

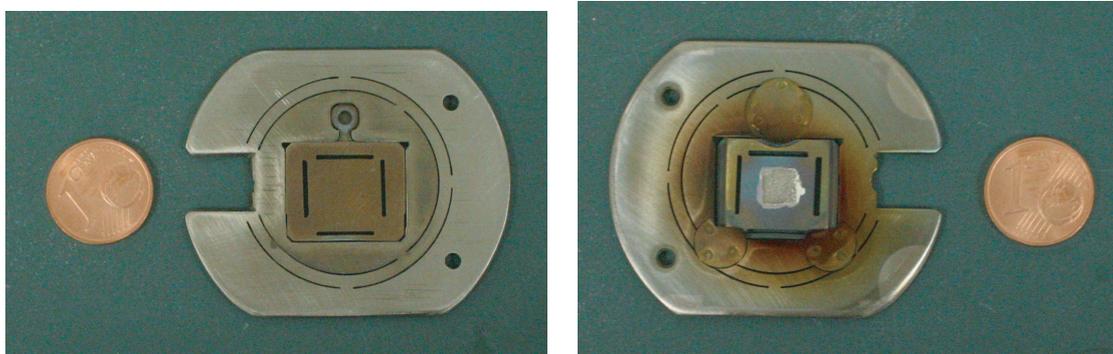


Abb. 3.2: PLD-Probenhalter aus Kanthal (links: Oberseite, rechts: Unterseite)

Je nach gewünschten Prozessbedingungen kann in der Kammer eine Atmosphäre aus Ar, N₂ bzw. O₂ oder einer Mischung dieser Gase bei Drücken zwischen 10⁻⁷ und 10 mbar erzeugt werden.

In der Kammer befinden sich bis zu fünf verschiedene „Targets“, gepresste Tabletten aus dem zu ablatierenden Material in stöchiometrisch passendem Verhältnis, auf einem drehbaren Karussell (siehe Abb. 3.3). Nach außen geführte Gewindestangen dienen zum kontinuierlichen Rotieren der einzelnen Targets während des Betriebs,

um die gleichmäßige Ablation der Targets zu gewährleisten, zur Rotation des gesamten Karussells für die Targetwahl sowie zur vertikalen Justage des Karussell-Probenabstands. Für diese Arbeit wurden polykristalline Targets aus $\text{ZnO} + 5\% \text{Co}$ sowie $\text{ZnO} + 3\% \text{Co}$ verwendet.



Abb. 3.3: PLD-Targetkarussell mit ZnO -Targets verschiedenen Dotierungsgrades.

Über ein System von Linsen, Spiegeln und Blenden werden UV-Laserstrahl-Pulse auf das Target fokussiert. Die Energiedeposition durch einen Laserpuls führt zum Aufbrechen der Bindungen im Target und zur Bildung einer Plasma-Plume aus den Atomen des Materials, die sich dann auf dem darüberliegenden Substrat anlagern. Durch die Energiezufuhr in Form der Laserheizung des Substrats wird erreicht, dass sich die Atome epitaktisch arrangieren können. Auf dem Weg vom Target zum Substrat werden die verschiedenen Atome an den Molekülen der Gasatmosphäre evtl. unterschiedlich gestreut, so dass sich die stöchiometrische Zusammensetzung des produzierten Films von der des Targets unterscheiden kann. Beispielsweise streuen die O-Atome in einer Ar-Atmosphäre stärker als die Zn-Atome, so dass die $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ -Filme einen Zn-Überschuss aufweisen können. Beim Wachstum in O_2 -Atmosphäre werden hingegen überschüssige Zn-Atome auf der Oberfläche des Substrats sofort oxidiert, so dass stöchiometrisches ZnO resultiert — mit besserer kristalliner Qualität und elektrisch isolierend, was für unsere Zwecke allerdings eher hinderlich ist, da ja davon ausgegangen wird, dass gerade die Kristallfehler für die Vermittlung des Ferromagnetismus verantwortlich sind (siehe Kapitel 2).

Bei dem UV-Laser handelt es sich um einen KrF-Excimer-Laser Compex 201 der Firma Lambda Physik [72] mit einer Wellenlänge von $\lambda = 248$ nm, einer Pulsenergie von bis zu 700 mJ und einer maximalen Pulsfrequenz von 10 Hz. Für die $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ -Filme wurde eine Pulsrate von 2 Hz und eine Energiedichte auf dem Target von $2 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$ eingestellt.

Folgende Parameter sind für das Filmwachstum relevant: Druck und Gassorte der Hintergrundatmosphäre sowie der Abstand zwischen Target und Substrat beeinflussen das stöchiometrische Verhältnis der auf der Substratoberfläche ankommenden Atome. Über die Pulsfrequenz und ebenfalls den Targetabstand kann der Materialfluss geregelt werden. Die Energiedichte des Lasers auf dem Target muss oberhalb einer Schwelle liegen, bei der die Energie zum Aufbrechen der Atombindungen ausreicht. Variation der Heizleistung beeinflusst die kristalline Qualität: Abhängig vom Material gibt es eine optimale Wachstumstemperatur, bei der die Atome auf der Probenoberfläche beweglich sind und bevorzugt epitaktische Kristallebenen bilden.

3.2 Reflection High Energy Electron Diffraction

Inwiefern lagenweises oder inselförmiges Wachstum vorliegt, kann in situ über die Beugung hochenergetischer Elektronen an der Probenoberfläche (Reflection High Energy Electron Diffraction, RHEED) überprüft werden. Dabei trifft ein hochenergetischer Elektronenstrahl (Beschleunigungsspannung $U_a = 15$ kV, Emissionsstrom $I_E \approx 30$ μA) unter streifendem Einfall (etwa 1° bis 4°) auf die Oberfläche der Probe. Aufgrund des kleinen Winkels wird der Strahl nur an den obersten Atomlagen gebeugt. Die gebeugten Teilstrahlen treffen auf einen Fluoreszenzschirm, auf dem dann ein Interferenzbild sichtbar wird (vgl. Abbildung 3.4). Dieses Bild wird von einer CCD-Kamera (MX 12P von Adimec [73]) aufgenommen und an einen Computer weitergeleitet, der den zeitlichen Verlauf der Intensität der einzelnen Reflexe aufzeichnet. Dies erledigt das Computerprogramm kSA 400 von k-Space Associates, Inc. [74].

Konstruktive Interferenz auf dem Fluoreszenzschirm liegt vor, wenn die Differenz der Wellenvektoren für einfallende und ausfallende Strahlung einem reziproken Gittervektor entsprechen,

$$\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{G} . \quad (3.1)$$

Da die Elektronen nur an den obersten Atomlagen gebeugt werden, also an einem zweidimensionalen Gitter, besteht das reziproke Gitter nicht aus Punkten sondern aus unendlich langen parallelen Stangen [76, 77]. Da die Elektronen elastisch gestreut werden, gilt zusätzlich die Bedingung

$$|\vec{k}| = |\vec{k}_0| , \quad (3.2)$$

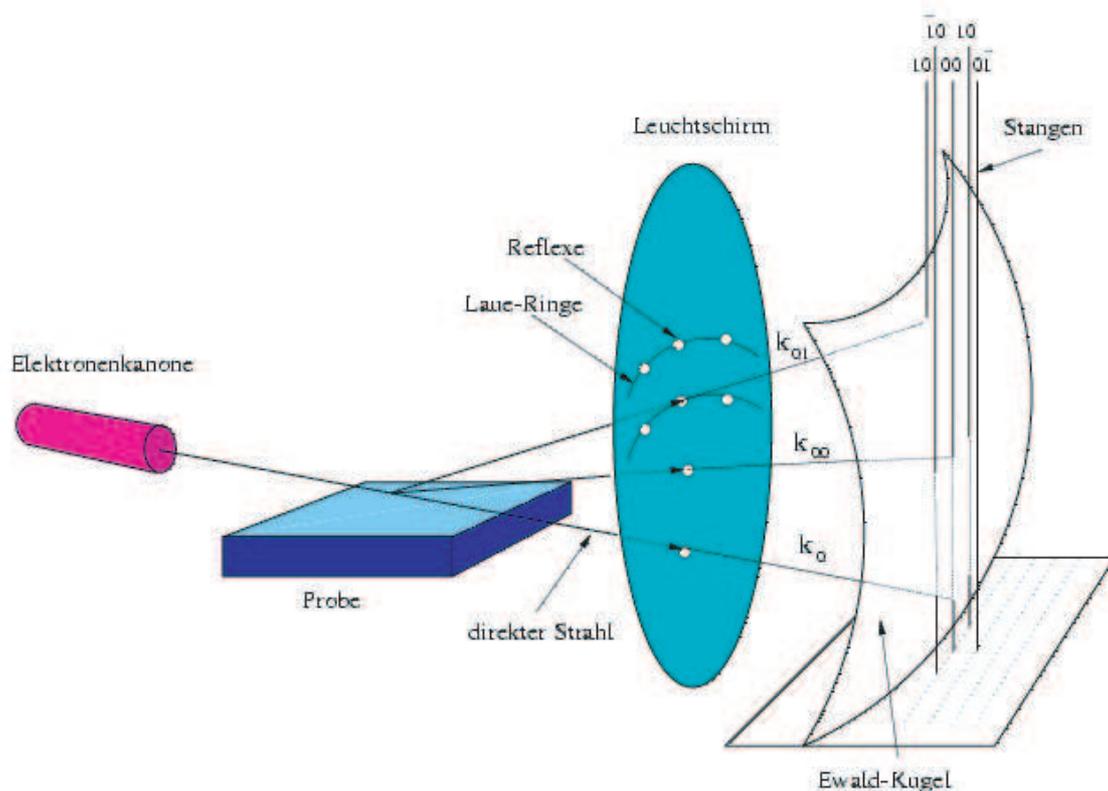


Abb. 3.4: Aufbau einer RHEED-Systems und Entstehung des Beugungsbildes (aus [75]). Die streifend einfallenden Elektronen werden von den Atomen an der Kristalloberfläche reflektiert. Das reziproke „Gitter“ zu diesem zweidimensionalen Netz besteht aus senkrechten Stangen. Es gilt zusätzlich die Bedingung für elastische Streuung $|\vec{k}| = |\vec{k}_0|$, so dass nur an den Positionen, wo die Stangen die Ewald-Kugel schneiden, Reflexe auf dem Elektronenschirm sichtbar sind.

was in Abb. 3.4 durch eine Ewald-Kugel dargestellt ist. Wo die Stangen des reziproken „Gitters“ die Ewald-Kugel schneiden, ergeben sich Reflexe auf dem Fluoreszenzschirm.

Während der Deposition des Films lassen sich Oszillationen der Reflexintensitäten beobachten. Dies ist in Abbildung 3.5 illustriert:

Die Reflexe haben dann maximale Intensität, wenn die Oberfläche der Probe atomar glatt ist (A). Nach einem Puls des UV-Lasers werden neue Atome auf der Probe deponiert, die Oberfläche wird rauer und die Intensität der RHEED-Reflexe sinkt (B). Sie erreicht ein Minimum, wenn die Hälfte der Oberfläche mit neuen Atomen bedeckt ist (C). Ab da steigt sie mit weiterer Materialdeposition wieder an (D), bis eine komplette Monolage abgeschieden wurde (E). Eine RHEED-Oszillation ent-

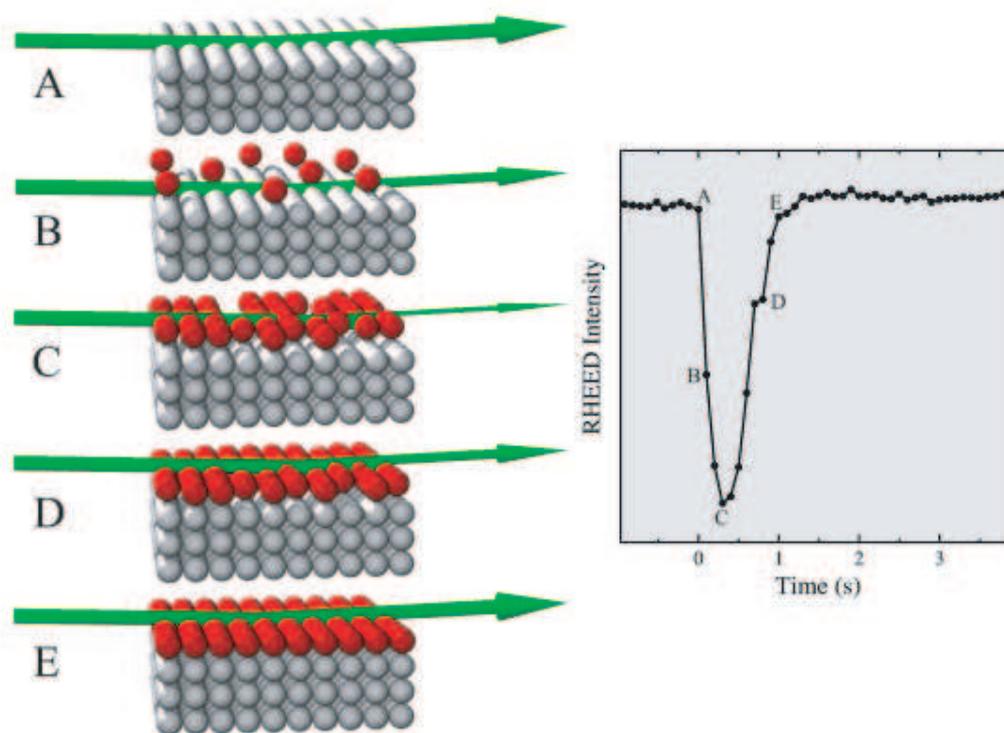


Abb. 3.5: Zustandekommen der RHEED-Oszillationen während des epitaktischen Wachstums einer monomolekularen Schicht (aus [78]).

spricht somit der Deposition von einer Atomlage (bzw. Moleküllage) auf der Probe. Bei ZnO bzw. $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ entsprechen zwei Oszillationen gerade einer Einheitszelle, also einer Schichtdicke von $c = 5,21 \text{ \AA}$, da diese aus zwei ladungsneutralen Lagen von ZnO besteht (vgl. Abb. 3.14 im Abschnitt 3.3).

Es ist noch zu erwähnen, dass manche RHEED-Reflexe gerade ein umgekehrtes Verhalten zeigen: Für diese Antireflexe steigt die Reflektivität mit zunehmender Schichtraugigkeit, so dass bei halber Bedeckung der Oberfläche gerade ein Intensitätsmaximum auftritt. Für diese Reflexe steigt also das RHEED-Signal zunächst an, und nach Beenden der Materialdeposition sinkt es wieder auf den Minimalwert für glatte Oberflächen ab [76, S. 38].

RHEED-Oszillationen sind nur bei einem Lagenwachstum (layer-by-layer growth oder Frank van der Werwe-Wachstum) wie oben beschrieben zu beobachten. Abhängig von Substrattyp und Prozessparametern (wie z. B. Substrattemperatur) können die deponierten Atome auch insel- oder stufenförmig aufwachsen. Im Falle von stufenförmigem Wachstum (step-flow growth) sind die einzelnen Stufen immer gleich breit, so dass das RHEED-Signal ständig etwa die gleiche Intensität hat (abgesehen von den kurzen Einbrüchen jeweils direkt nach einem Laserpuls, bis die Atome

die Stufenkanten erreicht haben) und keine Schichtdickenbestimmung über RHEED-Oszillationen durchgeführt werden kann. Liegt inselförmiges Wachstum vor (Volmer-Weber-Wachstum), so ändert sich das RHEED-Bild auf dem Fluoreszenzschirm, es zeigt Linien anstelle von Punktreflexen. Dieses sogenannte Durchstrahlungsbild hat seine Ursache darin, dass der Elektronenstrahl die Inseltürmchen auf der Probe durchdringt und somit nicht mehr nur Oberflächenreflexe auf dem Schirm erzeugt, sondern Reflexe aus mehreren Schichten. Eine ausführliche theoretische Beschreibung zu RHEED-Reflexen findet sich in [76, Kap. 5] und den darin zitierten Büchern.

In Abbildung 3.6 sind ein paar typische RHEED-Reflexbilder zu sehen. Die obere Reihe zeigt die scharfen, punktförmigen Reflexe der glatten Substratoberflächen bei verschiedenen Temperaturen. In der unteren Reihe sieht man, dass die Reflexe nach 1000 bzw. 3000 Laserpulsen und der damit verbundenen Materialdeposition etwas unförmiger werden. Das letzte Bild ist ein Beispiel für Inselwachstum; es sind die Reflexe mehrerer Schichten auf einmal zu sehen.

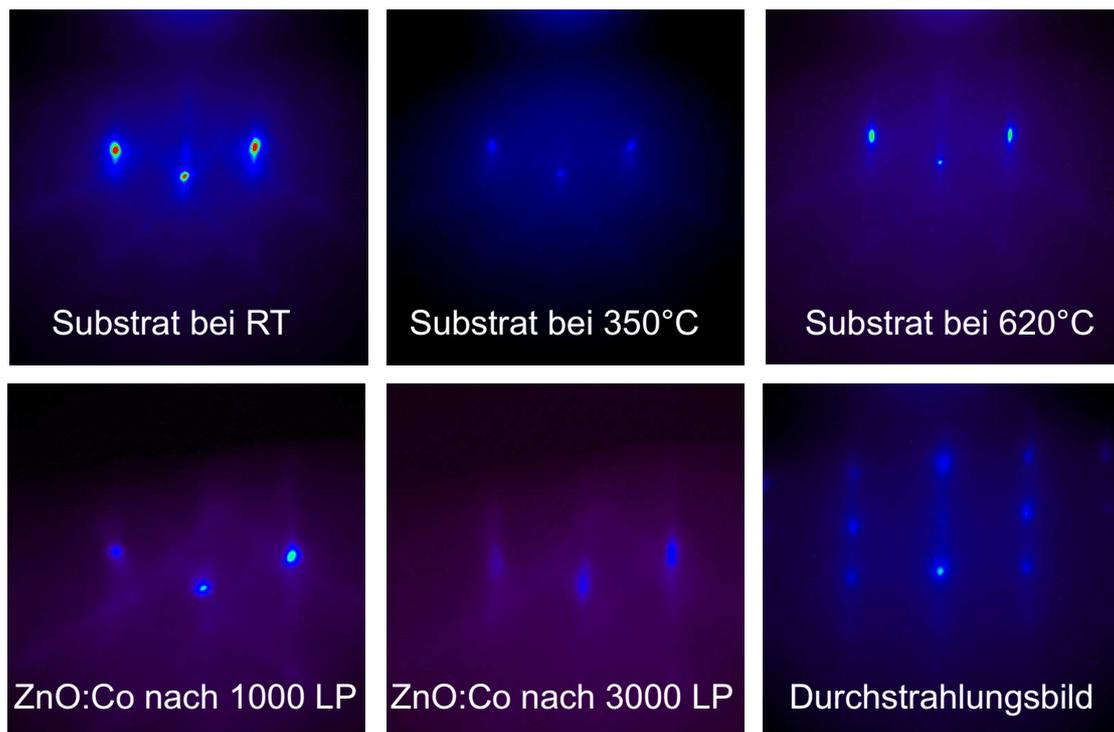


Abb. 3.6: Beispiele für RHEED-Beugungsbilder des ZnO-Substrats beim Heizen (obere Reihe) sowie beim Wachstum von cobaltdotiertem ZnO (untere Reihe).

Wie oben bereits erwähnt, entsprechen beim ZnO zwei RHEED-Oszillationen etwa einer Schichtdicke von $5,21 \text{ \AA}$. Bei den $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ -Filmen, die auf ZnO gewachsen wurden, konnten nur selten RHEED-Oszillationen beobachtet werden. Abbildung 3.7 zeigt die RHEED-Intensität eines Films, der auf Saphir gewachsen wurde und bei dem deutliche RHEED-Oszillationen auftraten. Aus der Laserpulsfrequenz (2 Hz) und der Oszillationsfrequenz, die in dem Graphen abgelesen werden kann, lässt sich abschätzen, dass 27 Laserpulse etwa einer Schichtdicke von 1 nm entsprechen:

$$\begin{aligned}
 10 \text{ Oszillationen} &\equiv 34,7 \text{ s} \\
 \frac{10}{34,7} \text{ Oszillationen} &\equiv 1 \text{ s} \\
 432 \text{ Oszillationen} &\equiv 1500 \text{ s} \\
 216 \text{ Einheitszellen} &\equiv 3000 \text{ Laserpulse} \\
 112,6 \text{ nm} &\equiv 3000 \text{ Laserpulse} \\
 1 \text{ nm} &\equiv 26,6 \text{ Laserpulse}
 \end{aligned} \tag{3.3}$$

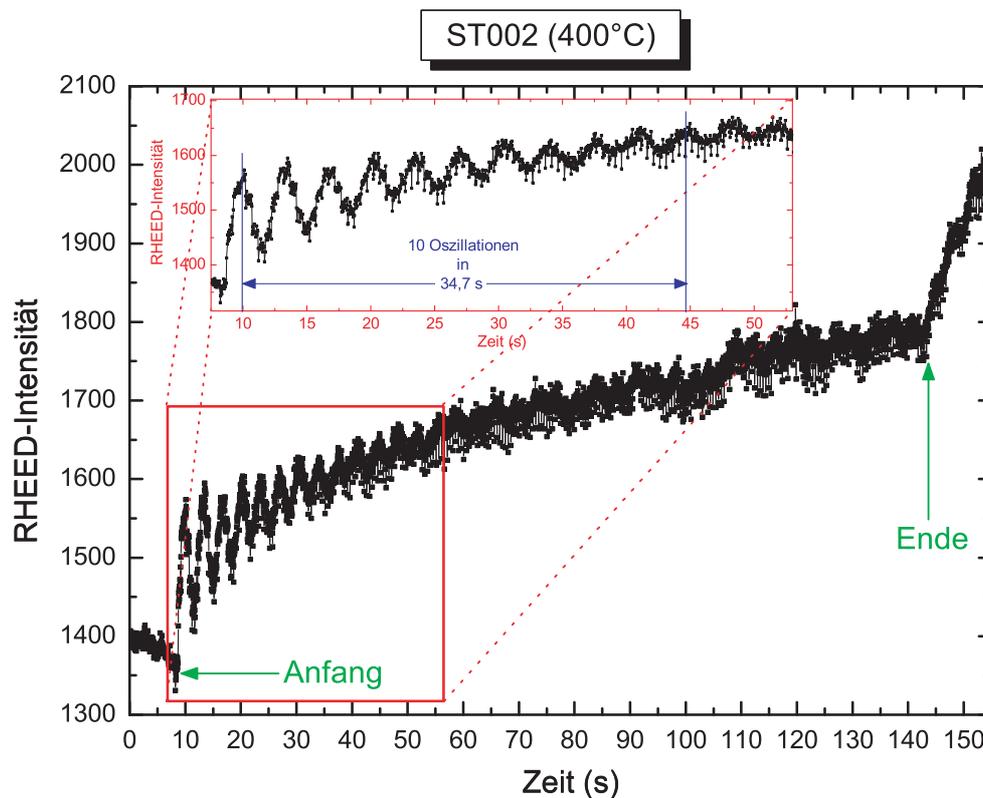


Abb. 3.7: Berechnung der Schichtdicke aus den RHEED-Oszillationen.

3.3 Röntgenuntersuchungen

Die Qualität der hergestellten Filme kann mittels Röntgenreflektometrie und -diffraktometrie untersucht werden. Dabei können einerseits die Filmdicke und -rauigkeit, andererseits die Kristallgitterkonstanten von Substrat und Film bestimmt werden. Existieren zu einer stöchiometrischen Zusammensetzung mehrere mögliche Kristallkonfigurationen (Phasen) mit verschiedenen Gitterkonstanten, so kann zwischen diesen unterschieden werden.

3.3.1 Röntgendiffraktometrie

Das Prinzip der Beugung von Röntgenstrahlung an Kristallen ist das gleiche wie die optische Beugung am Gitter: Die einfallenden Wellen werden von den Atomen des Kristalls gebeugt und interferieren nur unter bestimmten Winkeln konstruktiv. Wie aus Abbildung 3.8 ersichtlich, findet Reflexion an parallelen Gitterebenen des Kristalls statt. Dabei ist der Einfallswinkel (Glanzwinkel θ) gleich dem Ausfallswinkel, und an jeder Kristallebene wird nur ein Bruchteil der einfallenden Intensität gestreut. Konstruktive Interferenz liegt gerade dann vor, wenn der Gangunterschied, also die Differenz der optischen Weglängen, ein Vielfaches der Wellenlänge der einfallenden Strahlung beträgt. Dies ergibt gerade die sogenannte Bragg-Bedingung

$$2d \sin \theta = n \lambda . \quad (3.4)$$

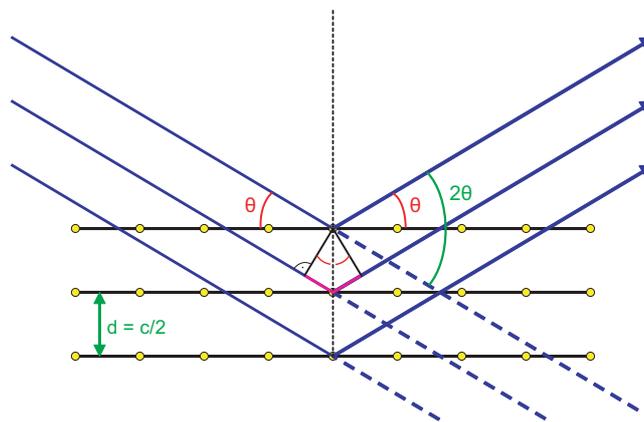


Abb. 3.8: Graphische Darstellung der Bragg-Bedingung: Beträgt der Gangunterschied (in der Skizze magentafarben) zwischen zwei an unterschiedlichen Gitterebenen reflektierten Röntgenstrahlen ein Vielfaches der Wellenlänge λ , so liegt konstruktive Interferenz vor. Der Winkel zwischen reflektiertem und einfallendem Strahl beträgt das Doppelte des Glanzwinkels θ . Der Netzebenenabstand d beträgt bei ZnO die Hälfte der Gitterkonstante c , da sich auf halber Höhe der Einheitszelle eine Zwischenlage befindet.

Man sieht gleich, dass je nach zu untersuchendem Netzebenenabstand die verwendbare Wellenlänge eingeschränkt wird: $\sin \theta \leq 1 \Rightarrow \lambda \leq 2d$. Kristallstrukturen (typische Abstände: 0,5 nm) können daher nicht mit optischen Wellenlängen (400–700 nm) aufgelöst werden, man benötigt Röntgenstrahlung ($\lambda \lesssim 10$ nm) oder auch γ -Strahlung, Elektronen oder Neutronen.

Verwendet man eine monochromatische Strahlungsquelle mit bekannter Wellenlänge (in unserem Fall die $K_{\alpha 1}$ -Linie von Kupfer, $\lambda = 0,154056$ nm), so können aus den Streuwinkeln mit Hilfe der Bragg-Bedingung (3.4) der Netzebenenabstand d und somit die Gitterkonstanten a, b, c des Kristalls (je nach Lage des Kristalls relativ zur Röntgenquelle) berechnet werden.

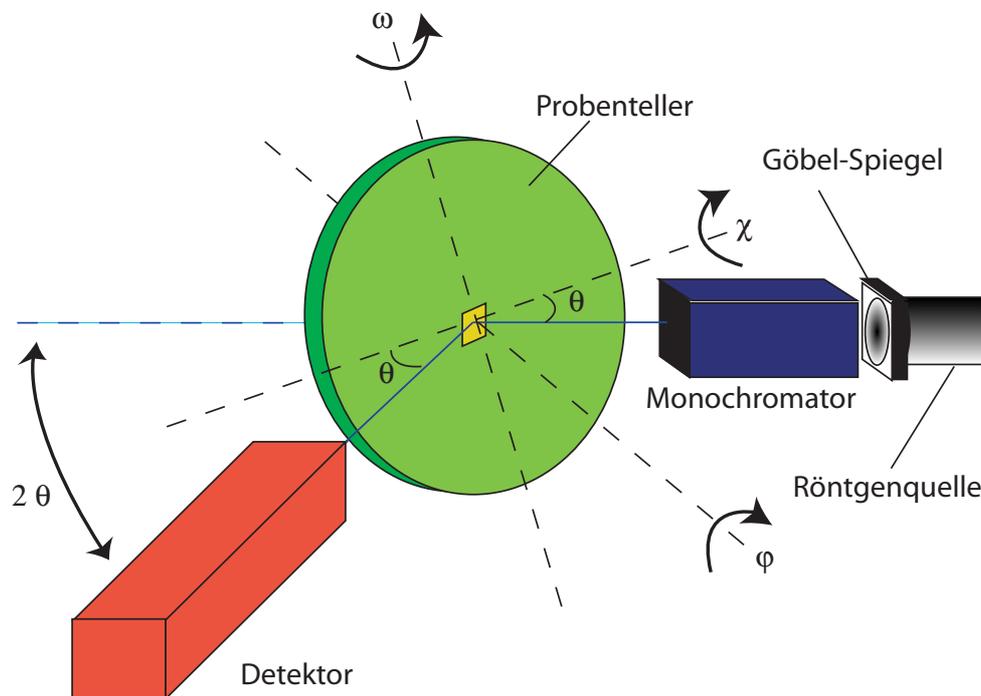


Abb. 3.9: Aufbau eines Vier-Kreis-Röntgen-Diffraktometers. Die vier unabhängigen Winkel sind $2\theta, \omega, \chi$ und φ . Ist die Bragg-Bedingung erfüllt, so betragen Ein- und Ausfallswinkel gerade θ , wie im Bild gezeigt (aus [79]).

Zur Untersuchung der in dieser Arbeit vorgestellten dünnen Schichten diente ein Vier-Kreis-Röntgen-Diffraktometer (Discover D8) der Firma Bruker-AXS [80, 81]. Der Aufbau der Anlage ist in Abbildung 3.9 skizziert. Die Probe wird mittels Unterdruck an einem Probeteller befestigt, der um alle drei Raumrichtungen gedreht werden kann (Winkel ω, χ, φ). Dabei entspricht ω dem Winkel zwischen der einfallenden Röntgenstrahlung und dem Probeteller, auf dem der Kristall sitzt (Glanz-

winkel).¹ Als vierter unabhängiger Winkel kann die Position des Detektors (Winkel zwischen einfallendem und reflektiertem Strahl 2θ) variiert werden. Als Quelle der Röntgenstrahlung dient eine Röhre mit Kupfer–Anode, aus deren charakteristischem Spektrum ein Vierfachmonochromator alle Wellenlängen außer der $K_{\alpha 1}$ –Linie herausfiltert. Man erhält somit rein monochromatische Strahlung, im Gegensatz zu Anlagen, bei denen aufgrund der nahe beieinander liegenden $K_{\alpha 1}$ – und $K_{\alpha 2}$ –Linien Doppelpeaks auftreten. Ein Göbelspiegel (siehe Abb. 3.10) an der Röntgenröhre bündelt die Strahlung; dadurch steigt die Intensität am Ort der Probe auf das Zehnfache. Zur Fokussierung des Strahls kann am Monochromator eine Blende (Pinhole) montiert werden. Neben der Vergrößerung des Auflösungsvermögens führt dies allerdings wieder zu einer Verringerung der Strahlintensität um eine Größenordnung, deshalb wurde das Pinhole für die Messungen in dieser Arbeit nicht eingesetzt.

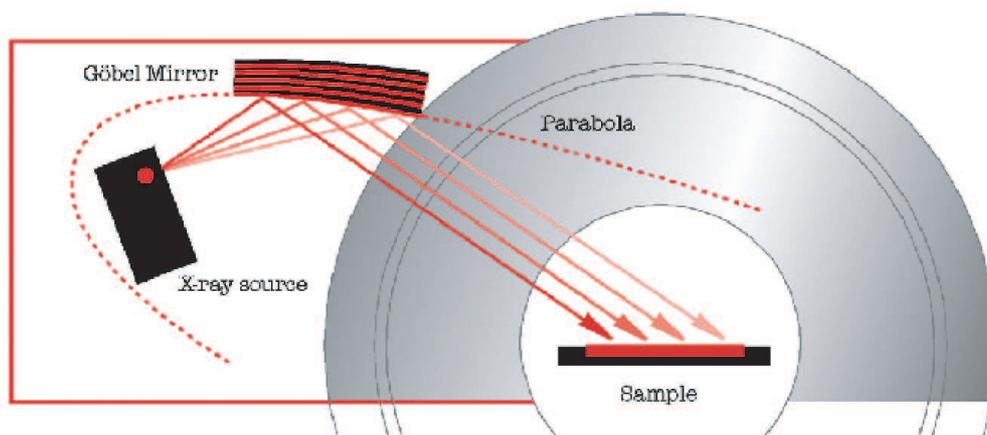


Abb. 3.10: Der Göbelspiegel hat die Form eines Paraboloid-Ausschnitts. Die Röntgenquelle sitzt im Brennpunkt dieses Paraboloids, so dass die auf den Spiegel treffenden Röntgenstrahlen als parallele Strahlen reflektiert werden (aus [82]).

θ - 2θ -Scans

Um die Gitterkonstanten von Kristallen zu bestimmen, führt man sog. θ - 2θ -Scans durch. Dabei handelt es sich um Messungen in der Bragg–Anordnung aus Abbildung 3.8, bei denen der Winkel θ (zwischen Kristallebene und Röntgenquelle) kontinuierlich abgefahren wird. Der Detektor wird mit der doppelten Geschwindigkeit bewegt, so dass er immer im Winkel 2θ zur Einfallsrichtung des Röntgenstrahls steht. Jedesmal wenn die Bragg–Bedingung (3.4) erfüllt ist, also wenn in Detektorrichtung

¹ Dies ist nicht unbedingt gleichbedeutend mit dem Winkel θ zwischen Strahl und reflektierender Gitterebene innerhalb des Kristalls, der in Abb. 3.8 zu sehen ist. Selbst die (000ℓ) –Ebenen sind nicht exakt parallel zum Probeneller und der Kristalloberfläche (Fehlschliff, siehe Abb. 4.4), so dass zwischen ω und θ meist ein kleiner Offset besteht.

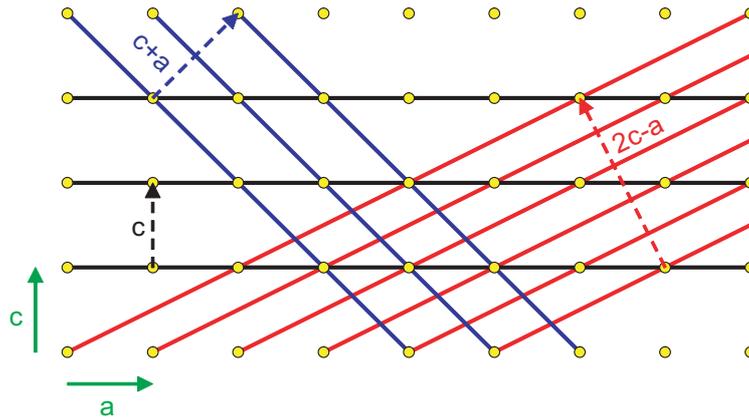


Abb. 3.11: Verschiedene mögliche Netzebenen in einem (kubischen) Kristallgitter. Die Netzebenen werden durch ihren Normalenvektor eindeutig definiert, der eine Linearkombination aus den Basisvektoren \hat{a} , \hat{b} und \hat{c} sein muss. Der Normalenvektor für die schwarzen Ebenen ist \hat{c} , die zugehörigen Miller-Indizes (001). Blaue Ebenen: $\frac{1}{2}(\hat{c} + \hat{a})$ bzw. (101). Rote Ebenen: $\frac{1}{5}(2\hat{c} - \hat{a})$ bzw. ($\bar{1}02$). Für hexagonale Gitter ist die Beziehung zwischen Miller-Indizes und Normalenvektor allerdings nicht so einfach.

konstruktive Interferenz vorliegt, registriert der Detektor ein Maximum in der Intensität der gestreuten Röntgenstrahlung. Aus den Winkeln, bei denen diese Maxima liegen, lässt sich dann der zugehörige Netzebenenabstand d berechnen. Je nachdem, wie der Kristall relativ zur Röntgenquelle liegt, entspricht dieser Netzebenenabstand gerade einer der Gitterkonstanten bzw. einer Linearkombination aus ihnen (siehe Abbildung 3.11).

Zu einem Netzebenenabstand d gehören dabei mehrere Reflexe, die den verschiedenen Werten $n = 1, 2, 3, \dots$ in der Bragg-Bedingung (3.4) entsprechen. Dies kann man sich zunutze machen, um die Messgenauigkeit zu erhöhen: Für kleine Winkel ist der relative Fehler $\frac{\Delta d}{d}$ am größten. Dies liegt daran, dass in der Bragg-Bedingung nicht die Messgröße, der Winkel selbst, sondern der Sinus des Winkels vorkommt. Da die Steigung der Sinusfunktion um die Null herum am steilsten ist, entspricht einem gleich großen Fehler $\Delta\theta$ bei kleinen θ ein deutlich größerer Fehler $\Delta \sin(\theta)$ als bei $\theta \approx 90^\circ$ [83, Kap. 13]. Bei $\theta = 90^\circ$ wäre der Fehler in $\sin(\theta)$ theoretisch 0. Daher trägt man im sog. Nelson-Riley-Verfahren die aus den gemessenen Winkeln θ_n bestimmten Netzebenenabstände d_n gegen die Nelson-Riley-Funktion

$$\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \quad (3.5)$$

an und interpoliert zu $\theta = 90^\circ$ [83, Kap. 13].

Die Gitterkonstanten der verwendeten Substrate sind aus der Literatur und den Datenblättern der Herstellerfirma Crystec bekannt [84–86] und wurden durch unsere Messungen bestätigt. Neben den Substratreflexen findet man in den Röntgenscans eine Reihe von Filmpeaks. Im Falle von $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ auf ZnO liegen diese erwartungsgemäß auf oder dicht neben den Substratpeaks². Dagegen haben Saphir (Al_2O_3) und $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ stark unterschiedliche Gitterkonstanten, so dass die Peaks weiter auseinander liegen. Bei den auf ScAlMgO_4 gewachsenen Filmen ist die Situation etwas komplizierter: ScAlMgO_4 besitzt eine kompliziertere Kristallstruktur (siehe Abb. 4.8), deren große Gitterkonstante³ zu sehr vielen c -Achsen-Reflexen führt (siehe Tabelle 5.2 auf Seite 78); außerdem ist die Oberfläche der ScAlMgO_4 -Substrate nicht poliert sondern hat eine terrassenförmige Struktur (siehe Abschnitt 4.1.3), so dass häufig ganze Gruppen von Peaks bzw. relativ breite Peaks im Scan auftauchen. Dies ist dann auch der Fall für die Filmreflexe vom $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$, das auf den ScAlMgO_4 -Terrassen gewachsen ist.

Tauchen in den θ - 2θ -Scans noch weitere Peaks auf, so deutet dies auf sog. Fremdphasen hin, d. h. beispielsweise Cluster von CoO oder metallischem Cobalt oder $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ in einer anderen Struktur als Wurtzit. Dies wurde allerdings bei den im Laufe dieser Diplomarbeit hergestellten Filmen nicht beobachtet.

Miller–Bravais–Indizes

Zur eindeutigen Identifizierung von verschiedenen Ebenen im Kristall werden gerne Miller–Indizes in der Form (hkl) angegeben. Dabei handelt es sich um die kleinsten ganzen Zahlen, die im gleichen Verhältnis zueinander stehen wie die Kehrwerte der Schnittpunkte der Kristallebene mit den Achsen des Koordinatensystems [87, S. 15].

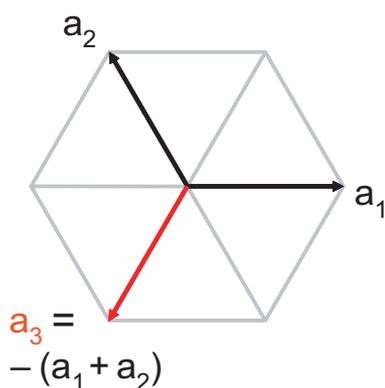


Abb. 3.12: Der neue Basisvektor

Für hexagonale Systeme wird allerdings häufig auch ein Koordinatensystem mit 4 Achsen verwendet, was dann auch zu sog. Miller–Bravais–Indizes mit 4 Komponenten führt, $(hkil)$, da in diesem System die hexagonale Symmetrie besser deutlich wird. Natürlich ist einer der 4 Basisvektoren dieses Koordinatensystems eine Linearkombination aus den übrigen: $\hat{a}_3 = -(\hat{a}_1 + \hat{a}_2)$, siehe nebenstehende Abbildung 3.12.

² Der Einbau von Co in das ZnO-Kristallgitter führt zu leichten Verzerrungen [6].

³ Für die Röntgendiffraktometrie ist die in Abb. 4.8 auf Seite 71 eingezeichnete Stapelhöhe $\frac{c}{3} = 8,398 \text{ \AA}$ relevant.

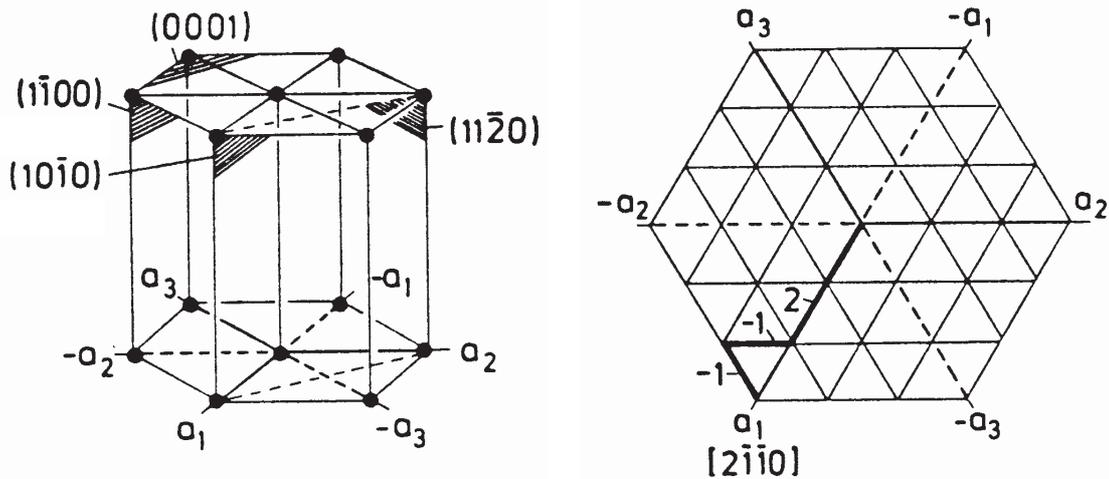


Abb. 3.13: Miller-Bravais-Indizes im hexagonalen Kristall (aus [88, Kap. 1.1.3])

Die Symmetrie der kristallographisch äquivalenten Seiten des Prismas in Abbildung 3.13(a) wäre in der normalen Schreibweise mit 3 Miller-Indizes nicht zu erkennen, wohingegen die 4er-Schreibweise sie deutlich zeigt:

$$(1\bar{1}0), (100), (010), (\bar{1}10), (\bar{1}00), (0\bar{1}0) \quad (3.6)$$

$$(1\bar{1}00), (10\bar{1}0), (01\bar{1}0), (\bar{1}100), (\bar{1}010), (0\bar{1}10) \quad (3.7)$$

Da in der 4er-Schreibweise die ersten drei Basisvektoren linear abhängig voneinander sind, gilt für die Indizes die zusätzliche Bedingung

$$i \stackrel{!}{=} -(h + k) . \quad (3.8)$$

Eine Ebene mit Miller-Indizes (hkl) entspricht also einer mit den Miller-Bravais-Indizes $(hk[-(h+k)]\ell)$. Es sei noch einmal darauf hingewiesen, dass im Gegensatz zum kubischen System im hexagonalen System der Normalenvektor einer Ebene (hkl) *nicht* notwendigerweise in die Richtung $h\hat{a}_1 + k\hat{a}_2 + \ell\hat{c} \equiv [hkl]$ zeigt! Die 4er-Bezeichnung der *Raumrichtungen* im Kristall $[hkil]$ muss ebenfalls der Bedingung (3.8) genügen, so dass beispielsweise der Vektor in a_1 -Richtung statt mit $[1000]$ mit $[2\bar{1}\bar{1}0]$ bezeichnet werden muss, siehe Abb. 3.13. Für die Umrechnung von 3er- in 4er-Vektoren $[h'k'\ell'] \Leftrightarrow [hkil]$ muss gelten:

$$h'\hat{a}_1 + k'\hat{a}_2 + \ell'\hat{c} = (h - i)\hat{a}_1 + (k - i)\hat{a}_2 + \ell\hat{c} \quad (3.9)$$

Dies führt zu folgenden Gleichungen:

$$h' = h - i \quad (3.10)$$

$$k' = k - i \quad (3.11)$$

$$\ell' = \ell \quad (3.12)$$

bzw. in der Gegenrichtung (mit Berücksichtigung von (3.8)):

$$\begin{aligned} h &= \frac{2}{3}h' - \frac{1}{3}k' \\ k &= \frac{2}{3}k' - \frac{1}{3}h' \\ i &= -\frac{1}{3}h' - \frac{1}{3}k' \\ \ell &= \ell' \end{aligned} \quad (3.13)$$

bzw. wenn h' oder k' nicht durch 3 teilbar sind:

$$\begin{aligned} h &= 2h' - k' \\ k &= 2k' - h' \\ i &= -h' - k' \\ \ell &= 3\ell' \end{aligned} \quad (3.14)$$

Im hexagonalen System gilt für den Netzebenenabstand d zwischen Ebenen mit dem 3er-Miller-Index (hkl) folgende Formel [83, S. 619]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{\ell^2}{c^2} \quad (3.15)$$

Verbotene Reflexe

Anstatt die zueinander gehörenden Reflexe mit ihrer Ordnung n zu bezeichnen, wird häufig eine Schreibweise mit virtuelle Netzebenen verwendet. Bei einem Reflex 1. Ordnung beträgt der Gangunterschied zwischen an benachbarten Gitterebenen reflektierten Wellen gerade λ . Ein Reflex 2. Ordnung (Gangunterschied 2λ) kann nun alternativ gedeutet werden als Reflexion 1. Ordnung (Gangunterschied λ) an Ebenen mit Abstand $\frac{d}{2}$. Im Prinzip schreibt man also in der Bragg-Bedingung das n auf die andere Seite der Gleichung:

$$2 \frac{d}{n} \sin \theta = \lambda \quad (3.16)$$

Dann kann man die Peaks im θ - 2θ -Scan mit Miller-Indizes der virtuellen Ebenen bezeichnen. Für c -Achsen-Scans wären dies z. B. die Peaks (0001) , (0002) , (0003) , ...

Setzt man hierfür in (3.16) $d = c$, so stellt man fest, dass in den θ - 2θ -Scans jeder zweite Reflex (für jeweils ungerade ℓ) fehlt. Es handelt sich um sogenannte „verbotene“ Reflexe. Dies ist folgendermaßen leicht zu verstehen:

Wie in Abbildung 3.14 ersichtlich, haben die (000ℓ) -Ebenen im ZnO den Abstand $\frac{c}{2}$. Der (0001) -Reflex entspricht einem Gangunterschied von λ zwischen Wellen, die an Ebenen im Abstand c gestreut werden. Die genau dazwischen liegenden Ebenen reflektieren die Wellen allerdings ebenfalls, mit einem Gangunterschied von gerade $\frac{\lambda}{2}$, so dass insgesamt destruktive Interferenz vorliegt und die Welle nicht in den Detektor reflektiert wird (siehe Abbildung 3.15). Dies gilt für alle ungeradzahigen ℓ . Die θ - 2θ -Scans zeigen daher nur die Reflexe (0002) , (0004) und (0006) — da für $n = 8$ in der Bragg-Bedingung $\sin \theta = \frac{n\lambda}{2c} > 1$ ist, kann der (0008) -Peak nicht mehr erreicht werden.

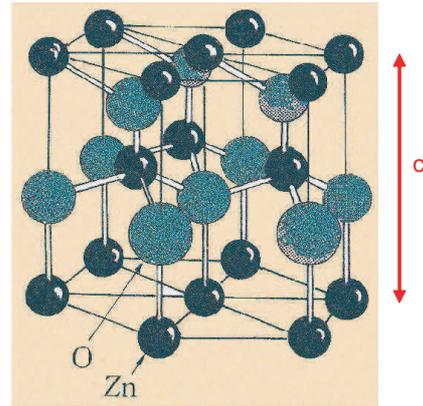


Abb. 3.14: Wurtzit-Struktur von Zinkoxid

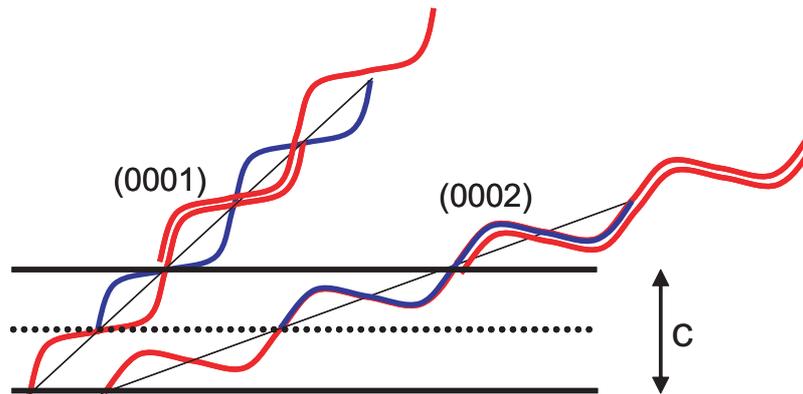


Abb. 3.15: Veranschaulichung von verbotenen Reflexen. Der (0001) -Reflex existiert nicht, da die zusätzlich an der gestrichelt eingezeichneten Netzebene bei $\frac{c}{2}$ reflektierte Welle mit den anderen gerade destruktiv interferiert.

Wenn die Probe in der Röntgenanlage fixiert wird, liegt die a_1 - a_2 -Ebene aufgrund von Fehlschliff nicht notwendigerweise exakt parallel zum Probenteller (vgl. Abb. 4.4 auf Seite 68). Um die Anlage zu justieren, wird der Winkel 2θ auf den Wert eingestellt, der zu einem (000ℓ) -Reflex des Substrats gehört, und ω wird um $\frac{2\theta}{2}$ herum variiert, bis ein Maximum gefunden wird (vgl. den folgenden Abschnitt zur rocking curve). Die Differenz $\delta\omega = \omega_{\text{peak}} - \frac{2\theta_{\text{peak}}}{2}$ bleibt dann als Offset gespeichert, und für den θ - 2θ -Scan werden 2θ und $\omega = \frac{2\theta}{2} + \delta\omega$ gekoppelt bewegt.

Reciprocal Space Mapping

Wenn der Film ohne Verkipfung aufwächst (a_1 - a_2 -Ebenen von Substrat und Film liegen parallel), wie bei unseren Substraten der Fall, dann reicht für die Bestimmung der Gitterkonstanten c ein einfacher θ - 2θ -Scan und man muss sich keine Gedanken um die Winkel χ ($=0$) und φ (beliebig) machen. Die in-plane-Gitterkonstante a erfordert etwas mehr Arbeit, da aufgrund der Probengeometrie kein $(h000)$ -Peak gemessen werden kann. Man muss einen gemischten Reflex $(h0\bar{h}l)$ finden und aus dem dabei gemessenen Netzebenenabstand d und der bereits bestimmten Gitterkonstante c mit Hilfe von (3.15) die in-plane-Gitterkonstante a berechnen.

Da zunächst unbekannt ist, wie die Basisvektoren in Relation zu den Kanten des Substrats liegen, stellt man die Winkel 2θ und χ auf die Position für den gesuchten Substratreflex ein, setzt $\omega = \frac{2\theta}{2}$ ohne Offset und fährt einen φ -Scan, also eine Rotation des Probentellers. Wenn der Fehlschliff nicht zu groß ist, so dass man die Bragg-Bedingung für ω und 2θ verfehlt, erwartet man alle 60° bzw. alle 120° einen Peak. Alle 60° im Falle von ZnO, das über eine 6zählige Symmetrieachse verfügt. Al_2O_3 und ScAlMgO_4 besitzen kompliziertere Einheitszellen (siehe Kapitel 4), so dass trotz hexagonaler Grundstruktur innerhalb einer Ebene jeweils nur eine 3zählige Symmetrieachse vorliegt.

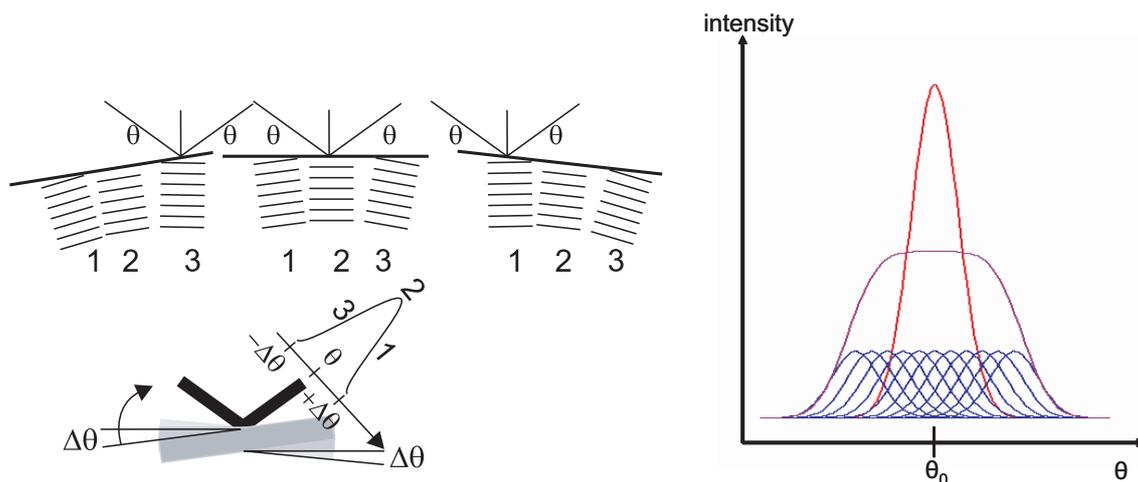
Um festzustellen, ob die hexagonale Struktur des $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ -Films verdreht zu der des Substrats aufwächst, wird ein weiterer φ -Scan aufgenommen, diesmal mit 2θ , χ und ω eingestellt auf einen ZnO-Peak.

Wenn die Gitterkonstanten von Substrat und Film nicht exakt übereinstimmen (besonders c), dann ist wahrscheinlich auch der Winkel χ für Substrat- und Filmpeak unterschiedlich. Die beiden Peaks können also nicht mit einem einzelnen θ - 2θ -Scan aufgenommen werden. Es müssen viele Scans bei unterschiedlichen χ -Werten gemacht werden, die somit eine zweidimensionale Fläche im reziproken Raum abdecken — eine sogenannte reciprocal space map. Auf diesen Karten kann für Film- und Substratpeak das Maximum in χ - und 2θ -Richtung bestimmt werden, und aus der relativen Lage zueinander (denn auf den Substratpeak wurde geeicht) die Verspannung in a - und c -Richtung.

Rocking curves

Eine Methode zur Bestimmung der kristallinen Qualität der dünnen Filme ist die Aufnahme von sog. rocking curves. Dabei wird der Detektor auf die Position des doppelten Braggwinkels (2θ) einer Netzebene fixiert und die Probe ausgehend vom einfachen Braggwinkel in ω -Richtung bewegt. Besteht der Kristall aus mehreren Kristalliten, die zueinander leicht verkippt sind, so ist die Bragg-Bedingung für die einzelnen Kristallite bei verschiedenen Winkeln ω erfüllt. Abbildung 3.16(a) zeigt als Beispiel eine Probe mit 3 Kristalliten, die bei Drehung der Probe der Reihe

nach in Beugungsanordnung kommen. Anstelle eines einzelnen scharfen Peaks, der bei einem idealen Kristall zu erwarten wäre, summieren sich die vielen kleineren Peaks der einzelnen Kristallite zu einem breiteren (vgl. Abb. 3.16(b)). Die Breite (üblicherweise die Halbwertsbreite; full width at half maximum, FWHM) der rocking curve ist somit ein direktes Maß für die *Mosaizität*, die Häufigkeit von Kristalliten und der Grad ihrer Verkipfung. Je schmaler die rocking curve, desto besser ist die kristalline Qualität der Probe.



(a) Drei Kristallite werden nacheinander in die Bragg-Position gedreht [89]

(b) Mehrere kleine schmale Peaks von einzelnen Kristalliten bei verschiedenen Winkeln (blau) addieren sich zu einem breiten Peak (lila)

Abb. 3.16: Prinzip der rocking curve und Erklärung der Mosaizität

3.3.2 Reflektometrie

Eine weitere Anwendung der Röntgenstreuung ist die Reflektometrie. Hierbei wird die Röntgenstrahlung unter sehr kleinen Winkeln (knapp oberhalb des Grenzwinkels der Totalreflexion) auf die Probe gestrahlt, so dass sie sowohl an der Oberfläche des Films als auch an der Grenzfläche zwischen Film und Substrat reflektiert wird (siehe Abb. 3.17). Letzteres ist allerdings nur der Fall für die Filme auf Saphir und ScAlMgO_4 , da die Brechungsindizes des ZnO -Substrats und des $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ -Films quasi gleich sind.

Analog zur Interferenz von Strahlen, die an parallelen Netzebenen gestreut werden, interferieren auch die an Film und Substrat reflektierten Strahlen je nach Gangunterschied konstruktiv oder destruktiv. Da es sich jedoch nur um zwei Strahlen handelt, die unterschiedliche Intensitäten besitzen (der an der Grenzfläche reflektierte Strahl muss zweimal den Film passieren und ist somit deutlich schwächer), ist das Interferenzmuster nur eine kleine Überlagerung des exponentiell abfallenden reflektierten Signals.

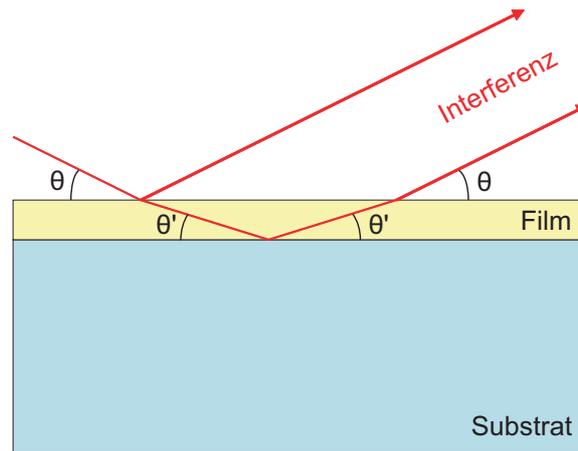
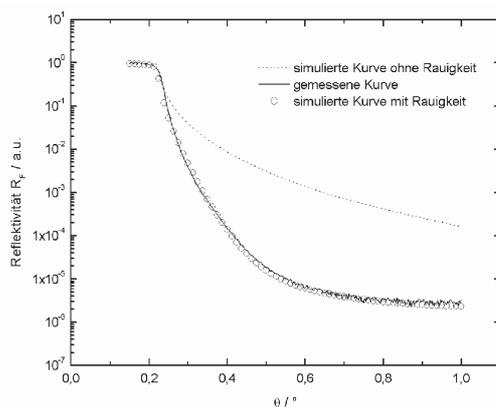


Abb. 3.17: Strahlengang bei der Reflektometrie. Die Winkel sind der Übersichtlichkeit halber zu groß eingezeichnet; sie betragen nur wenige Grad (nahe der Grenze zur Totalreflexion). Da für Röntgenstrahlen alle Medien optisch dünner sind als Luft [90], wird der Strahl im Film flacher.

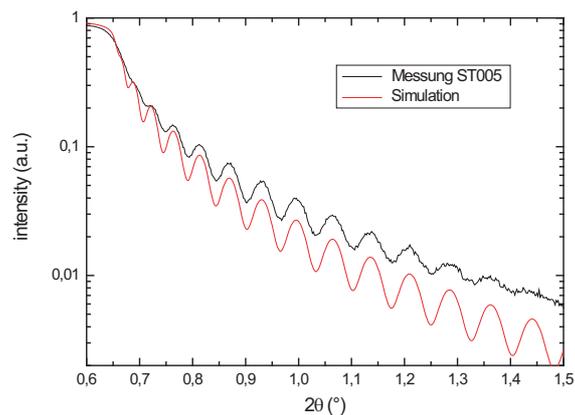
Aus der Periode $\Delta\theta'$ der sog. Kiessig-Oszillationen [90] [91, S. 22] kann die Filmdicke abgelesen werden,

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \Delta\theta'} , \quad (3.17)$$

während aus dem exponentiellen Abfall des Signals Informationen über die Rauigkeit der Filmoberfläche gewonnen werden können (vgl. Abbildung 3.18(a)). Das Programm LEPTOS von Bruker simuliert die Form des Reflektometrie-Scans und passt die Parameter Dicke und Rauigkeit an die gemessene Kurve an.



(a) Vergleich der berechneten Reflektivität einer ideal glatten Oberfläche mit der Messung an einer realen Oberfläche (aus [91])



(b) Gemessene und von LEPTOS simulierte Reflektometrie-Kurve eines Films auf Saphir. Für die Bestimmung der Filmdicke kommt es nur auf die Periode der Oszillationen an, nicht auf einen korrekten Fit des überlagerten exponentiellen Abfalls.

Abb. 3.18: Bestimmung der Schichtdicke aus Reflektometriedaten

3.4 SQUID–Magnetometrie

Eine empfindliche Methode zur präzisen Messung kleiner Magnetfelder bzw. Magnetisierungen ist das SQUID–Magnetometer. Ein SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) besteht aus einem supraleitenden Ring, der an einer Stelle (rf–SQUID) oder zwei Stellen (dc–SQUID) durch einen dünnen normalleitenden oder elektrisch isolierenden Tunnelkontakt (Josephson–Kontakt) unterbrochen wird.

3.4.1 Josephson–Kontakt und –Gleichungen

Ein Josephson–Kontakt ist eine schwache Verbindung (weak link) zwischen zwei Supraleitern. Meist handelt es sich um eine Tunnelbarriere aus normalleitendem oder isolierendem Material.

Wird eine Stromquelle an den Josephson–Kontakt angeschlossen und ein geringer elektrischer Strom I durch den Kontakt geleitet, verhält er sich weiterhin wie ein Supraleiter ohne Unterbrechung, da die Cooper–Paare durch die Barriere tunneln. Wird der Strom allerdings über einen kritischen Wert I_0 erhöht, kommt es zum Aufbrechen von Cooper–Paaren in der Barriere und der Strom wird von tunnelnden Einzelelektronen getragen. Einzelelektronenströme sind allerdings widerstandsbehaftet, so dass sich der Josephson–Kontakt nun nicht mehr wie ein Supraleiter verhält. Deshalb fällt ab dem Moment, an dem der kritische Strom überschritten wird, eine Spannung am Kontakt ab (siehe Abbildung 3.19).

Der von den Cooper–Paaren getragene Gleichstrom I_S über den Josephson–Kontakt ist abhängig von der Phasendifferenz $\Delta\varphi$ zwischen den Wellenfunktionen in den beiden Supraleitern (1. Josephson–Gleichung):

$$I_S = I_0 \sin \Delta\varphi \quad (3.18)$$

Dieser Strom besteht auch dann, wenn von außen kein Stromfluss aufgeprägt wird, nur dann tunneln genausoviele Cooper–Paare in die eine wie in die andere Richtung. Wird von außen ein Strom $I_S \leq I_0$ angelegt, stellt sich die Phasendifferenz $\Delta\varphi$ der Wellenfunktionen so ein, dass aus der Gleichung ein Nettostromfluss in die vorgegebene Richtung folgt.

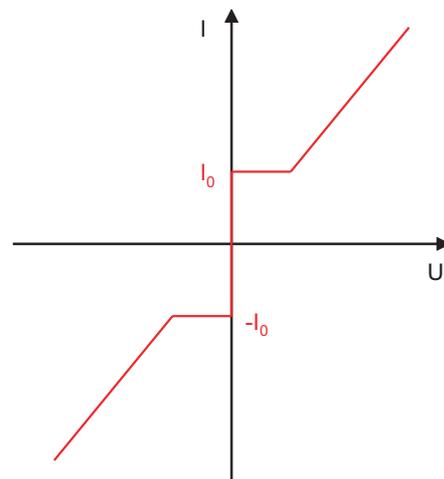


Abb. 3.19: U–I–Kennlinie eines Josephson–Kontakts

Für Stromstärken $I_S > I_0$ fällt eine Spannung U über der Barriere ab. Dann stellt sich eine zeitabhängige Phasendifferenz $\Delta\varphi$ der Form

$$\frac{\partial\Delta\varphi}{\partial t} = \frac{2\pi}{\Phi_0}U = \omega_J \quad (3.19)$$

ein (2. Josephson–Gleichung), wobei $\Phi_0 = \frac{h}{2e} = 2 \cdot 10^{-15} \text{ Tm}^2$ das magnetische Flussquantum (Fluxon) ist. $\omega_J = \frac{2\pi}{\Phi_0}U = \frac{2eU}{\hbar}$ ist die Josephson–Frequenz. Der nun fließende Gesamtstrom besteht aus dem mit ω_J oszillierenden Suprastrom und einem Gleichstromanteil aus tunnelnden Einzelelektronen [92].

3.4.2 Funktionsprinzip von SQUID–Magnetometern

Aufgrund der quantenmechanischen Flussquantisierung kann durch einen supraleitenden Ring nur ein magnetischer Fluss fließen, der ein Vielfaches des elementaren magnetischen Flussquants Φ_0 beträgt. Ändert sich das äußere Magnetfeld, so wird im Ring ein elektrischer Kreisstrom induziert, der das äußere Feld gerade kompensiert.

Ist der supraleitende Ring durch ein oder mehrere Josephson–Kontakte unterbrochen, so können durch diese „Schwachstellen“ Magnetfeldlinien in das Innere eindringen. Der im Ring induzierte Strom ist dann genau groß genug, um den magnetischen Fluss innerhalb des Rings auf das nächstgelegene Vielfache des Flussquantums zu erhöhen oder zu erniedrigen.

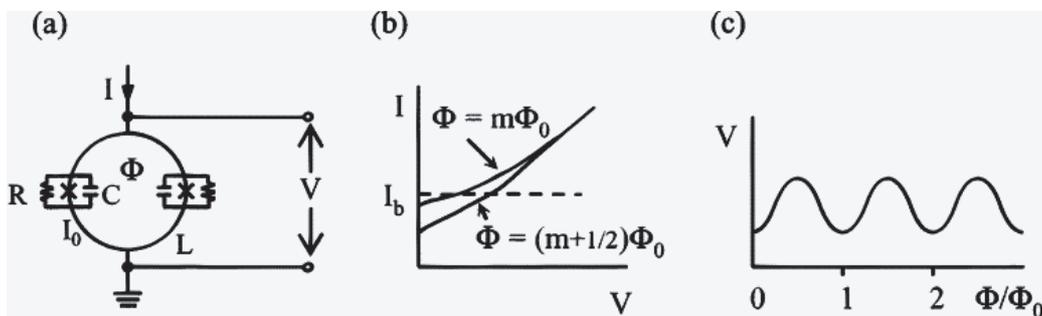


Abb. 3.20: dc–SQUID. (a) Schaltbild. (b) U – I –Kennlinie. (c) Spannungsozillation mit Periode Φ_0 (aus [93]).

Abbildung 3.20(a) zeigt das Schaltbild eines dc–SQUID. Hier wird ein konstanter Strom I durch die beiden Josephson–Kontakte geleitet, so dass durch den zusätzlich induzierten Strom bei Änderung des äußeren Magnetfelds der kritische Strom I_0 an einem der beiden Josephson–Kontakte überschritten wird und somit eine Spannung abfällt. Dieser Spannungsabfall kann gemessen werden. Wird das äußere Magnetfeld kontinuierlich erhöht, so ergibt sich ein mit der Periode Φ_0 oszillierendes Spannungssignal (siehe Abb. 3.20(c)). [94]

Aufgrund der Periodizität der Fluss–Spannungs–Kennlinie lassen sich mit einem SQUID keine absoluten Werte magnetischer Feldstärken messen, sondern nur Feldstärkeänderungen. Durch Eichung mit einer Probe bekannter Magnetisierung sind dann aber natürlich auch absolute Messungen möglich. Um Flussänderungen zu messen, die größer als ein Flussquantum sind, wird dem SQUID eine Elektronik nachgeschaltet, die über eine Induktionsspule die jeweilige Flussänderung im SQUID-Ring kompensiert und es so auf einem festen Arbeitspunkt betreibt (an der Stelle, an der $\frac{dV}{d\Phi}$ maximal ist). [95, S. 66f.]

In unserem Fall kommt allerdings ein sogenanntes rf–SQUID zur Anwendung. Im Gegensatz zum dc–SQUID aus Abb. 3.20(a) enthält der supraleitende Ring nur einen Josephson–Kontakt und ist nicht direkt elektrisch kontaktiert. Die Kopplung an die Ausleseelektronik erfolgt induktiv über eine Leiterspule, die Teil eines Schwingkreises ist (siehe Abb. 3.21). Dieser schwingt mit 20 – 30 MHz (daher hat das rf–SQUID seinen Namen: rf steht für radio frequency) und induziert somit einen entsprechenden Wechselstrom im SQUID–Ring. Wenn der Gesamtstrom im Ring (also die Summe aus dem induzierten Wechselstrom und einem Strom zur Kompensation eines äußeren Magnetfelds) den kritischen Strom des Josephson–Kontakts übersteigt, wird dort im Widerstand Energie verbraucht. Diese wird dem induktiv gekoppelten Schwingkreis entzogen und kann dort mit Hilfe einer Halbleiterelektronik gemessen werden.

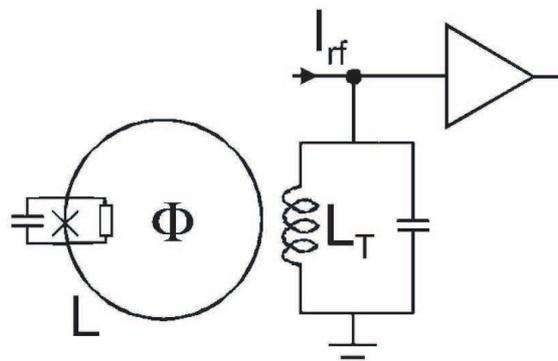


Abb. 3.21: Schaltbild eines rf–SQUID. Die Ankopplung an die Ausleseelektronik erfolgt induktiv über die Spule eines Schwingkreises (Induktivität L_T) (aus [93]).

Durch allgegenwärtige magnetische Hintergrundfelder (zum Beispiel das Erdmagnetfeld, aber auch Störungen durch Stromleitungen und elektrische Geräte in der Umgebung) ist ein SQUID an sich ständig starken Störungen ausgesetzt. Die Störungen können durch einen sogenannten Gradiometer–Aufbau drastisch reduziert werden. Abbildung 3.22 zeigt das Prinzip eines Gradiometers 2. Ordnung: Die zu untersuchende magnetische Probe befindet sich nicht direkt im SQUID selbst, sondern ist in einen Plastikstrohhalm eingeklebt, der von einer Anordnung supraleitender Drahtwindungen umgeben ist. Durch das Auf- und Ab–Bewegen der Probe — entweder schrittweise (dc–Messung) oder sinusförmig oszillierend (RSO–Messung; RSO = reciprocating sample option) — wird in den Windungen ein Strom induziert. Der supraleitende Draht hat eine weitere Windung am Ort der SQUID–Leiterschleife, so dass dort ein entsprechendes magnetisches Signal induziert wird. Der Trick am Gradiometer 2. Ordnung ist die Anordnung der Leiterschleifen um die Probe: 1,5 cm ober- und unterhalb der mittleren beiden Windungen sind zwei dazu gegenläufige Leiterschleifen angebracht. Die Wirkung von zeitabhängigen Hintergrundfeldern, die lokal nicht mehr als linear variieren, hebt sich in den gegenläufigen Schleifen gerade auf. Der Probenstab wird auf und ab bewegt, so dass die Probe nacheinander alle Leiterschleifen passiert und dabei ein W–förmiges Spannungssignal induziert. Da sich der Strohhalm die ganze Zeit zwischen allen vier Windungen gleichzeitig befindet, liefert er netto kein Signal.

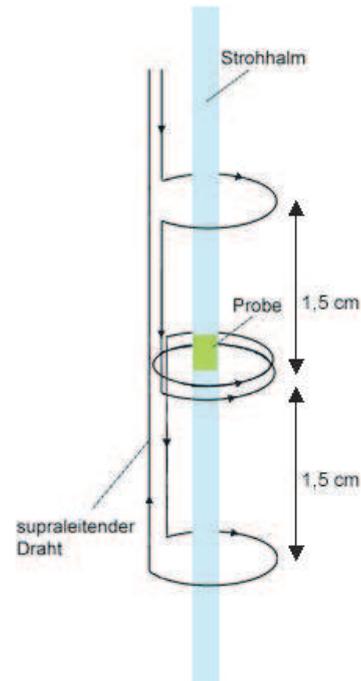


Abb. 3.22: Gradiometer
2. Ordnung [15]

Die Messungen für diese Arbeit wurden mit einem SQUID–Magnetometer MPMS XL7 der Firma Quantum Design [96] durchgeführt. Die Probe wird mit dem diamagnetischen Kleber Fixogum[®] der Firma Marabu [97] in den Strohhalm geklebt, der auf den Probenhalter–Stab aufgesteckt wird. Nach dem Einbau des Stabs wird der Probenraum evakuiert und dann mit He–Gas unter geringem Druck gefüllt. Die Temperatur des Kryostaten, in dem sich Gradiometer und Strohhalm befinden, kann zwischen 1,8 und 400 K variiert werden. Parallel zum Strohhalm ist ein Magnetfeld eines supraleitenden Magneten mit einer Stärke von $-7 \leq \mu_0 H \leq 7$ T angelegt.

Für die einzelnen Proben wurden zwei Hysteresekurven ($M(H)$ für $-7 \leq \mu_0 H \leq 7$ T) bei 5 K und 300 K aufgenommen sowie eine Messung der Temperaturabhängigkeit der remanenten Magnetisierung ($M(T)$ im Nullfeld für $5 \leq T \leq 375$ K).

3.4.3 Datenauswertung

Magnetisierung in Abhängigkeit vom Feld $M(H)$

Das diamagnetische Signal des Substrats ist rund dreißigmal so stark wie das ferro- oder paramagnetische Signal des Films ($3 \cdot 10^{-3}$ emu gegenüber $1 \cdot 10^{-4}$ emu; $1 \text{ emu} = 10^{-3} \text{ Am}^2$). Eine typische $M(H)$ -Messkurve sieht so aus wie in Abbildung 3.23. Da der Diamagnetismus proportional zu H ist, kann man den diamagnetischen Beitrag des Signals durch Subtraktion einer gefitteten Gerade von der $M(H)$ -Kurve bei 300 K herausrechnen. Diese Gerade ist in Abb. 3.23 blau eingezeichnet.

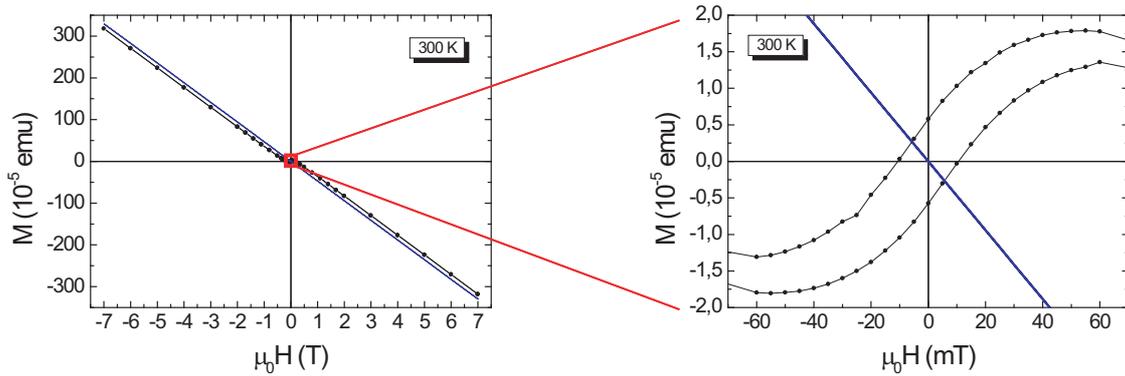


Abb. 3.23: Rohdaten einer SQUID-Messung. Der diamagnetische Anteil des Signals (blaue Gerade) wird subtrahiert. In der Vergrößerung rechts erkennt man die Hysterese.

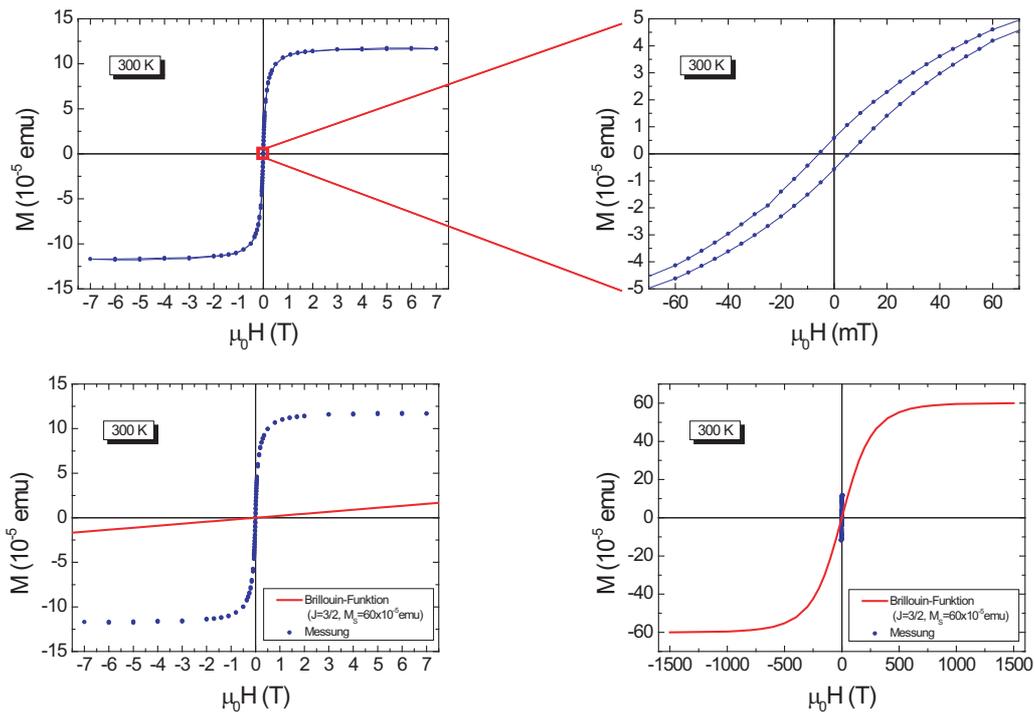
Abbildung 3.24(a) zeigt das Signal nach Subtraktion des diamagnetischen Anteils. Es ähnelt einer ferromagnetischen Stufenfunktion und geht bei Feldern von $|\mu_0 H| = 3 \text{ T}$ in Sättigung⁴.

Der paramagnetische Anteil des Signals kann bei Raumtemperatur vernachlässigt werden: Die Temperaturabhängigkeit des Paramagnetismus lässt sich mittels einer Brillouinfunktion,

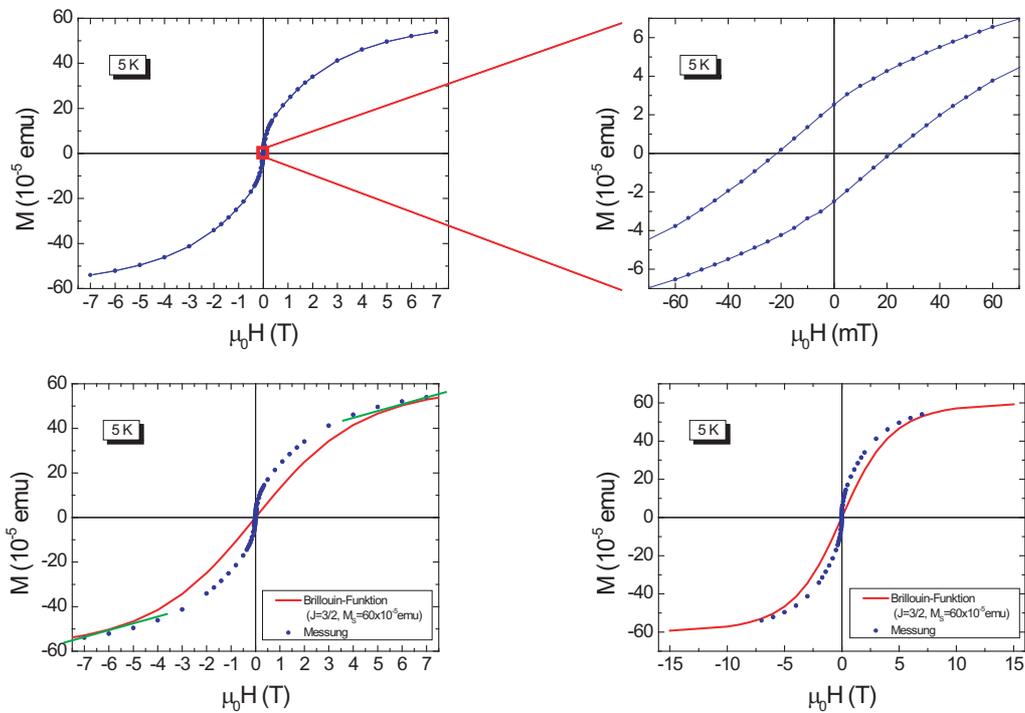
$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J}x\right) \quad \text{mit} \quad x = \frac{\mu_B g_J J H}{k_b T}, \quad (3.20)$$

parametrisieren. Nimmt man $J = 3/2$ und $g_J = 2$ an (für Co) und skaliert die Brillouinfunktion auf die Sättigungsmagnetisierung M_S , die man aus der $M(H)$ -Kurve bei 5 K abliest (dazu später), sieht man dass der Beitrag des Paramagnetismus im Messbereich $-7 \leq \mu_0 H \leq 7 \text{ T}$ um Größenordnungen kleiner ist als das Messsignal

⁴ Die Steigung der subtrahierten Geraden wurde nur aus den jeweils äußersten Datenpunkten ($|\mu_0 H| \geq 5 \text{ T}$) bestimmt, es handelt sich also um kein Artefakt aufgrund der Datenbehandlung.



(a) $T = 300$ K. Oben: Bereits ab 3 T ist die Sättigungsmagnetisierung erreicht. Die Kurve ähnelt einer ferromagnetischen Stufenfunktion und zeigt eine Hysterese (Vergrößerung). Unten: Die Brillouinfunktion (rot) ist im Messbereich linear und um Größenordnungen kleiner. Sie erreicht das Sättigungsmoment theoretisch erst bei Feldern von 1000 T.



(b) $T = 5$ K. Die Magnetisierung geht erst ab 5 T in Sättigung. Die Kurvenform entspricht einer Brillouinfunktion (rot), allerdings mit Hysterese bei kleinen Feldern (Vergrößerung rechts oben).

Abb. 3.24: Beispiele für aufgenommene Magnetisierungskurven bei 300 K und 5 K und Vergleich mit Brillouinfunktionen zu $J = 3/2$ und gefitteten M_S .

(Abb. 3.24(a) links unten). Erst bei Feldern über 1000 T ginge der Paramagnetismus in Sättigung (Abb. 3.24(a) rechts unten). Viel wichtiger noch ist, dass bei 300 K und Feldern $|B| < 7$ T somit nur ein Ausschnitt der Brillouinfunktion relevant ist, in dem sie so gut wie linear verläuft ($\frac{\mu_B g_J J H}{k_B T} \ll 1$). Wir haben aber bereits den linearen Untergrund subtrahiert, d. h. dadurch wurde nicht nur der diamagnetische Signalanteil entfernt, sondern ebenfalls der paramagnetische. Daher ist das Restsignal wenn schon keine ideale hysteretische ferromagnetische Stufenfunktion, so doch allenfalls eine Überlagerung aus mehreren Stufenfunktionen (für verschiedene ferromagnetische Phasen oder Atome).

Der Sättigungswert der Magnetisierung ist lediglich der Sättigungswert des Ferromagnetismus. Bei niedrigeren Temperaturen (oder deutlich höheren Feldern, was jedoch nicht im Bereich der experimentellen Möglichkeiten liegt) trägt der Paramagnetismus noch zum Signal bei, daher sind die Magnetisierungswerte bei 5 K auch höher.

Da der Diamagnetismus temperaturunabhängig ist, wird die Fitgerade der 300 K-Messkurve auch von der 5 K-Messkurve derselben Probe subtrahiert, um den diamagnetischen Anteil herauszurechnen (Abbildung 3.24(b) zeigt die resultierende Kurve). Wie soeben erläutert, macht man dadurch einen kleinen Fehler; man subtrahiert ein bisschen zu wenig, da in der bei 300 K bestimmten Geradensteigung der Paramagnetismus mit umgekehrtem Vorzeichen enthalten ist. Allerdings wäre der Fehler deutlich größer, würde man an die Rohdaten der 5 K-Kurve eine eigene Gerade anfitten und diese subtrahieren. Denn bei 5 K ist das paramagnetische Signal viel größer (vgl. Abb. 3.24(b)) und bei $B = \pm 7$ T nicht gesättigt. Wenn man im Feldbereich 5 – 7 T eine Gerade anfitten und diese dann subtrahieren würde, „böge“ man die Messkurve dort parallel zur x -Achse und erhielte eine Messkurve, die aussähe, als ob sie in Sättigung ginge. Dadurch würde ein nicht unerheblicher Teil des paramagnetischen Signals mit eliminiert. Die in Abb. 3.24(b) eingezeichneten grünen Geraden zeigen die Steigung der Brillouinfunktion an den Enden des Messbereichs, die in einen Geradenfit mit einflösse.

Das paramagnetische Signal bei 5 K macht offensichtlich einen Großteil des Messsignals aus; die Form der Messkurve ähnelt stark einer Brillouinfunktion. Man könnte versuchen, die Messkurve durch Anfitten einer Summe aus Brillouinfunktionen und Stufenfunktionen genauer zu analysieren. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dies jedoch nicht durchgeführt, da der Schwerpunkt auf dem Ferromagnetismus bei Raumtemperatur lag, der in den 300 K-Kurven deutlicher sichtbar ist.

Temperaturabhängigkeit der Remanenz $M(T)$

Neben den beiden Hysteresekurven $M(H)$ bei 300 und 5 K wurde für die einzelnen Proben auch die Temperaturabhängigkeit der Remanenz $M(T)$ im Nullfeld gemessen. Dazu wurde bei 5 K zunächst ein Feld von 7 T angelegt und anschließend wieder auf 0 T gefahren. Die Probe behält eine remanente Magnetisierung bei. Nun wird die Temperatur langsam bis auf 375 K erhöht⁵ und dabei in kurzen Abständen die Magnetisierung gemessen. Abbildung 3.25 zeigt eine Beispielmessung. Mit eingezeichnet sind Brillouinfunktionen zu $J = 3/2$ und $g_J = 2$ sowie $B = 7$ T, die so skaliert wurden, dass sie mit dem Messwert bei 5 K (rot) bzw. bei 375 K (grün) zusammenfallen. Die blaue Kurve ist gleich der roten Brillouinfunktion plus einem konstanten Offset (Messwert bei 375 K).

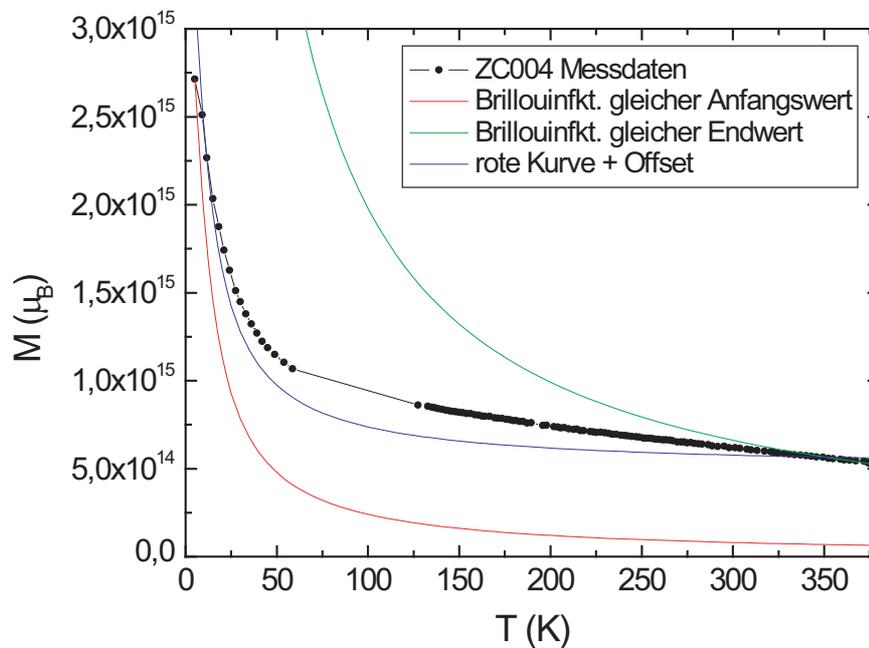


Abb. 3.25: Beispiel für eine Messung der remanenten Magnetisierung im Nullfeld in Abhängigkeit von der Temperatur T . In rot und grün sind verschieden skalierte Brillouinfunktionen für $B = 7$ T eingezeichnet, in blau eine Brillouinfunktion plus eine Konstante.

Da bei der Messung kein äußeres Feld vorliegt, wäre die Magnetisierung eines reinen Paramagneten konstant 0. Wenn in unseren Proben allerdings sowohl eine ferromagnetische als auch eine paramagnetische Phase vorliegen, so behält erstere auch nach Abschalten des äußeren Felds eine remanente Magnetisierung, so dass

⁵ Für höhere Temperaturen wäre ein anderer Messstab nötig als für die tiefen Temperaturen, daher lässt sich keine kontinuierliche Kurve von tiefen zu sehr hohen Temperaturen aufzeichnen.

die paramagnetischen Bereiche der Probe von diesem Feld ausgerichtet werden. Da die Remanenz der ferromagnetischen Bereiche mit steigender Temperatur abnimmt, ist die funktionale Abhängigkeit $M(T)$ komplizierter als die in der blauen Kurve dargestellte Kombination aus konstanter Magnetisierung plus Brillouinfunktion.

Umrechnung von emu in μ_B/Co

Die Magnetisierungskurven werden vom SQUID in der Einheit emu (electromagnetic unit) gemessen. Es gilt:

$$1 \text{ emu} = 10^{-3} \text{ Am}^2 = \frac{1}{9,274 \cdot 10^{-21}} \mu_B \quad (3.21)$$

Das Volumen einer ZnO-Einheitszelle beträgt

$$V_{\text{EZ}} = a b c = a \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} a \cdot c = 47,658 \text{ \AA}^3 \quad (3.22)$$

Eine Einheitszelle von ZnO enthält 2 Zn-Atome. Wenn $x = 5\%$ der Dotierungsgrad von Co in ZnO und $V_{\text{Film}} = d_{\text{Film}} \cdot 5 \text{ mm} \cdot 5 \text{ mm}$ das Volumen⁶ des $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ -Films mit Schichtdicke d_{Film} , dann gilt für die Anzahl N_{Co} der Co-Atome im Film:

$$N_{\text{Co}} = x \cdot 2N_{\text{EZ}} = 2x \frac{V_{\text{Film}}}{V_{\text{EZ}}} = 5,246 \cdot 10^{13} \cdot d_{\text{Film}}[\text{nm}] \quad (3.23)$$

Dabei ist $N_{\text{EZ}} = \frac{V_{\text{Film}}}{V_{\text{EZ}}}$ die Anzahl von Einheitszellen im Film.

Der Umrechnungsfaktor von emu in μ_B/Co beträgt somit

$$\begin{aligned} M[\mu_B/\text{Co}] &= \frac{M[\text{emu}]}{9,274 \cdot 10^{-21} \cdot N_{\text{Co}}} = \frac{M[\text{emu}]}{d_{\text{Film}}[\text{nm}]} \cdot 2,056 \cdot 10^6 \quad (3.24) \\ &= M[\text{emu}] \cdot 2,056 \cdot 10^4 \quad \text{für } d_{\text{Film}} = 100 \text{ nm} \\ &= M[\text{emu}] \cdot 5,873 \cdot 10^3 \quad \text{für } d_{\text{Film}} = 350 \text{ nm} \end{aligned}$$

⁶ Die Fläche des Substrats beträgt $5 \text{ mm} \cdot 5 \text{ mm}$.

3.5 Zirkularer Magnetischer Röntgendichroismus

Seit seiner Vorhersage 1975 durch Erskine und Stern [98] und der ersten experimentellen Bestätigung im Jahre 1987 durch Schütz *et al.* [99] wurde der Zirkulare Magnetische Röntgendichroismus (X-ray Magnetic Circular Dichroism, XMCD) zu einem mächtigen Messverfahren zur elementspezifischen Bestimmung der magnetischen Momente in Materie weiterentwickelt. Das XMCD-Signal ist die Differenz zwischen den Absorptionsspektren (X-ray Absorption Spectra, XAS) für links- und rechtszirkular polarisierte Röntgenphotonen. Die Wahrscheinlichkeit der Absorption eines Röntgenquants durch ein Elektron ist abhängig von dessen Spinrichtung. Somit ist das XMCD-Signal empfindlich für das Ungleichgewicht zwischen Elektronen mit Spin \uparrow und Spin \downarrow , also das magnetische Moment. Dieses Ungleichgewicht ist besonders deutlich bei den Übergangsmetallen, deren für die chemische Bindung unwichtige d -Schale teilweise gefüllt ist. Aufgrund der Hundschen Regeln wird die Schale zunächst mit Elektronen einer Spinrichtung gefüllt, bevor Elektronen mit umgekehrtem Spin eingebaut werden; das magnetische Gesamtmoment beträgt also zwischen 0 (d^0 , d^{10}) und $5 \mu_B$ (d^5) pro Atom (vgl. Abb. 3.26).

XMCD ist eine elementspezifische Analysemethode, da die Röntgenabsorptionskanten je nach betrachtetem Element bei unterschiedlichen Energien liegen. Meist enthalten die Proben nur wenige Elemente in höheren Konzentrationen, und deren Kanten liegen weit genug auseinander um getrennt betrachtet werden zu können. Dies war auch bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten L_2 - und L_3 -Kanten von Co und Zn sowie der K-Kante von O der Fall; ihre Energien sind in Tabelle 3.1 rot markiert. Bei der Datenaufnahme beschränkt man sich üblicherweise auf ein Energiefenster von ca. 100 eV rund um die interessierenden Absorptionskanten, da die unmittelbare Umgebung der Kanten alle wichtigen Informationen enthält.

	K 1s	L ₁ 2s	L ₂ 2p _{1/2}	L ₃ 2p _{3/2}	M ₁ 3s	M ₂ 3p _{1/2}	M ₃ 3p _{3/2}	M ₄ 3d _{3/2}	M ₅ 3d _{5/2}
O	543,1	41,6	—	—	—	—	—	—	—
Co	7709	925,1	793,2	778,1	101,0	58,9	59,9	—	—
Zn	9659	1196,2	1044,9	1021,8	139,8	91,4	88,6	10,2	10,1

Tab. 3.1: Energien der Röntgenabsorptionskanten von O, Co und Zn in eV [100]. Die rot markierten Kanten wurden im Rahmen dieser Arbeit gemessen.

Sc 3d ¹ 4s ²	↑	1μ _B
Ti 3d ² 4s ²	↑ ↑	2μ _B
V 3d ³ 4s ²	↑ ↑ ↑	3μ _B
Cr 3d ⁵ 4s ¹	↑ ↑ ↑ ↑ ↑	5μ _B
Mn 3d ⁵ 4s ²	↑ ↑ ↑ ↑ ↑	5μ _B
Fe 3d ⁶ 4s ²	↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑	4μ _B
Co 3d ⁷ 4s ²	↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑	3μ _B
Ni 3d ⁸ 4s ²	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑	2μ _B
Cu 3d ¹⁰ 4s ¹	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	0μ _B
Zn 3d ¹⁰ 4s ²	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	0μ _B

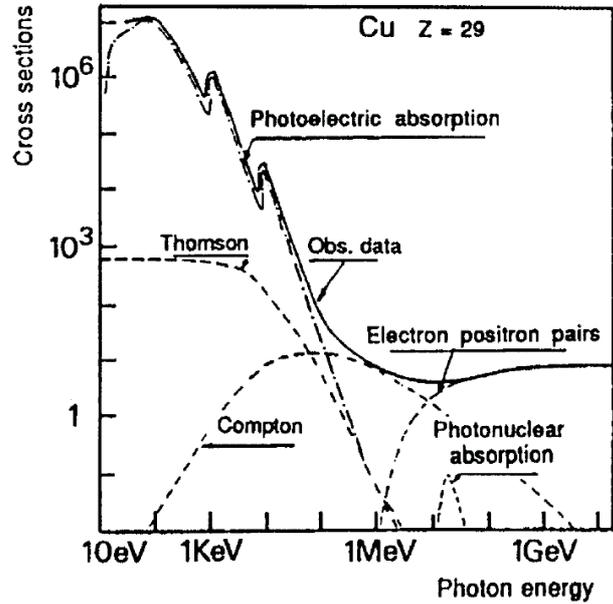
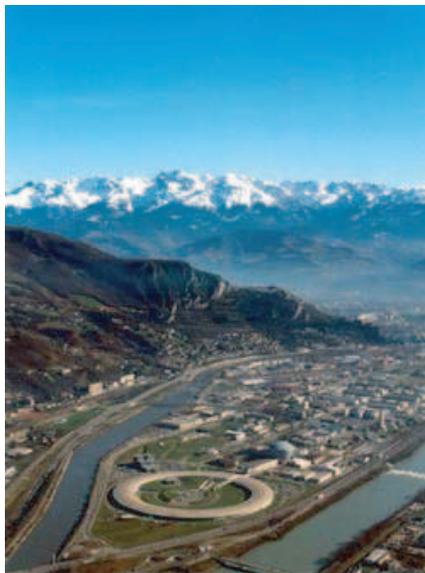
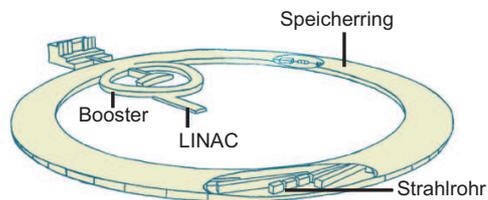


Abb. 3.26: Elektronenkonfiguration der Übergangsmetalle

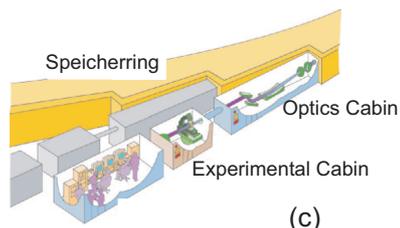
Abb. 3.27: Energieabhängigkeit des Wechselwirkungsquerschnitts für Cu (aus [101, S. 7]).



(a)



(b)



(c)

Abb. 3.28: (a) Luftaufnahme des Synchrotronrings in Grenoble.

(b) und (c) Schemazeichnungen des Aufbaus von Beschleuniger, Speicherring und Experimentierkammer (aus [102]).

3.5.1 Grundlagen

Bei der Wechselwirkung von (Röntgen-)Strahlung mit Materie können drei Prozesse auftreten: Streuung, Absorption unter Erzeugung von Photoelektronen und e^+/e^- -Paarbildung. Für letzteres ist eine Energie von mindestens $2m_e c^2 = 1,022$ MeV nötig, wir betrachten allerdings nur Energien zwischen 0,5 und 1,2 keV⁷. In diesem Bereich ist der photoelektrische Absorptionsprozess um 3 Größenordnungen stärker als die Streuprozesse (siehe Abb. 3.27). Uns interessieren hier besonders die elektronischen Übergänge von der $2p$ - in die $3d$ -Schale — genauer: von den Niveaus $2p_{1/2}$ und $2p_{3/2}$ in das d -Band, was häufig als L_2 - und L_3 -Kante bezeichnet wird, obwohl dies ge-

⁷ Der mögliche Energiebereich an der Beamline ID08 ist 0,4-1,5 keV [104].

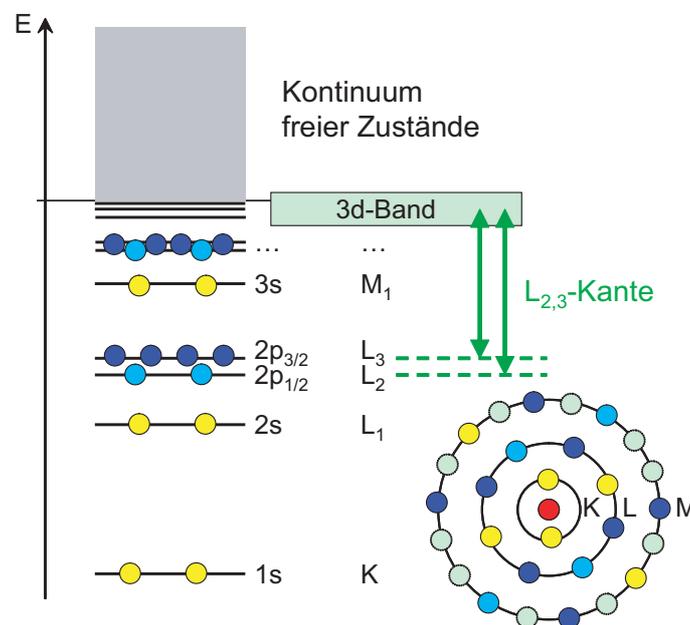


Abb. 3.29: Energietermschema aus [103]. Die Elektronen sind umso stärker gebunden, je dichter sie sich am Atomkern befinden. Die nicht kugelsymmetrischen Orbitale (p, d, \dots) spalten aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung auf. Einfallende Röntgenstrahlung, deren Energie der Differenz zwischen einem besetzten und einem freien Niveau entspricht, kann absorbiert werden und Elektronen in das unbesetzte Niveau anregen. Nimmt die Röntgenenergie kontinuierlich zu, so steigt der Absorptionskoeffizient jeweils dann sprunghaft an, wenn eine weitere Anregung möglich wird. Im Röntgenabsorptionsspektrum sind die Energiedifferenzen zwischen den Elektronenniveaus als scharfe Kanten sichtbar. Die L_2 - und L_3 -Kante sind exemplarisch in das Termschema eingezeichnet.

naugenommen Übergänge aus den p -Schalen *ins Kontinuum* wären (vgl. Abb. 3.29). Durch Absorption eines zirkular polarisierten Photons, das einen Drehimpuls $\pm\hbar$ mitbringt, wird der Gesamtdrehimpuls $J = L + S$ des Elektrons um $\pm\hbar$ geändert. Neben dem Übergang $2p \rightarrow 3d$ ist also auch der Übergang $2p \rightarrow 4s$ möglich, allerdings ist er etwa 50mal schwächer und kann somit vernachlässigt werden [101, S. 12].

Als Strahlungsquelle für die XMCD dienen Synchrotrons, da andere Quellen zirkular polarisierter Röntgenstrahlung meist nicht genügend hohe Intensitäten liefern können [105]. Unsere Messungen fanden an der Beamline ID08 an der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble statt (Abb. 3.28). Die Synchrotronstrahlung wird dort von zwei Alpha II Undulatoren erzeugt [106], das sind Blöcke von Permanentmagneten mit jeweils senkrecht aufeinander stehender Magnetisierungsrichtung, die um den Elektronenstrahl im Synchrotron-Speicherring herum angeordnet sind (siehe Abb. 3.30).

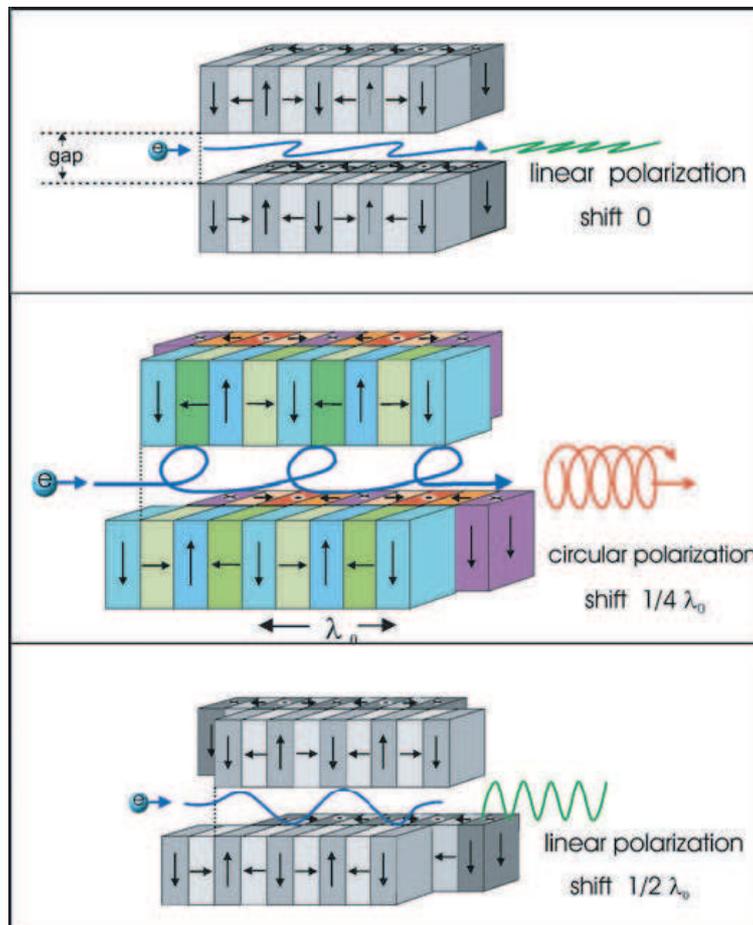


Abb. 3.30: Magneten und Elektronenbahn in einem elliptischen Undulator (aus [107]).

Sie zwingen die Elektronen auf Spiralbahnen, auf denen sie kontinuierlich Röntgenstrahlung abgeben. Diese wird tangential zum Synchrotron-Speicherring emittiert, da sich die Elektronen mit nahezu Lichtgeschwindigkeit bewegen:

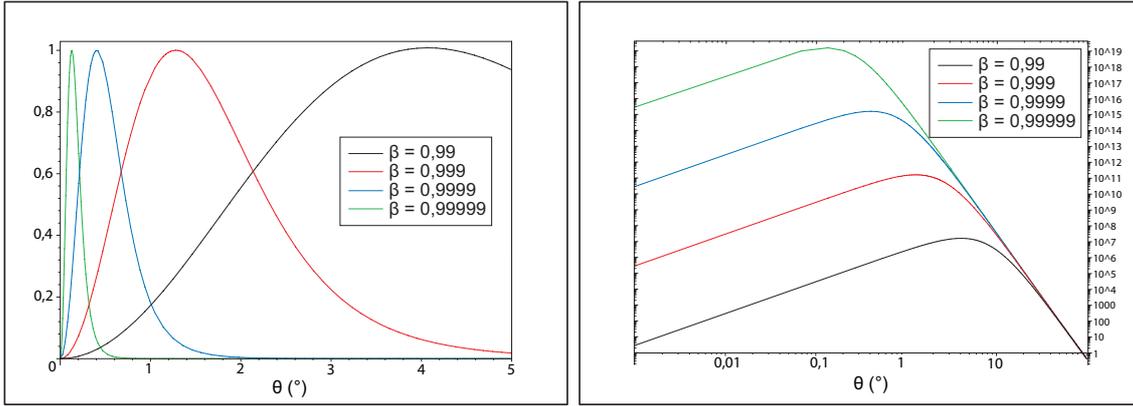
Der Energiestrom dP' , den das beschleunigte Elektron in das Raumwinkelement $d\Omega$ in Richtung \vec{e}_r aussendet, beträgt nach [108, Gleichung (23.28) auf S. 222]

$$\begin{aligned}
\frac{dP'}{d\Omega} &\sim \frac{\left| \vec{e}_r \times [(\vec{e}_r - \vec{\beta}) \times \vec{\dot{\beta}}] \right|^2}{(1 - \vec{\beta} \cdot \vec{e}_r)^5} \\
&\sim \frac{\left| (\vec{e}_r \times \vec{e}_r) \times \vec{\dot{\beta}} - (\vec{e}_r \times \vec{\beta}) \times \vec{\dot{\beta}} \right|^2}{(1 - \beta \cos \theta)^5} \\
&\sim \frac{\left| 0 + (\vec{\dot{\beta}} \cdot \vec{\beta}) \vec{e}_r - (\vec{\dot{\beta}} \cdot \vec{e}_r) \vec{\beta} \right|^2}{(1 - \beta \cos \theta)^5} \\
&\sim \frac{\left| 0 - \dot{\beta} \cos \theta' \cdot \vec{\beta} \right|^2}{(1 - \beta \cos \theta)^5} \\
&\sim \frac{\dot{\beta}^2 \beta^2 \cos^2 \theta'}{(1 - \beta \cos \theta)^5} \\
&\sim \frac{\dot{\beta}^2 \beta^2 \sin^2 \theta}{(1 - \beta \cos \theta)^5} \sim \begin{cases} \frac{\dot{\beta}^2}{2\pi \left(\frac{\theta}{360^\circ}\right)^8} \rightarrow \infty & \text{für } \theta \rightarrow 0^\circ \\ \dot{\beta}^2 \sin^2 \theta \rightarrow 0 & \text{für } \theta \rightarrow 90^\circ \end{cases} \quad (3.25)
\end{aligned}$$

Dabei sind $\vec{\beta} = \frac{\vec{v}}{c}$ und $\vec{\dot{\beta}} = \frac{\vec{a}}{c}$ Geschwindigkeit und Beschleunigung der Elektronen. Es gilt $\vec{\beta} \perp \vec{\dot{\beta}}$ und $\beta \lesssim 1$, da sich die Elektronen mit $v \approx c$ auf einer Kreisbahn im Speicherring bewegen und durch die B -Felder im Undulator nur senkrecht zu ihrer Bewegungsrichtung beschleunigt werden. θ ist der Winkel zwischen Flugrichtung $\vec{\beta}$ und Abstrahlrichtung; $\theta' = 90^\circ - \theta$ der Winkel zwischen Beschleunigungsrichtung $\vec{\dot{\beta}}$ und Abstrahlrichtung.

Abbildung 3.31 zeigt die Winkelverteilung (3.25) für verschiedene Elektronengeschwindigkeiten nahe der Lichtgeschwindigkeit.

Durch Bewegung der Magnetbänke zueinander ist es möglich, sowohl die Polarisation als auch die Energieverteilung der Röntgenquanten zu variieren. In sog. gap-scans können die Undulatoren zusammen mit den Monochromatoren verschoben werden, so dass gerade die von den Monochromatoren selektierte Energie am intensivitätsstärksten ist. Die Energieauflösung der Monochromatoren beträgt ca. $\frac{\Delta E}{E} = 5 \cdot 10^{-4}$ bei $E = 850$ eV, die Polarisation beträgt 100 % und der Strahl beleuchtet auf der Probe eine Fläche von $0,5 \text{ mm} \times 0,2 \text{ mm}$ [104, 109, 110].



(a) Intensitätsmaximum jeweils auf 1 normiert

(b) doppeltlogarithmische Skala

Abb. 3.31: Winkelverteilung der durch die Elektronenbeschleunigung im Undulator erzeugten Röntgenphotonen (berechnet nach (3.25)) für verschiedene Elektronengeschwindigkeiten $\beta = \frac{v}{c}$. Je näher die Elektronengeschwindigkeit an der Lichtgeschwindigkeit liegt, desto mehr Energie wird quasi in Flugrichtung (also tangential zum Synchrotronring) abgestrahlt.

Zur Ausrichtung der magnetischen Momente in der zu untersuchenden Probe wird ein statisches Magnetfeld entlang der Röntgenstrahlrichtung angelegt. Der supraleitende Magnet an der Beamline ID08 konnte zum Zeitpunkt unseres Experiments maximal 5 T leisten. Die meisten Messungen wurden bei $B = \pm 4$ T durchgeführt, da bei höheren Feldern das fluorescence yield Signal nicht verwertbar war. Dabei soll ein positives B einem Feld parallel zum Strahl und ein negatives B einem Feld entgegen der Strahlrichtung entsprechen.

Die B -Feldrichtung legt die Vorzugsrichtung der magnetischen Momente in der Probe fest: Für $\vec{m} \parallel \vec{B}$ ist die potentielle Energie $E = -\vec{m} \cdot \vec{B}$ minimal. In der Literatur werden die Vorzeichen von Spin S und Spinnmoment m_S sowie die Bezeichnungen Spin \uparrow und Spin \downarrow manchmal inkonsistent verwendet.

Im folgenden soll folgende Konvention gelten:

Spin \uparrow ist die bevorzugte Spinrichtung mit der geringeren Energie im B -Feld, das heißt für das magnetische Moment gilt $\vec{m}_{S\uparrow} \parallel \vec{B}$ und $m_{S\uparrow} = +\mu_B$. Ein Atom mit nicht voll besetzten Schalen hat somit im Grundzustand mehr Spin \uparrow - als Spin \downarrow -Elektronen, wie es auch üblicherweise dargestellt wird (z. B. Abb. 3.26).

Wegen $\vec{m} = -\frac{g\mu_B}{\hbar}\vec{S}$ gilt dann allerdings $\vec{S}_{\uparrow} \parallel \vec{B}$ und $\langle S_{\uparrow} \rangle = -\frac{1}{2}\hbar$. Analog entspricht Spin \downarrow einem Erwartungswert $\langle S_{\downarrow} \rangle = +\frac{1}{2}\hbar$, einer Orientierung $\vec{S}_{\downarrow} \parallel \vec{B}$ und einem magnetischen Moment $\vec{m}_{S_{\downarrow}} \parallel \vec{B}$, $m_{S_{\downarrow}} = -\mu_B$.

Links- und rechtszirkulare Polarisation (lcp/rcp) der Röntgenphotonen sind ebenfalls relativ zur Probe im B -Feld zu verstehen; wird das B -Feld umgepolt, so verhält sich ein lcp-Photon wie zuvor ein rcp-Photon und umgekehrt. Die Aufnahme zweier Spektren, einmal mit lcp, einmal mit rcp Röntgenstrahlung, ist also äquivalent zur Aufnahme zweier lcp-Spektren bei verschiedenen gepolten B -Feldern. Wird im Folgenden zwischen lcp und rcp unterschieden, so wird dabei immer von einer positiven B -Feldrichtung ausgegangen.

Für die Polarisation wird im Folgenden die Vorzeichenkonvention von Born und Wolf [111] verwendet: Linkszirkular polarisiertes Licht entspricht positiver ($+\hbar$) Helizität; auf der beleuchteten Oberfläche der Probe dreht sich der \vec{E} -Vektor links herum, also gegen den Uhrzeigersinn. Das Koordinatensystem ist an der Probe fixiert; die z -Achse zeigt von der Oberfläche ($z = 0$) in die Tiefe der Probe, während die a_1 - a_2 -Kristallebene vom ZnO in der x - y -Ebene liegt. Zur Drehung um die z -Achse gehört der Winkel φ . Wenn $\varphi = 0$ ist, deutet die y -Achse senkrecht nach oben. In der experimentellen Konfiguration kann die Probe allerdings nur um die y -Achse gedreht werden (dazugehöriger Winkel: srot ; $\text{srot} = 0$ bedeutet, dass der Strahl senkrecht auf die Probe trifft, also $\hat{P} \parallel \hat{z}$).

Allgemein ist der Einheitsvektor in Strahlrichtung im soeben definierten Koordinatensystem:

$$\hat{P} = \begin{pmatrix} \sin(\text{srot}) \cos \varphi \\ \sin(\text{srot}) \sin \varphi \\ \cos(\text{srot}) \end{pmatrix}$$

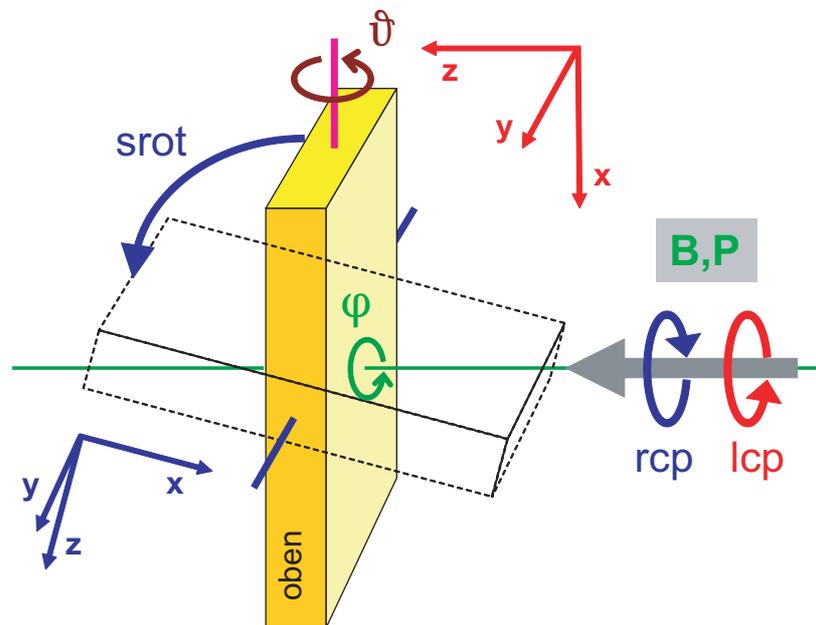


Abb. 3.32: Koordinatensystem und Winkel des XMCD-Aufbaus (Aufsicht von oben).

Die Probe befindet sich im UHV in einem Helium-Kryostaten und kann bis auf 8 K heruntergekühlt werden. Die meisten Messungen wurden bei zwei Temperaturen, 10 und 300 K, durchgeführt.

3.5.2 Messung des Absorptionskoeffizienten

Es gibt mehrere Möglichkeiten, den Absorptionskoeffizienten zu messen. Die drei wichtigsten sind in Abb. 3.33 dargestellt: Die *direkte Messung der Transmission* ist in unserem Fall nicht möglich, da die Probe auf einen Metallträger aufgeklebt ist, der Röntgenstrahl bei senkrechtem Einfall also von diesem absorbiert wird⁸. *Total electron yield* (TEY), also die Zahl der angeregten Elektronen, kann indirekt gemessen werden über eine Strommessung am Erdungsdraht des Probenhalters. Werden durch die Röntgenstrahlung Photoelektronen der Probe angeregt, und geben diese beim Zurückfallen in ihre ursprüngliche Schale ihre Energie an ein Auger-Elektron ab, so muss ein Elektron über das Erdungskabel nachfließen. Außer diesen Auger-Elektronen werden natürlich auch direkte Photoelektronen aus äußeren Schalen, deren Bindungsenergie geringer ist als die Energie der Röntgenquanten, sowie Sekundärelektronen, die von den primären Elektronen beim Austreten aus der Probe angeregt werden, mitgemessen. Primär angeregte Elektronen können ihre Energie aber auch in Form von charakteristischer Fluoreszenzstrahlung wieder abgeben; dieser *fluorescence yield* (FY) kann ebenfalls gemessen werden. In unserem Fall dient eine Photodiode als Detektor, die in einem Winkel von 90° zum Strahl angebracht ist, so dass bei $\text{srot} \approx 45^\circ$ der Röntgenstrahl direkt hineinreflektiert wird und das eigentliche Signal mit Rauschen überdeckt. Bei Winkeln kleiner als 45° ist das Signal meist ebenfalls nicht zu gebrauchen, da zu wenig Fluoreszenzphotonen in Richtung des Detektors abgestrahlt werden. Da der FY-Detektor auch einen Teil der abgestrahlten Elektronen einfängt, liefert er nie ein reines FY-Signal, sondern stets eine Mischung aus FY und TEY. Bei den Winkeln $\text{srot} = 60^\circ, 75^\circ$ überwiegt allerdings das „echte“ fluorescence yield Signal.

Da nur die in den obersten Atomlagen⁹ angeregten Elektronen überhaupt die Probe verlassen können, liefert der TEY hauptsächlich Informationen über die Oberfläche und reagiert somit u. a. empfindlich auf Oxidierung der Probe. Ein weiteres Problem des electron yield kann das angelegte Magnetfeld darstellen. Unterschiedliche Felder resultieren in verschiedenen Bahnen der emittierten Elektronen und können das TEY-Signal beeinflussen, indem mal mehr, mal weniger Elektronen zurück auf die Probe treffen [112]. Schließlich spielt noch die Leitfähigkeit der Probe eine wichtige Rolle: Ist sie zu gering, so werden die emittierten Elektronen nicht schnell genug durch die Erdung nachgeliefert und die Probe lädt sich positiv auf. Dies erschwert

⁸ Die Intensität in der Tiefe d der Probe beträgt $I(d) = I_0 e^{-\mu d}$. I_0 ist die einfallende Röntgenstrahlintensität, μ der Absorptionskoeffizient. Er ist vom Material und von der Frequenz (Energie) der Röntgenquanten abhängig. Die Messung der Absorptionsspektren liefert gerade die Energieabhängigkeit $\mu(E)$.

⁹ ca. 25–50 Å [105]

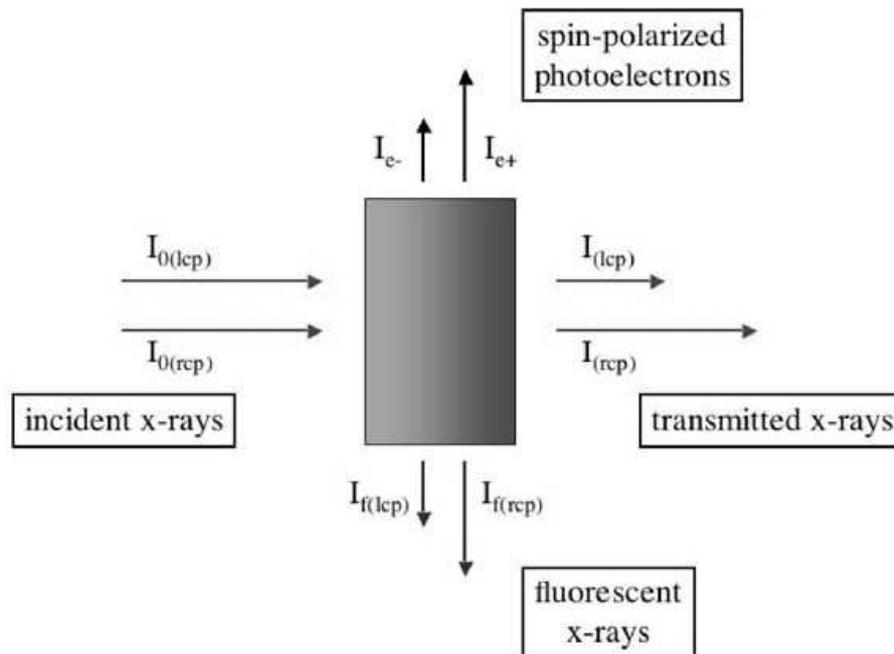


Abb. 3.33: Schema eines XMCD-Experiments. I_0 ist die Intensität des einfallenden Strahls, I ist die transmittierte Intensität. I_e und I_f sind die Intensitäten der emittierten Photoelektronen (total electron yield) bzw. der Fluoreszenz (fluorescence yield) (aus [105]).

die Abstrahlung weiterer Elektronen, da sie gegen dieses zusätzliche Feld ankommen müssen, und verfälscht somit das TEY-Signal.

Der fluorescence yield ist weniger empfindlich gegenüber der Aufladung der Probe, da die Fluoreszenzstrahlung vom angelegten Magnetfeld nicht abgelenkt wird. Allerdings wird die Strahlung im Detektor in Elektronen umgewandelt, und dadurch kann ein starkes Magnetfeld auch das FY-Signal beeinflussen. Gegenüber Oberflächeneffekten ist der FY weniger empfindlich, da im Gegensatz zum TEY nicht nur die Schichten dicht an der Oberfläche zum Signal beitragen: Wenn die einfallende Primärstrahlung in der Tiefe der Probe einen Übergang anregt, so kann von dort ausgesandte Sekundärstrahlung der gleichen Energie die Probe auch wieder verlassen. Erzeugte Auger- und Sekundärelektronen werden jedoch ungleich stärker gestreut, haben somit eine kürzere Absorptionslänge als die Fluoreszenzstrahlung und können die Probe nicht verlassen, wenn sie aus tieferen Schichten stammen.

Bei Messung unmittelbar an der Absorptionskante kommt es dafür zur sog. Selbstabsorption, das heißt dass bei Röntgenenergien, die stärker absorbiert werden, der Primärstrahl weniger weit in die Probe eindringt und somit nur ein geringeres Probenvolumen erfasst wird. Dieser Effekt ist bei Messungen der Elektronenausbeute irrele-

vant, weil Elektronen ohnehin nicht mehr aus größeren Tiefen kommen (Abb 3.34). Fluoreszenzmessungen erreichen jedoch noch diese Tiefe, der FY ist daher nicht mehr genau proportional zur Absorption [113].

Für streifenden Einfall der Röntgenstrahlung muss für den total electron yield das Verhältnis von Eindringtiefe λ_x der Röntgenstrahlung und Ausdringtiefe λ_e der Elektronen berücksichtigt werden: Ist srot nahe an 90° (streifender Einfall), so kann die effektive Eindringtiefe $z = \lambda_x \sin(\Theta) = \lambda_x \cos(\text{srot})$ der Röntgenstrahlung kleiner sein als die Elektronenausdringtiefe λ_e . Während für kleine srot die zum TEY-Signal beitragende Schicht eine konstante Dicke $\sim \lambda_e$ hat, wird sie bei großen srot evtl. kleiner ($\sim \lambda_x \cos(\text{srot})$). Das TEY-Signal ist dann nicht mehr proportional zum Absorptionskoeffizient $\mu = \frac{1}{\lambda_x}$ sondern nur noch zur einfallenden Photonenintensität I_0 . Die nötige Datenkorrektur für TEY-Spektren bei streifendem Photoneneinfall ist in [101, Kap. 2.3] näher beschrieben.

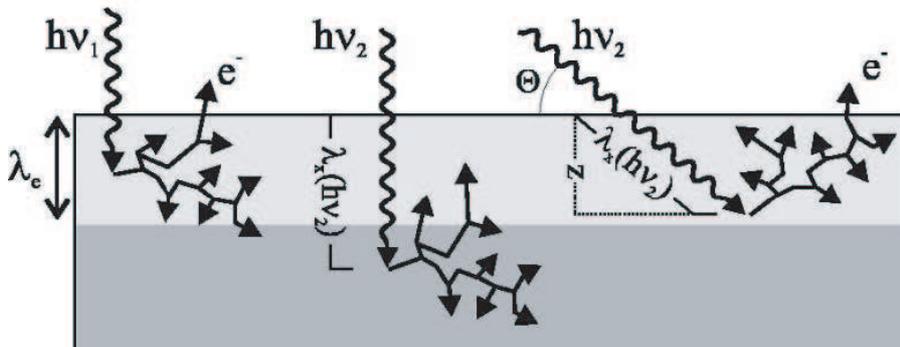


Abb. 3.34: Skizze einer Elektronenlawine, die der Abstrahlung eines Auger-Elektrons folgt. Die Wahrscheinlichkeit, dass Sekundärelektronen die Probe verlassen können, nimmt mit zunehmender Absorptionslänge λ_x ab. λ_e in der Zeichnung ist die mittlere Ausdringtiefe der Elektronen (electron escape depth), d. h. die heller eingezeichnete Schicht dicht an der Oberfläche trägt 67 % zum gemessenen TEY-Spektrum bei. Für streifenden Einfall unter dem Winkel Θ ist die effektive Eindringtiefe der Röntgenstrahlung reduziert zu $z = \lambda_x \sin(\Theta)$ (aus [114]).

Das unverstärkte Rohsignal ist etwa um 2 Größenordnungen schwächer als TEY, da der Fluoreszenz-Zerfallskanal nur ca. 1 % des Auger-Kanals ausmacht [115].

Das FY-Spektrum entspricht nicht unbedingt dem Transmissions- und TEY-Spektrum, da für den fluorescence yield je nach Endzustand der Elektronenschalen andere Auswahlregeln gelten [116]. In Extremfällen können sogar ganze Linien fehlen [117]. Theoretisch könnte man mit separaten Detektoren für rechts- und linkszirkular pola-

risierte Fluoreszenzphotonen noch mehr Informationen gewinnen [118], an der Beamline ID08 ist dies jedoch nicht möglich. Trotz der Unterschiede in der Form des Spektrums ergibt die Auswertung des integrierten FY-Signals mit den Summenregeln häufig die gleichen Resultate [115], insbesondere im Falle eines kubischen Kristallfelds. In Abschnitt 5.3.1 wird eine Methode der Datenbehandlung besprochen, die den Unterschied im Flächenverhältnis der Absorptionskanten zwischen TEY und FY korrigiert.

Es ist noch hinzuzufügen, dass grundsätzlich neben den absoluten TEY- und FY-Signalen auch die ursprüngliche Strahlintensität I_0 über den Photostrom an einem Gold-Gitter vor der Probe gemessen wird. In der Auswertung werden dann nur auf I_0 normierte Intensitäten verwendet, so dass die Messung unabhängig vom Füllstand des Synchrotron-Rings oder der exakten Stellung der Undulatoren ist. Für die Berechnung der Summenregeln ist diese Normierung allerdings irrelevant, da sie sowohl im Zähler als auch im Nenner auftritt und sich somit wieder herauskürzt (siehe Abschnitt 3.5.4). Abbildung 3.35 zeigt einen schematischen Aufbau der Beamline ID08.

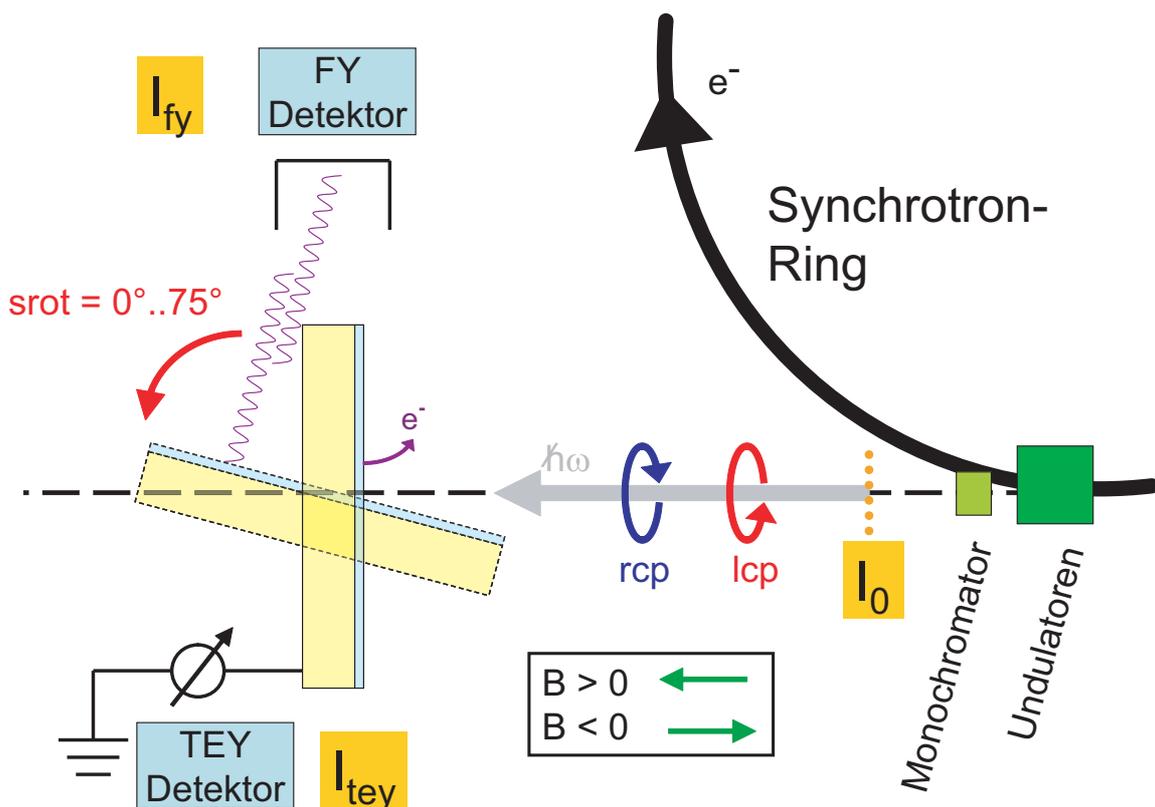


Abb. 3.35: Aufsicht von oben auf den Strahlengang und den Versuchsaufbau an der Beamline ID08 in Grenoble.

3.5.3 Ein–Elektronen–Theorie und Zweistufenmodell

Um den XMCD–Effekt genau zu beschreiben, braucht man komplizierte Computersimulationen. Das Prinzip kann allerdings an einem einfachen Modell veranschaulicht werden. Es besteht aus zwei Stufen: Im ersten Schritt wird ein Elektron aus einer der p –Schalen „emittiert“, im zweiten Schritt wird es in einen freien Platz im *gemeinsamen* d –Band aller Atome des Festkörpers „absorbiert“.

Beide Prozesse sind für Spin \uparrow – und Spin \downarrow –Elektronen unterschiedlich wahrscheinlich und tragen somit zum Zustandekommen des XMCD–Signals bei. Beim zweiten Schritt ist das leicht verständlich: Bei den Übergangsmetallen ab Chrom ist die d –Schale mindestens halb voll, es sind also nur noch für Spin \downarrow –Elektronen freie Plätze vorhanden¹⁰. Dieses einfache ‚Stoner–Modell‘ soll hier ausreichen, für genauere Berechnungen siehe z. B. [105]. Dass die Anregung von Elektronen aus der p – in die d –Schale bereits zu einer Spinpolarisierung führt, ohne dass man eine Spinaufspaltung der d –Schale annimmt, ergibt sich erst aus einer Berechnung der Übergangsmatrixelemente sowie folgender Überlegung: Die $2p$ –Schale wird durch die L – S –Kopplung aufgeteilt in $2p_{1/2}$ (L_2 –Kante, $\vec{L} \parallel \vec{S}$) und $2p_{3/2}$ (L_3 –Kante, $\vec{L} \nparallel \vec{S}$). Die einfallenden Röntgenphotonen wechselwirken nun mit dem Gesamtmoment. In nullter Näherung ist nur die elektrische Dipolwechselwirkung relevant (vgl. [119, S. 217f.]):

$$M_{fi} = \left| \langle f | \widehat{W} | i \rangle \right|^2 \quad \text{mit} \quad \widehat{W} = \frac{e}{m_e} \widehat{A} \cdot \widehat{p} \quad (3.26)$$

$$\text{und} \quad \widehat{A} = A_0 \widehat{e} \left(e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} + e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \right)$$

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \approx \underbrace{1}_{\text{el. Dipol}} + \underbrace{i\vec{k} \cdot \vec{r}}_{\text{el. Quadrupol \& magn. Dipol}} - \underbrace{\frac{1}{2} (\vec{k} \cdot \vec{r})^2}_{\text{el. Oktupol \& magn. Quadrupol}} + \dots \approx 1$$

Dabei ist M_{fi} das Matrixelement für den elektronischen Übergang vom Zustand $|i\rangle$ zum Zustand $|f\rangle$. \widehat{W} ist der Wechselwirkungsoperator, in diesem Fall handelt es sich um elektromagnetische Wechselwirkung $\sim \widehat{A} \cdot \widehat{p}$; \widehat{A} ist das Vektorpotential und \widehat{p} der Impulsoperator. Die elektromagnetische Wechselwirkung kann in ebenen Wellen ausgedrückt werden ($e^{\pm i\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t}$) mit Frequenz ω und Wellenvektor \vec{k} .

¹⁰ Im Allgemeinen gilt diese Argumentation nur für Ferromagneten, da nur dann die magnetischen Momente aller Atome gleich ausgerichtet sind. Und auch dann muss die Magnetisierung parallel zur Strahlachse ausgerichtet sein, damit links- und rechtszirkulare Polarisation am Ort der Spins vorliegt. Wenn allerdings ein genügend starkes äußeres Magnetfeld angelegt wird, werden auch paramagnetische Momente parallel zum Strahl ausgerichtet. Bei Feldern ab 4 T parallel zur Filmebene waren alle unsere Proben bereits gesättigt (siehe SQUID-Messungen, Abb. 5.24).

Die Näherung (3.26) ist gerechtfertigt: Bei der hier betrachteten Röntgenstrahlung beträgt $|\vec{k}| = \frac{E}{\hbar c} \approx \frac{1\text{keV}}{\hbar c} \approx 5\text{ nm}^{-1}$. Die atomare Längenskala liegt zwar im Å-Bereich (0,1 nm), so dass $|\vec{k} \cdot \vec{r}_{\text{atom}}| \approx 0,5$ ist — das wäre also nicht klein genug, um die Entwicklung nach dem konstanten Term abubrechen. Für die Röntgenabsorption sind allerdings deutlich kleinere Längen r relevant: Während optische Übergänge zwischen Valenzschalen stattfinden, also quasi am äußeren Rand des Atoms, wodurch die atomaren Ausmaße ins Spiel kommen, betrachten wir für die Röntgenabsorption Übergänge von Rumpf- zu Valenzzuständen, die im wesentlichen durch die stark lokalisierte Rumpfwellenfunktion charakterisiert werden. Selbst für große Atome wie Uran ist die Bedingung $|\vec{k} \cdot \vec{r}| \ll 1$ noch erfüllt [120, S. 52f.].

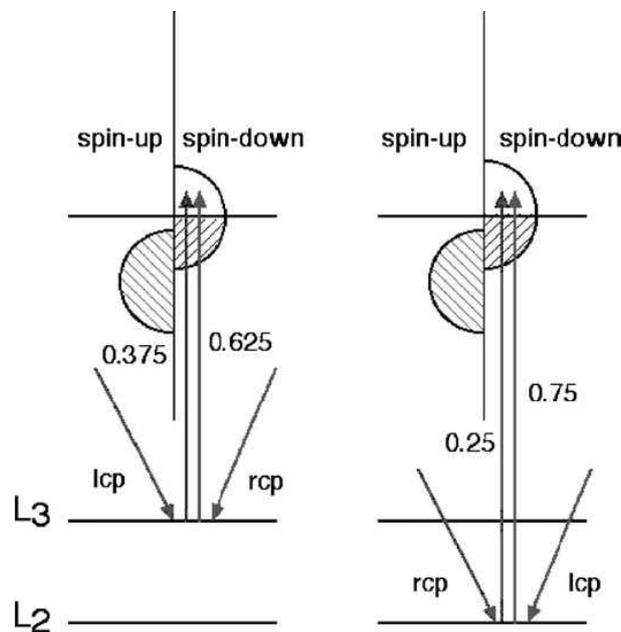


Abb. 3.36: Unterschiedliche Anregungswahrscheinlichkeiten für Spin- \downarrow -Elektronen an der L-Kante im Zweistufenmodell (aus [105]).

Da der elektrische Dipoloperator nicht mit dem Spin wechselwirkt, kann es in nullter Näherung keinen Spin-Flip geben (Auswahlregel $\Delta S = 0$). Die Wechselwirkung läuft über das Bahnmoment $m_L = -\frac{\mu_B}{\hbar} L$ der Elektronen (\vec{L} ist der Bahndrehimpuls). Trotzdem sind die angeregten Elektronen spinpolarisiert. Dies liegt an der Spin-Bahn-Kopplung: Da an der L₃-Kante $\vec{L} \parallel \vec{S}$ und an der L₂-Kante $\vec{L} \perp \vec{S}$ gekoppelt sind, führt die unterschiedliche Wechselwirkungswahrscheinlichkeit für verschiedene \vec{L} im Endeffekt zu einer Spinpolarisation der angeregten Elektronen¹¹:

¹¹ Im Falle der Anregung aus einer s -Schale ($L = 0$) ist dies nicht gegeben. Ein Dichroismus existiert dann nur, falls die p -Schale, in die die Elektronen angehoben werden, spin-aufgespalten ist.

- Linkszirkulare Photonen (Drehimpuls $+\hbar$) regen an der L_3 -Kante bevorzugt (mit einer Wahrscheinlichkeit von $5/8$) Spin \uparrow -Elektronen ($\langle S \rangle = -\frac{1}{2}\hbar$, $m_S = +\mu_B$) an, da die Übergangswahrscheinlichkeit maximal ist wenn \vec{L} und $+\hbar$ parallel stehen.
- An der L_2 -Kante dagegen regt die linkszirkulare Strahlung eher (Wahrscheinlichkeit $3/4$) Spin \downarrow -Elektronen ($\langle S \rangle = +\frac{1}{2}\hbar$, $m_S = -\mu_B$) an.

Die angegebenen Wahrscheinlichkeiten errechnen sich aus den Clebsch-Gordan-Koeffizienten $C(j_i, j_f, j_i + j_f, m_{j_i}, -m_{j_f}, m_{j_i} - m_{j_f})$ [121, S. 263ff. & 298f.] [122].

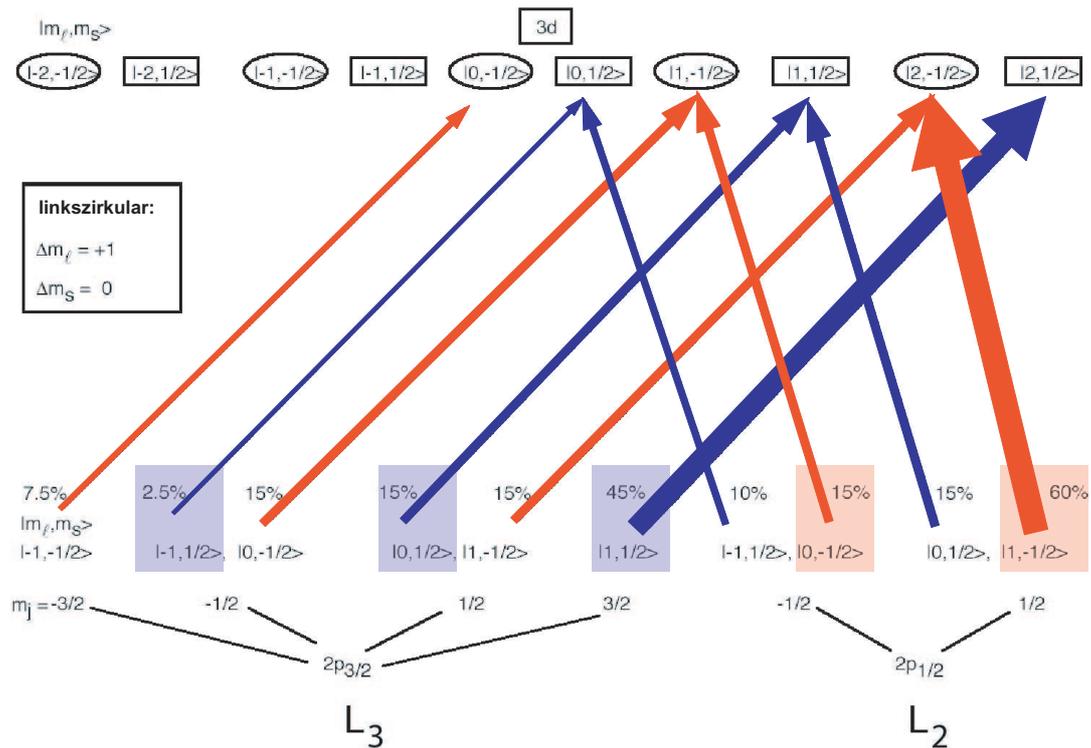


Abb. 3.37: Polarisationsabhängige Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen p - und d -Schale. Rot markiert sind die Übergänge für Spin \downarrow -Elektronen (an der L_2 -Kante der häufigere Fall), blau die Übergänge für Spin \uparrow -Elektronen (an der L_3 -Kante häufiger). Aus [123].

Mit den Wahrscheinlichkeiten aus Abb. 3.37 ist zu erwarten, dass an der L_2 -Kante bevorzugt rechtszirkular polarisierte Strahlung absorbiert wird und an der L_3 -Kante linkszirkular polarisierte. Das XMCD-Signal ($\mu_+ - \mu_-$) sollte also an der L_3 -Kante negativ, an der L_2 -Kante positiv sein (vgl. Abb. 3.38). Der Dichroismus ist proportional zum Unterschied der Spin \uparrow - und Spin \downarrow -Löcher im d -Band, also zum Gesamtspinmoment pro Atom.

3.5.4 Summenregeln

Für die Auswertung der XMCD-Spektren erweisen sich die sog. *Summenregeln* als sehr praktisch. Dabei handelt es sich um Formeln, die die Integrale über die $L_{2,3}$ -Kanten mit den Erwartungswerten des Bahndrehimpuls- und Spin-Operators, $\langle L_P \rangle$ und $\langle S_P \rangle$, verknüpfen¹². Die Herleitungen finden sich bei Thole *et al.* [124], Carra *et al.* [125, 126] und van der Laan [127].

Die Summenregeln für einen Übergang eines kernnahen Elektrons (ursprünglicher Bahndrehimpulsquantenzahl c) zu einem Zustand mit Quantenzahl $\ell = c \pm 1$ lauten wie folgt (dabei ist n_h die Anzahl Löcher in der Schale ℓ)¹³:

$$\frac{\int_{\oplus \& \ominus} (\mu_+ - \mu_-) d\omega}{\int_{\oplus \& \ominus} (\mu_+ + \mu_- + \mu_0)} = \frac{\ell(\ell+1) - c(c+1) + 2}{2\ell(\ell+1)n_h} \langle L_P \rangle \quad (3.27)$$

$$\frac{\int_{\oplus} (\mu_+ - \mu_-) d\omega - \frac{c+1}{c} \int_{\ominus} (\mu_+ - \mu_-) d\omega}{\int_{\oplus \& \ominus} (\mu_+ + \mu_- + \mu_0)} = \frac{\ell(\ell+1) - c(c+1) - 2}{3cn_h} \langle S_P \rangle + \frac{\ell(\ell+1)[\ell(\ell+1) + 2c(c+1) + 4] - c(c-1)^2(c+2)^2}{6c\ell(\ell+1)n_h} \langle T_P \rangle \quad (3.28)$$

μ_{\pm} steht dabei für die Absorptionsspektren für links- (+) bzw. rechtszirkular (-) polarisierte Röntgenstrahlung, \int_{\oplus} bedeutet, es wird über die Kante zugehörig zur Quantenzahl $c + \frac{1}{2}$ integriert, \int_{\ominus} steht dementsprechend für Integration über die Kante $c - \frac{1}{2}$. Genaugenommen wird jeweils von $-\infty$ bis $+\infty$ integriert, aber nur der Anteil der entsprechenden Kante am Signal berücksichtigt. Da dies in der Praxis nicht möglich ist, das Signal für die XMCD-Spektren ($\mu_+ - \mu_-$) aber außerhalb der Kanten ohnehin 0 ist, kann man das Integrieren auf den Bereich um die Kante beschränken, ohne einen großen Fehler zu machen. Problematisch wird diese Näherung dann, wenn die Kanten zu nahe beieinander liegen und die Signale überlappen.

μ_0 ist ein Absorptionsspektrum für linear polarisierte Strahlung. Wenn dies nicht gemessen wurde, kann es näherungsweise durch $\frac{\mu_+ + \mu_-}{2}$ ersetzt werden [128].

¹² Üblicherweise heißen die Operatoren L_z und S_z . Da aber in unserem Fall die z -Achse des Koordinatensystems sich mit der Probe mitdreht, die Magnetisierungs- und Polarisationsrichtung also nicht immer entlang z liegt (siehe Abb. 3.32), ist hier die Projektion der Operatoren auf \hat{P} entscheidend, nicht auf z .

¹³ Da es sich in unserem Fall um ein Band im Festkörper handelt, ist $n_h = 3$, wie bei atomarem Co, nur als Näherung zu verstehen.

Fehlerquelle XAS–Integration

Bei der Integration des XAS–Signals im Nenner der beiden Summenregeln muss ein stufenförmiger Hintergrund berücksichtigt werden, wie er in Abb. 3.38 b) und d) dargestellt ist. Während die Absorption an beiden L–Kanten resonante Maxima erreicht, wenn die einfallenden Röntgenquanten genau die passende Differenzenergie zwischen p – und d –Niveau haben, können für etwas höhere Energien die entsprechenden p –Elektronen ins Kontinuum angeregt werden. Da die Wahrscheinlichkeit dafür deutlich geringer ist, sinkt der Absorptionskoeffizient nach der Kante wieder; allerdings nicht auf den Ursprungswert vor der Kante zurück, sondern auf einen höheren Wert. Nach jeder Kante existiert eine zusätzliche Anregungs– und somit Absorptionsmöglichkeit, und dementsprechend höher liegt das Absorptions–Hintergrundsignal.

Da in der $p_{3/2}$ –Schale 4 Elektronen sitzen und in der $p_{1/2}$ –Schale nur 2, ist die Absorptionsrate für die L_3 –Kante etwa doppelt so hoch wie für die L_2 –Kante. Das Verhältnis der Stufenhöhen beträgt also etwa 2:1.

In die Summenregeln sollen nur die p – d –Übergänge eingehen. Die Kontinuumsbeiträge müssen also eliminiert werden, indem man nicht das Roh–XAS–Signal integriert, sondern vorher eine geeignete Zweistufenfunktion subtrahiert. Wenn man dies sorgfältig machen möchte, verwendet man zur Abrundung der Stufen beispielsweise Voigt–Funktionen [128]; allerdings ist der Fehler nicht besonders groß, wenn man die Stufen scharfkantig lässt [102], solange die Stufen exakt an den Positionen der Absorptionskantenmaxima sitzen. Dennoch stellen diese zusätzlich nötigen Korrekturen am XAS–Signal, das zudem deutlich größer ist als das XMCD–Differenzsignal, eine der größten Fehlerquellen für die Bestimmung von $\langle L_P \rangle$ und $\langle S_P \rangle$ dar. Die Größe $\frac{\langle L_P \rangle}{\langle S_P \rangle}$ ist weniger fehlerbehaftet, da sich sowohl das XAS–Signal als auch die Anzahl der Löcher n_h herauskürzt.

Die Gültigkeit der Summenregeln wurde inzwischen mehrfach an verschiedenen theoretischen Modellen und durch Vergleichsmessungen an Fe und Co überprüft. Die Fehler bei der Bestimmung der magnetischen Momente betrug etwa 3% für das Verhältnis $\frac{\langle L_P \rangle}{\langle S_P \rangle}$ bzw. 7% für Bahn- und Spinnmoment getrennt [128] [101, S. 16f.].

Das magnetische Dipolmoment

In der Summenregel für das Spinnmoment (3.33) tritt ein zusätzlicher Term auf, der den Erwartungswert der Projektion des magnetischen Dipoloperators \vec{T} auf die Strahlrichtung enthält. Dieser Operator misst das Quadrupolmoment der Spindichte-Verteilung und damit die Asphärizität der Spindichte [129, S. 54ff.], hervorgerufen durch Spin-Bahn-Kopplung oder das Kristallfeld [101, S. 14]. Er ist wie folgt definiert:

$$\vec{T} = \vec{S} - 3\hat{r}(\hat{r} \cdot \vec{S}) \quad (3.29)$$

In vielen Fällen kann er vernachlässigt werden; insbesondere in Pulverproben und bei kubischer Symmetrie ist $\langle T_P \rangle = 0$ [101, 105, 129, 130]. Im hexagonalen Gitter von ZnO ist T_P allerdings nicht zu vernachlässigen; Abschnitt 3.5.5 erläutert daher eine Möglichkeit, ihn aus gewonnenen Messdaten zu berechnen.

Bahn- und Spinnmoment

Mit Hilfe der nach (3.32) und (3.33) berechneten Erwartungswerte der Drehimpulsoperatoren können Bahn- und Spinnmoment wie folgt angegeben werden (die 2 kommt vom Landéschen g-Faktor):

$$m_L = -\frac{\mu_B}{\hbar} \langle L_P \rangle \quad (3.30)$$

$$m_S = -\frac{2\mu_B}{\hbar} \langle S_P \rangle \quad (3.31)$$

Summenregeln für die L-Kanten

Nun aber zu unserem konkreten Fall: Für die Anregung $2p \rightarrow 3d$ ist $c = 1$ und $\ell = 2$. Außerdem ersetzen wir μ_0 wie oben beschrieben durch $\frac{\mu_+ + \mu_-}{2}$, so dass im Nenner ein Faktor $\frac{3}{2}$ ausgeklammert werden kann. Dann vereinfachen sich die Summenregeln zu:

$$\frac{\int_{L_3+L_2} (\mu_+ - \mu_-) d\omega}{\frac{3}{2} \int_{L_3+L_2} (\mu_+ + \mu_-)} = \frac{1}{2n_h} \langle L_P \rangle \quad (3.32)$$

$$\frac{\int_{L_3} (\mu_+ - \mu_-) d\omega - 2 \int_{L_2} (\mu_+ - \mu_-) d\omega}{\frac{3}{2} \int_{L_3+L_2} (\mu_+ + \mu_-)} = \frac{2}{3n_h} \langle S_P \rangle + \frac{7}{3n_h} \langle T_P \rangle \quad (3.33)$$

Mit den folgenden Abkürzungen, die in Abb. 3.38 anschaulich dargestellt werden,

$$A_3 \equiv \int_{L_3} (\mu_+ - \mu_-) d\omega \equiv p \quad (3.34)$$

$$A_2 \equiv \int_{L_2} (\mu_+ - \mu_-) d\omega \equiv q - p \quad (3.35)$$

$$N \equiv \int_{L_3+L_2} (\mu_+ + \mu_-) d\omega \equiv r \quad (3.36)$$

lassen sich die Summenregeln noch kürzer und übersichtlicher schreiben:

$$\langle L_P \rangle = \frac{4}{3} \frac{A_3 + A_2}{N} n_h = \frac{4q}{3r} n_h \quad (3.37)$$

$$\langle S_P \rangle + \frac{7}{2} \langle T_P \rangle = \langle S_P^{\text{eff}} \rangle = \frac{A_3 - 2A_2}{N} n_h = \frac{3p - 2q}{r} n_h \quad (3.38)$$

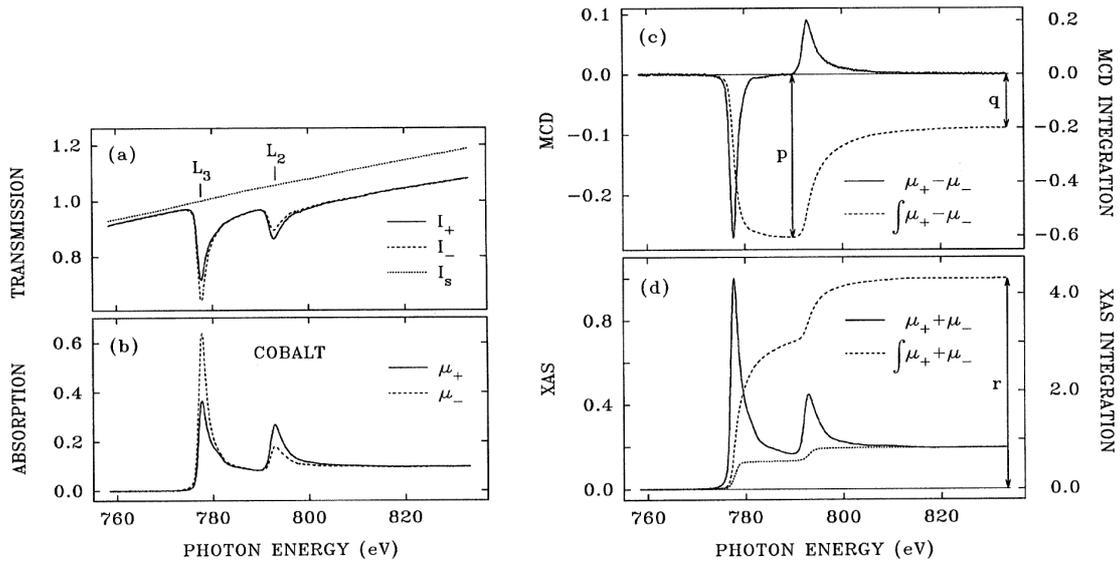


Abb. 3.38: Integrale über die L_{2,3}-Kanten in XMCD und XAS (aus [128]). (a) Transmissionsspektrum von Co für rechts- und linkszirkular polarisierte Strahlung. I_S ist das Transmissionssignal des Substrats ohne Co. (b) Absorptionsspektrum (aus (a) berechnet). (c) Differenz der Absorptionsspektren (XMCD). (d) Summe der Absorptionsspektren (XAS) und Stufenfunktion für den nichtresonanten Untergrund. Gestrichelt sind die Integrale über das XMCD- und XAS-Signal eingezeichnet, zusammen mit den Positionen, an denen p , q und r für die Summenregeln abgelesen werden können.

In Abb. 3.38 sind alle Schritte am Beispiel der Co-Kanten noch einmal zusammengefasst: (a) zeigt, wie die Intensität der transmittierten Strahlung aussehen würde. Im auf die einfallende Intensität I_0 normierten Absorptionsspektrum (b) ist der Unterschied zwischen links- und rechtszirkular polarisierter Strahlung deutlich zu sehen, insbesondere dass sich die Absorptionswahrscheinlichkeit für μ_+ an den beiden Kanten genau umgekehrt wie die für μ_- verhält. Das XMCD-Signal in (c) ist die Differenz der beiden Spektren aus (b). Die Integration über die Kanten ist gestrichelt eingezeichnet, und man sieht wo die Werte p und q abgelesen werden. (d) schließlich zeigt das XAS-Summensignal sowie eine gefittete Stufenfunktion und (gestrichelt) die integrierte Fläche zwischen Signal und Untergrund. Der konstante Endwert des Integrals hinter den beiden Kanten ist der Wert r im Nenner der Summenregeln.

Bereits ohne die Spektren weiter auszuwerten kann man aus Abbildung 3.38 Informationen über die relative Stellung der Drehimpulse ziehen: Haben p und q das gleiche Vorzeichen, so stehen \vec{L} und \vec{S} parallel. Wechselt das Integral das Vorzeichen, so gilt $\vec{L} \uparrow \vec{S}$ [107, S. 2114].

3.5.5 Anisotropie und Berechnung des Dipolterms T

Das auf die Strahlrichtung \hat{P} projizierte gemessene¹⁴ effektive Spinmoment beinhaltet noch den Dipolterm \vec{T} :

$$S_P^{\text{eff}} = \hat{P} \cdot \left(\vec{S} + \frac{7}{2} \vec{T} \right) \quad \text{mit} \quad \hat{P} = \hat{S} = \begin{pmatrix} \sin(\text{srot}) \cos \varphi \\ \sin(\text{srot}) \sin \varphi \\ \cos(\text{srot}) \end{pmatrix} \quad (3.39)$$

Da unser Kristall ausreichend Symmetrie besitzt (mindestens C_{2v} , also axialsymmetrisch, in unserem Fall um die c -Achse [131–133]), lässt sich \vec{T} schreiben als das Produkt einer Diagonalmatrix \vec{U} mit dem Einheitsvektor in Feldrichtung \hat{S} . Die Komponenten von \vec{U} bestehen aus den Quadrupolmomenten $Q_{ij} = -(3\hat{r}_i\hat{r}_j + \delta_{ij})$ ($i, j \in \{x, y, z\}$) für Spin \uparrow und Spin \downarrow [134]:

$$\vec{U} = \frac{7}{4} \left(\vec{Q} \downarrow - \vec{Q} \uparrow \right) \quad (3.40)$$

T_P lässt sich dann schreiben als

$$\begin{aligned} \hat{P} \cdot \vec{T} = \hat{P} \cdot \vec{U} \hat{S} &= \begin{pmatrix} \sin(\text{srot}) \cos \varphi \\ \sin(\text{srot}) \sin \varphi \\ \cos(\text{srot}) \end{pmatrix}^T \cdot \begin{pmatrix} Q_{xx} & & \\ & Q_{yy} & \\ & & Q_{zz} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \sin(\text{srot}) \cos \varphi \\ \sin(\text{srot}) \sin \varphi \\ \cos(\text{srot}) \end{pmatrix} \quad (3.41) \\ &= Q_{xx} \sin^2(\text{srot}) \cos^2 \varphi + Q_{yy} \sin^2(\text{srot}) \sin^2 \varphi + Q_{zz} \cos^2(\text{srot}) \end{aligned}$$

¹⁴ aus den Summenregeln berechnete

Innerhalb der hexagonalen x - y -Ebene des Kristalls existiert keine Vorzugsrichtung für ein Dipolmoment (jedes Atom hat 3 nächste Nachbarn; jegliche magnetische Ordnung innerhalb der Ebene führt zu Frustration) [38, S. 117f.], d. h. alle Richtungen in der Ebene (alle Winkel φ) sind äquivalent; man kann anstelle der x - und y -Komponenten von \vec{T} bzw. \vec{U} einen über die Ebene gemittelten Wert verwenden, $Q_{xx} = Q_{yy} \equiv T_{\parallel}$ [133] [101, S. 106].

Da außerdem die Spur von \vec{U} Null sein muss (folgt aus der Definition des Quadrupolmoments [129, S. 55]), bleibt nur noch ein zu bestimmender Parameter übrig:

$$\text{tr}(\vec{U}) = 0 \quad \Rightarrow \quad Q_{zz} = -2Q_{\parallel} \quad \text{bzw.} \quad T_{\perp} = -2T_{\parallel} \quad (3.42)$$

Somit reduziert sich die Formel für S_P^{eff} auf ein Gleichungssystem mit nur noch zwei Unbekannten S und T_{\parallel} . Wenn man also S_P^{eff} bei zwei verschiedenen Winkeln¹⁵ misst, kann man das Gleichungssystem lösen und S und T_{\parallel} bzw. T_{\perp} berechnen [135].

$$\begin{aligned} S_P^{\text{eff}} &= S + \frac{7}{2} (T_{\parallel} \sin^2(\text{srot}) + T_{\perp} \cos^2(\text{srot})) \\ &= S + \frac{7}{2} T_{\parallel} (\sin^2(\text{srot}) - 2 \cos^2(\text{srot})) \\ &= S + \frac{7}{2} T_{\parallel} (1 - 3 \cos^2(\text{srot})) \end{aligned} \quad (3.43)$$

Da für die meisten Proben ganze Winkelserien ($\text{srot} = 0^\circ, 15^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 75^\circ$) gemessen wurden, ist das Gleichungssystem sogar überbestimmt, und es kann mit der Methode der kleinsten Quadrate näherungsweise gelöst werden, so dass der Fehler minimal wird [136]. Dies erledigt beispielsweise unter Maple die Funktion `LeastSquares()` aus dem `LinearAlgebra`-Paket.

Sind genau zwei Messungen bei unterschiedlichen Winkeln $\text{srot} = \alpha, \beta$ vorhanden, so ist die Lösung des Gleichungssystems:

$$T_{\parallel} = \frac{2 S_P^{\text{eff}}(\alpha) - S_P^{\text{eff}}(\beta)}{21 \cos^2 \beta - \cos^2 \alpha} \quad (3.44)$$

$$S = \frac{S_P^{\text{eff}}(\beta)[1 - 3 \cos^2 \alpha] - S_P^{\text{eff}}(\alpha)[1 - 3 \cos^2 \beta]}{3(\cos^2 \beta - \cos^2 \alpha)} \quad (3.45)$$

Eine wichtige Annahme, die in die eben vorgestellte Berechnung von T_P einfließt, ist, dass das angelegte Magnetfeld stark genug ist, um die magnetischen Momente der Probe parallel zum Röntgenstrahl auszurichten. Im Abschnitt 5.2 werden $M(H)$ -Kurven mit H parallel und senkrecht zur Filmoberfläche verglichen (siehe Abb. 5.30). Sie zeigen bei 4 T keinen nennenswerten Unterschied, es kann also davon ausgegangen werden, dass die magnetischen Momente in der Probe jeweils gleich stark ausgelenkt sind.

¹⁵ alternativ reicht sogar ein einziger: der „magische“ Winkel von $54,7^\circ$, bei dem die Klammer $(1 - 3 \cos^2(\text{srot}))$ gerade Null ergibt [131] [101, S. 107].

4 Probenherstellung

Im Verlauf dieser Arbeit wurden dünne $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ -Filme hergestellt und untersucht. Der Schwerpunkt lag auf Proben mit einem Co-Gehalt von $x = 5\%$ ($\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$).

Die Proben wurden mit der in Abschnitt 3.1 beschriebenen gepulsten Laser-Depositionsanlage (PLD) hergestellt. Es wurden Targets aus polykristallinem ZnO (gelblich-weiß) und ZnO mit einer Beimischung von 3% bzw. 5% Co (beide grün) verwendet (siehe Abb. 3.3 auf Seite 19).

Als Substrate dienten mehrere Chargen einseitig polierter c -Achsen-orientierter ZnO-Einkristall-Substrate, beidseitig polierte Saphir-Einkristall-Substrate (Al_2O_3) sowie gespaltene ScAlMgO_4 -Einkristall-Substrate der Firma Crystec GmbH [86] mit einer Fläche von $5 \times 5 \text{ mm}^2$ und einer Dicke von 1 mm (ZnO , Al_2O_3) bzw. 1,0–1,4 mm (ScAlMgO_4). Abbildung 4.1 zeigt die drei Substrate im Vergleich; ihre Eigenschaften werden im folgenden Abschnitt 4.1 verglichen.

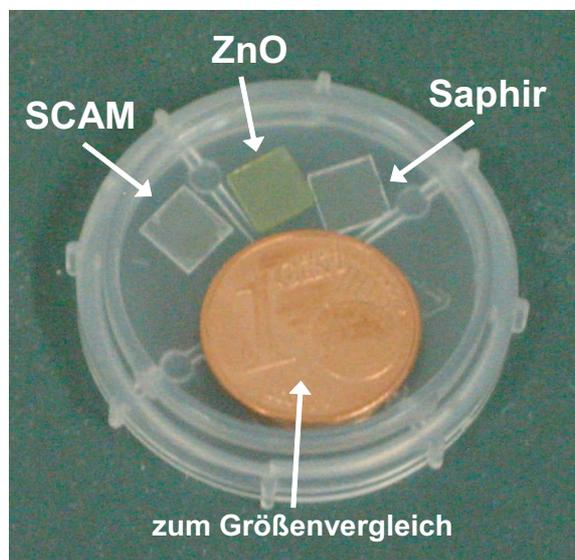


Abb. 4.1: Die verwendeten Substrate

Vor dem Einschleusen in das UHV der PLD-Anlage wurden die Substrate mit Aceton p. a. (pro analysi, d. h. höchster Reinheitsgrad) und Isopropanol p.ä. im Ultraschallbad gereinigt.

Die meisten Proben wurden in einer Argon–Atmosphäre bei einem Prozessdruck von $1,6 \cdot 10^{-3}$ mbar gewachsen. Da aber im Laufe dieser Arbeit der UV–Laser der PLD–Anlage ausgetauscht wurde und in der Folge die Linsenoptik neu justiert werden musste und sich dadurch der Abstand zwischen Target und Probe verringert hat¹, wurde für spätere Proben der Druck in der Kammer empirisch auf $3,9 \cdot 10^{-3}$ mbar erhöht, um eine vergleichbare Streurrate der Targetatome an den Gasmolekülen zu erreichen.

Pulsfrequenz und Energiedichte des UV–Lasers wurden nicht verändert und lagen für alle Filme bei $f = 2$ Hz bzw. $\frac{E}{A} = 2 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$ (Laserenergie: $E = 450$ mJ). Es wurden Filme mit zwei verschiedenen Dicken hergestellt, „dünne“ Filme mit 3000 Laserpulsen bzw. „dicke“ Filme mit 10000 Pulsen. Wie später gezeigt wird, entspricht dies Filmdicken von etwa 100 nm bzw. 350 nm. Die Laserpulse wurden meist in Paketen zu jeweils 500 Pulsen abgegeben mit Pausen von ca. 30 Sekunden dazwischen, um den Filmen immer wieder etwas Gelegenheit zu geben, sich an der Oberfläche zu ordnen.

Als letzter Parameter wurde die Substrattemperatur T_G variiert. Die cobaltdotierten Filme wurden bei vier verschiedenen Temperaturen, 300°C, 400°C, 500°C und 600°C gewachsen.

In Tabelle 4.1 sind die verschiedenen Wachstumsparameter noch einmal zusammenfassend aufgeführt.

Parameter	Werte
Hintergrund–Atmosphäre	Argon (Ar), Sauerstoff (O ₂), Ar + 1 % O ₂
Prozessdruck	$1,6 \cdot 10^{-3}$ mbar – 0,2 mbar
Laser–Energiedichte	$2 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$
Laser–Pulsfrequenz	2 Hz
Pulszahl	500 – 10000
Substrat	ZnO, Saphir (Al ₂ O ₃), ScAlMgO ₄
Co–Gehalt	0 %, 3 %, 5 %
Wachstumstemperatur	300°C, 400°C, 500°C, 600°C (Zn _{1-x} Co _x O) 700°C, 800°C (ZnO)

Tab. 4.1: Prozessparameter für das Filmwachstum

¹ Das Targetkarussell musste auf eine höhere Position gefahren werden, um den Laserfleck scharf abbilden zu können. Zwar ließe sich der Probenhalter ebenfalls in der Höhe verstellen, allerdings träfe dann der RHEED–Elektronenstrahl nicht mehr auf die Probe. Für die Zukunft ist ein anderer Aufbau der Strahloptik von UV–Laser und RHEED geplant, um unabhängig vom Probe–Target–Abstand ein RHEED–Bild zu bekommen.

4.1 Substrate

Hier werden nur kurz die Struktur und Eigenschaften der verwendeten Substrate vorgestellt. In Abschnitt 5.1 wird detailliert auf das unterschiedliche Filmwachstum auf den verschiedenen Substraten eingegangen.

4.1.1 Zinkoxid

In Abschnitt 2.1 wurden bereits einige Eigenschaften von ZnO (Halbleiter, Bandlücke, etc.) angesprochen. Hier geht es nun um die für Filmwachstum und Röntgendiffraktometrie wichtigen Kristallparameter.

Die nebenstehende Abbildung 4.2 zeigt noch einmal die Wurtzit-Struktur von kristallinem ZnO. Die Einheitszelle besteht aber genau genommen nur aus einem Drittel des gezeigten Sechsecks. Die beiden Gitterkonstanten $a = 3,25 \text{ \AA}$ und $c = 5,21 \text{ \AA}$ [138] sind eingezeichnet². Der kürzeste Abstand zwischen zwei Atomen der gleichen Sorte beträgt nicht etwa $a = 3,25 \text{ \AA}$ innerhalb einer hexagonalen Ebene, sondern $\sqrt{\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}} = 3,21 \text{ \AA}$, zwischen zwei parallelen Ebenen. Jedes Zn-Atom ist tetraedrisch von vier O-Atomen umgeben und umgekehrt. Der Bindungsabstand zwischen Zn und O beträgt $\frac{c}{4} + \frac{a^2}{3c} = 1,98 \text{ \AA}$ (siehe Abb. 4.3). Bei den verwendeten ZnO-Substraten liegt die hexagonale Atomebene parallel zur Probenoberfläche. Da es sich allerdings um eine polierte Oberfläche handelt, kann ein leichter Fehlschliff vorliegen (vgl. Abb. 4.4(b)).

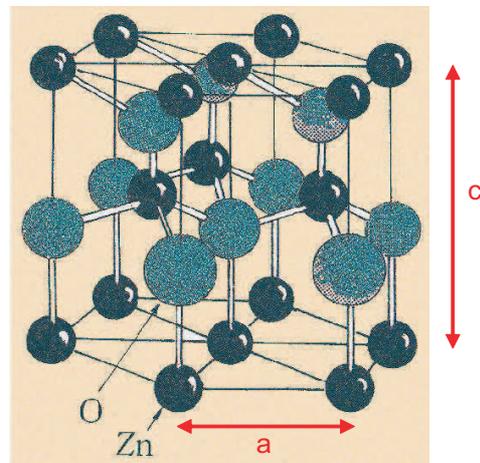


Abb. 4.2: ZnO-Kristallgitter [137]

Die Gitterkonstanten von $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ unterscheiden sich kaum von denen von ZnO [6], so dass ein quasi-homoepitaktisches Wachstum auf ZnO-Substraten vorliegt³. Wie die Röntgenuntersuchungen zeigen (Abschnitt 5.1), ist dies erst ab einer gewissen Wachstumstemperatur der Fall.

Ein Nachteil bei homoepitaktischem Wachstum ist, dass sich die Brechungsindizes von Substrat und Film zu wenig unterscheiden, um durch Reflektometriemessungen (vgl. Abschnitt 3.3.2) die Schichtdicke bestimmen zu können. Da bei ZnO-

² Hier und im Folgenden werden immer die Gitterkonstanten bei Raumtemperatur angegeben.

³ Als Epitaxie wird ein geordnetes Kristallwachstum bezeichnet (aus dem Griechischen; *Epi* heißt „gleich“ und *Taxis* „in militärisch geordneter Weise“). Die von einem einkristallinen Substrat vorgegebene atomare Ordnung wird auf eine wachsende Schicht übertragen. Abhängig davon, ob Substrat und Schicht aus gleichem oder unterschiedlichem Material bestehen, werden die Bezeichnungen Homo- bzw. Heteroepitaxie verwendet [139].

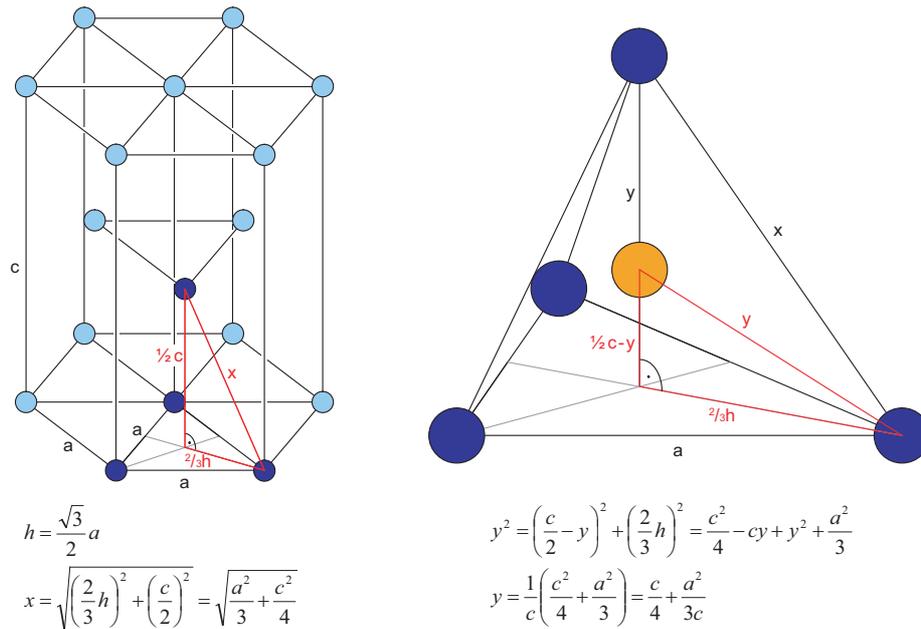


Abb. 4.3: Berechnung der atomaren Abstände in ZnO. Links: kürzester Abstand zwischen zwei Zn-Atomen. Rechts: Abstand zwischen Zn und O.

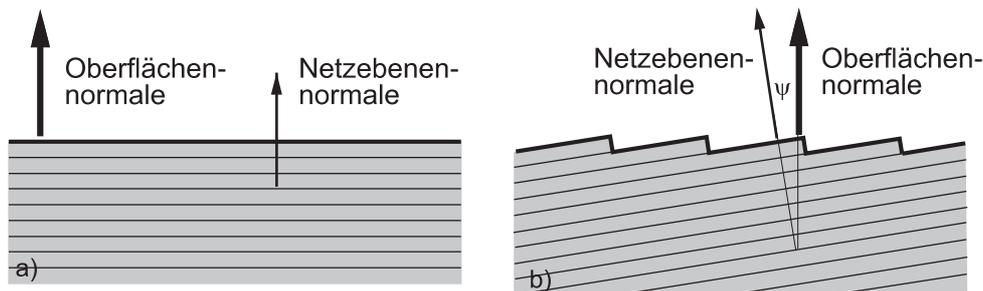


Abb. 4.4: a) Idealer Kristall. b) Kristall mit Fehlschliff [89, S. 1]

Wachstum auch nur höchst selten RHEED-Oszillationen zu beobachten sind (vgl. Abschnitt 3.2), ist die Anzahl der abgegebenen Laserpulse das einzige Maß; aus dieser Zahl lässt sich die Schichtdicke abschätzen, wenn die übrigen Prozessparameter (v. a. Druck) gleich sind (Rechnung (3.3)).

Die Firma Crystec arbeitet noch am Herstellungsprozess ihrer ZnO-Substrate, daher unterscheiden sich Substrate aus verschiedenen Bestellchargen teilweise erheblich. Unterschiedliche Farbtöne beispielsweise deuten auf kleinste Verunreinigung durch Fremdatome bzw. auf eine unterschiedliche Defektdichte hin [140]. Reines ZnO ist eigentlich farblos, unsere Substrate hatten alle eine gelbliche Färbung.

Die Chargen wurden der Reihe nach mit Buchstaben bezeichnet. In dieser Arbeit wurden Substrate der Chargen F und G sowie neu polierte Substrate der Charge B verwendet. Chargen F und G waren leitfähig, Charge B isolierend (siehe Tabelle 4.4). Dafür wiesen die B-Substrate eine höhere Magnetisierung auf (siehe Abb. 5.19).

4.1.2 Saphir

Neben den ZnO-Substraten wurden zunehmend auch Saphir-Substrate eingesetzt. Meist wurden dann zum Filmwachstum auf einen Probenträger ein ZnO- und ein Al₂O₃-Substrat nebeneinander aufgeklebt, so dass die beiden Filme bei exakt gleichen Bedingungen gewachsen wurden und sich nur im Substrat unterscheiden. Der Vergleich der beiden Proben kann also zeigen, welchen Einfluss Gitterverspannungen auf die magnetischen und elektrischen Eigenschaften der Zn_{1-x}Co_xO-Filme haben.

Ein weiterer Vorteil ist, dass die Saphir-Probe ein deutliches Reflektometrie-Signal liefert und somit die Schichtdicke *beider* Proben bestimmt werden kann (unter der Annahme, dass das Schichtwachstum auf ZnO und auf Al₂O₃ bei gleichem Materialfluss näherungsweise gleich schnell abläuft).

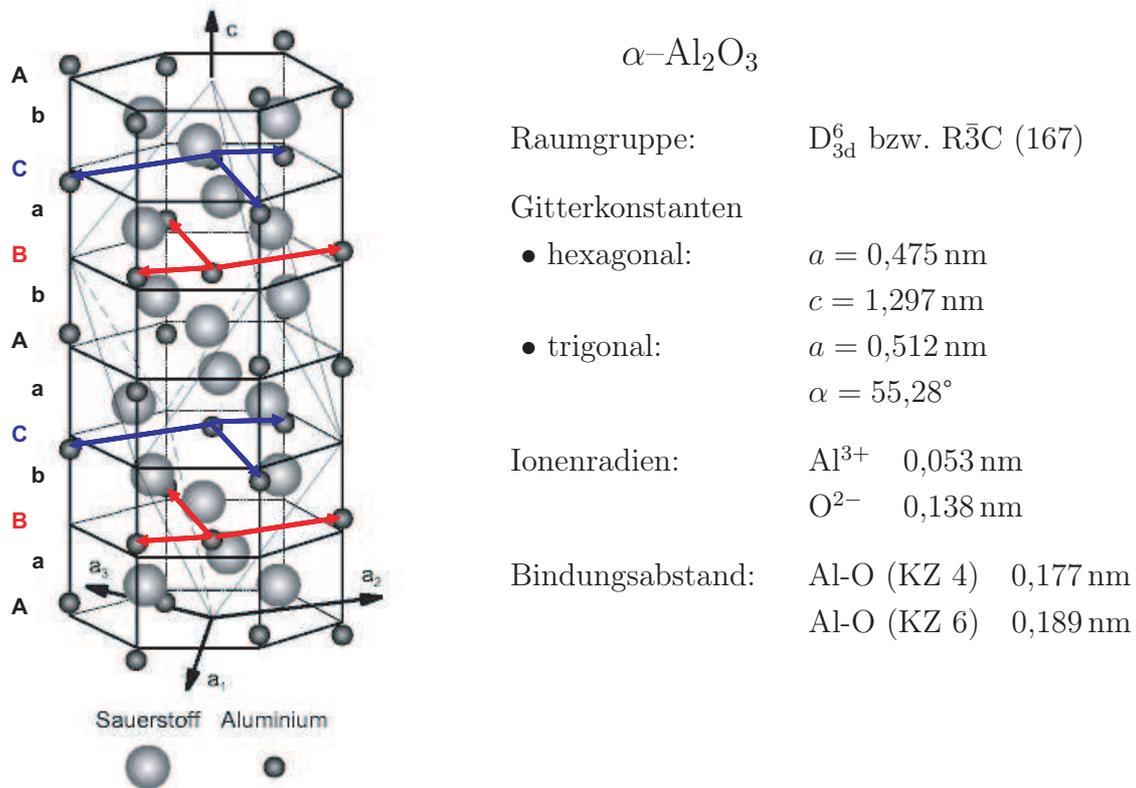


Abb. 4.5: Hexagonal-rhomboedrische Gitterstruktur von Al₂O₃. Ebenfalls eingezeichnet ist der Umriss der trigonalen Einheitszelle [84].

Abbildung 4.5 zeigt die Kristallstruktur von Al₂O₃. Die Einheitszelle besteht aus 30 Atomen (12 Al, 18 O) und ist in das hexagonale Prisma eingezeichnet. Wenn man die Abfolge der Al- und O-Schichten im Kristall betrachtet, sieht man, warum die Einheitszelle so groß ist: Während die O-Schichten in einer abab-Reihenfolge angeordnet sind, folgen die Al-Schichten einem ABCABC-Muster. Erst nach 6 Dop-

pellagen wiederholt sich die ganze Struktur wieder (AaBbCaAbBaCb). Besonders hervorzuheben ist auch die Symmetrie um die c -Achse: Im Gegensatz zur üblichen hexagonalen 6zähligen Symmetrie weist sie lediglich eine 3zählige Symmetrie auf, da in den Al-Schichten B und C nur drei der sechs äußeren Hexagon-Plätze mit Atomen besetzt sind. In Schicht A fehlt dafür das Atom in der Mitte.

Die verwendeten Saphir-Substrate von Crystec waren ebenfalls in c -Achsen-Richtung (0001) orientiert mit einem Fehlschliff von maximal $0,25^\circ$. Die hexagonalen Gitterkonstanten betragen $a = 4,76 \text{ \AA}$ und $c = 13,00 \text{ \AA}$ [141]. Es erscheint zunächst verwunderlich, dass bei einer derart großen Diskrepanz zu $a_{\text{ZnO}} = 3,25 \text{ \AA}$ ($\frac{\Delta a}{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = 31,6\%$) Zinkoxid überhaupt auf Saphir-Substraten aufwächst. Doch für das Wachstum von ZnO ist nicht der Abstand der Al-Atome relevant, sondern der der Sauerstoff-Atome. Wie Abbildung 4.6 zeigt, bilden diese ein um 90° gedrehtes hexagonales Gitter, dessen Gitterkonstante näher an der von ZnO liegt. Dennoch beträgt die Fehlanpassung immer noch 18% [142]. Dies ist in Abb. 4.7 für einen größeren Bereich dargestellt. Man sieht, dass die Gitter in der Mitte noch sehr gut aufeinanderpassen, in etwas größerer Entfernung nach oben und unten aber summiert sich der Fehler auf und die Atome sitzen nicht mehr übereinander. Es ist demnach nicht zu erwarten, dass auf der gesamten Substratoberfläche eine verspannte Lage von ZnO aufwächst, sondern eher dass sich an vielen Stellen separate Kristallite bilden, die nicht so weit ausgedehnt sind wie in Abb. 4.7 und jeweils mit der ZnO-Gitterkonstante weiter wachsen.

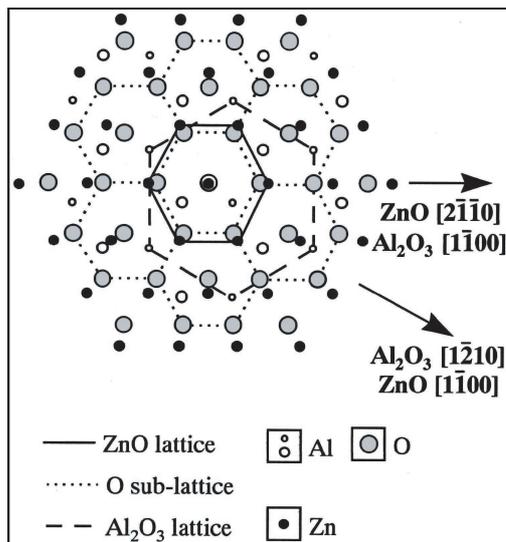


Abb. 4.6: Um 90° verdrehte Orientierung der ZnO-Hexagons auf (0001)-Saphir [142]

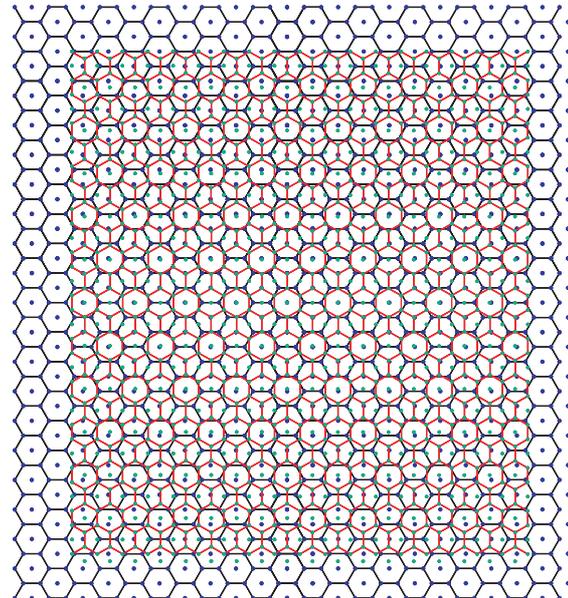


Abb. 4.7: Überlagerung zweier hexagonaler Gitter mit 18% Fehlanpassung, 90° gegeneinander verdreht.

4.1.3 ScAlMgO₄

Gegen Ende dieser Arbeit waren erstmals ScAlMgO₄-Substrate von der Firma Crystec lieferbar. Sie haben gegenüber Al₂O₃ den Vorteil, dass ihre in-plane-Gitterkonstante $a = 3,246 \text{ \AA}$ sehr nahe an der von ZnO liegt, so dass die Fehlanpassung lediglich 0,09% beträgt [85]. Die c -Gitterkonstante beträgt $25,195 \text{ \AA}$, dieser große Wert kommt zustande durch die in Abbildung 4.8 skizzierte mehrschichtige Kristallstruktur: ScAlMgO₄ ist ein natürliches Übergitter aus abwechselnden Schichten von einem (Mg,Al)O_x-Wurtzit-Gitter in (0001)-Richtung und einer Steinsalz-Struktur aus (11 $\bar{2}$ 1) ScO_y. Aufgrund dieses Aufbaus lässt es sich entlang der a_1 - a_2 -Gitterebenen leicht spalten. Dies ist sowohl ein Vor- als auch ein Nachteil: Die ScAlMgO₄-Substrate werden nicht poliert, sondern an eben diesen Ebenen gespalten. Sie weisen somit im Gegensatz zu den beiden anderen Substraten keinen Fehlschliff auf, dafür aber eine Terrassenstruktur, da meist nicht die gesamte Substratfläche von $5 \times 5 \text{ mm}^2$ an derselben Kristallebene absplattet. In der Abbildung 4.8 ist auch dargestellt, wie der Zn_{1-x}Co_xO-Film epitaktisch auf dem ScAlMgO₄-Substrat aufwachsen kann.

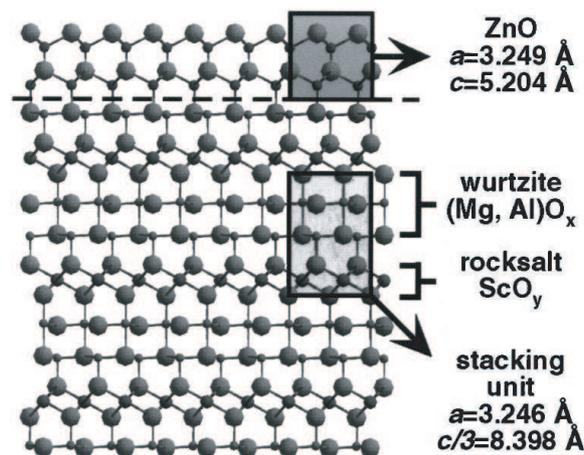


Abb. 4.8: Kristallstruktur von ScAlMgO₄ (aus [85])

ScAlMgO₄ ist, wie Saphir, ein guter Isolator ($\rho > 0,1 \text{ G}\Omega\text{cm}$)⁴. Schichtdickenbestimmung mittels Röntgen-Reflektometrie ist möglich. Bei θ - 2θ -Scans sind meist mehrere Peaks zu beobachten, die von den unterschiedlichen Terrassenniveaus des Substrats stammen.

Es wurden zwei Chargen von ScAlMgO₄ verwendet. Charge A hatte eine Dicke von 0,5–0,8 mm, Charge B war 1,0–1,4 mm dick. Die Unsicherheit in der Dicke rührt

⁴ Das für die Spannungsmessung verwendete Multimeter hat einen Eingangswiderstand von $10 \text{ G}\Omega$, daher lassen sich keine größeren Widerstände messen. Unter Annahme von $A = 1 \text{ mm} \times 0,5 \text{ mm}$ (Substratdicke, Breite des Strompfads) und $d = 5 \text{ mm}$ (Substratlänge) ergibt sich ein spezifischer Widerstand von $\rho > R \cdot \frac{A}{d} = 0,1 \text{ G}\Omega\text{cm}$

von der Herstellungsmethode (Abspalten anstatt Sägen und Polieren) her. Aufgrund der leichten Spaltbarkeit muss bei der Handhabung der ScAlMgO₄-Proben, besonders z. B. beim Abschleifen des Leitsilbers nach dem Filmwachstum, sehr vorsichtig vorgegangen werden.

4.1.4 Vergleich

Tabelle 4.2 zeigt die Eigenschaften sowie Vor- und Nachteile der verwendeten Substrate im Vergleich.

	ZnO	Al ₂ O ₃	ScAlMgO ₄
Abmessungen	5 × 5 × 1 mm ³		5 × 5 × ~ 1 mm ³
Oberfläche	poliert	beidseitig poliert	gespalten
Orientierung	(0001)		
Gitterkonstante <i>a</i>	3,25 Å	4,76 Å	3,246 Å
Gitterkonstante <i>c</i>	5,21 Å	13,00 Å	25,195 Å
Fehlanpassung $\frac{\Delta a}{a}$	≈ 0 %	18 %	0,09 %
Wachstum	homoepitaktisch	epitaktisch, 90° gedreht	epitaktisch (Terrassen)
el. Widerstand ρ	B ^a : ~ 10 kΩcm G: ~ 0,1 Ωcm	isolierend (> 0,1 GΩcm)	isolierend (> 0,1 GΩcm)
Reflektometrie	—	✓	✓
Brechungsindex ^b	2,02	1,81	?
Dichte [144]	5,675 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	3,97 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	2,99 $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Schmelzpunkt	1975°C	2040°C	?

Tab. 4.2: Eigenschaften der verwendeten Substrate

^a Die Substratchargen hatten unterschiedliche Widerstände; B den höchsten, G den geringsten.

^b für $\lambda = 290 \text{ nm}$ [143]

Die Brechungsindizes für Röntgenstrahlung der Wellenlänge $\lambda = 0,154056 \text{ nm}$ (K_{α} -Linie XRD) sowie der Energie $E = 800 \text{ eV}$ (nach der L₂-Kante, XMCD) stehen in Tabelle 4.3. Dabei ist $n = (1 - \delta) - i \cdot \beta$.

	ZnO	Al ₂ O ₃	ScAlMgO ₄
$\lambda = 0,154056 \text{ nm}$ (XRD)	$\delta = 1,631 \cdot 10^{-5}$ $\beta = 3,300 \cdot 10^{-7}$	$\delta = 1,262 \cdot 10^{-5}$ $\beta = 1,463 \cdot 10^{-7}$	$\delta = 9,441 \cdot 10^{-6}$ $\beta = 2,590 \cdot 10^{-7}$
$E = 800 \text{ eV}$ (XMCD)	$\delta = 1,215 \cdot 10^{-3}$ $\beta = 2,587 \cdot 10^{-4}$	$\delta = 1,197 \cdot 10^{-3}$ $\beta = 2,457 \cdot 10^{-4}$	$\delta = 8,859 \cdot 10^{-4}$ $\beta = 2,470 \cdot 10^{-4}$

Tab. 4.3: Brechungsindizes der Substrate für Röntgenstrahlung (nach [144]).

4.2 Überblick über die Probenreihen

Die folgende Tabelle 4.4 zeigt die Herstellungsparameter der Proben, die für diese Arbeit untersucht wurden. Bei der Temperaturserie (Serie 1) wurden jeweils ein ZnO- und ein Saphir-Substrat nebeneinander auf den PLD-Probenhalter aufgeklebt. Die Proben mit den gleichen Ziffern im Probennamen (z. B. ZT001 und ST001) wurden somit bei exakt gleichen Bedingungen gewachsen. Es wurde nur die Substrattemperatur T_G während des Wachstums zwischen 300°C und 600°C variiert.

Serie 2 wurde für die XMCD-Messungen in Grenoble hergestellt. Anstelle von 3000 Laserpulsen wurden 10000 Pulse auf das Target geschossen. Da die Filme dadurch zu dick wurden, um noch ein Reflektometriesignal zu liefern, kann die Schichtdicke nur aus dem Pulsverhältnis 3:10 und der Dicke der Filme aus Serie 1 abgeschätzt werden (siehe Abschnitt 5.1). Die Proben der Serie 2 wurden jeweils einzeln hergestellt. Da bei den Saphir-Proben von Serie 1 sowie bei Vorversuchen auf ScAlMgO_4 -Substraten lediglich für niedrige Wachstumstemperaturen Ferromagnetismus gefunden wurde, wurden bei Serie 2 auf Saphir und ScAlMgO_4 nur Filme bei 300°C und 400°C gewachsen. Auf ZnO wurde jedoch erneut eine komplette Temperaturserie hergestellt.

Die übrigen Proben in der Tabelle sind Vorversuche zum Einfluss von Sauerstoff auf die Defektdichte und den Ferromagnetismus (Proben mit „O“ im Namen, hergestellt in Ar-Atmosphäre mit 1% O_2) sowie von der Co-Konzentration auf die ferromagnetische Kopplung (Proben mit „3“ im Namen, hergestellt mit einem ZnO-Target mit lediglich 3% Co).

	Probe	Substrat	Dotierung	Atmosphäre	T_G	Laserpulse
Serie 1	ZT001	ZnO	5 % Co	Ar	300°C	3000
	ZT002				400°C	
	ZT003				500°C	
	ZT005				600°C	
	ST001	Al ₂ O ₃	5 % Co	Ar	300°C	3000
	ST002				400°C	
	ST003				500°C	
	ST005				600°C	
Serie 2 (Grenoble)	ZG008	ZnO	5 % Co	Ar	300°C	10000
	ZG007				400°C	
	ZG006				500°C	
	ZG004				600°C	
	ZnO Subs		—	—	—	0
	SG008	Al ₂ O ₃	5 % Co	Ar	300°C	10000
	SG007				400°C	
	SG001				500°C	
	SG002				600°C	
	Al ₂ O ₃ Subs		—	—	—	0
	CG008				300°C	
	CT008 (sic)	ScAlMgO ₄	5 % Co	Ar	400°C	10000
CG001	500°C					
CG004	600°C					
ScAlMgO ₄ Subs		—	—	—	0	
extra	ZOG001	ZnO	5 % Co	Ar + 1 % O ₂	400°C	10000
	SOG001	Al ₂ O ₃			300°C	
	Z3G001	ZnO	3 % Co	Ar	400°C	10000
	S3G001	Al ₂ O ₃			300°C	
	C3G001	ScAlMgO ₄			300°C	

Tab. 4.4: Liste der Proben, die in dieser Arbeit behandelt werden. Die gelb markierten Proben wurden in Grenoble mit XMCD untersucht.

5 Ergebnisse

5.1 Röntgen und RHEED

5.1.1 Schichtdickenbestimmung

Die Bestimmung der Schichtdicke der $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ -Filme mittels Reflektometrie ist nur möglich, wenn sich die Brechungsindizes von Film und Substrat hinreichend unterscheiden (vgl. Abschnitt 3.3.2). Bei Filmserie 1 wurden daher jeweils ein ZnO- und ein Al_2O_3 -Substrat zusammen auf dem gleichen Probenträger in die PLD-Kammer eingebracht, so dass die Proben ZT und ST mit den gleichen Nummern die gleiche Schichtdicke haben sollten. Reflektometriemessungen wurde an den ST-Proben durchgeführt. Abbildung 5.1 zeigt die Messdaten sowie die mit dem Programm LEPTOS gefitteten Kurven. Für die Bestimmung der Schichtdicke ist lediglich die Oszillationsfrequenz der Reflektometriekurve relevant.

Beim Wachstum der Filme ZT/ST002 und ZT/ST005 waren außerdem RHEED-Oszillationen zu beobachten, die ausgewertet werden konnten (siehe Abb. 5.2). Tabelle 5.1 zeigt die mit beiden Methoden bestimmten Schichtdicken der Probenserie 1. Die Filme der Serie 1 werden im Folgenden auch als „dünne“ Filme bzw. 100 nm-Filme bezeichnet.

Probe	Schichtdicke	
	RHEED-Osz.	Reflektometrie
ST001: ZnO:Co auf Al_2O_3 , $T_G = 300^\circ\text{C}$	—	111,1 nm
ST002: ZnO:Co auf Al_2O_3 , $T_G = 400^\circ\text{C}$	112,6 nm	106,0 nm
ST003: ZnO:Co auf Al_2O_3 , $T_G = 500^\circ\text{C}$	—	108,1 nm
ST005: ZnO:Co auf Al_2O_3 , $T_G = 600^\circ\text{C}$	105,6 nm	100,0 nm

Tab. 5.1: Mittels RHEED-Oszillationen und Röntgen-Reflektometrie bestimmte Schichtdicken der ersten Filmserie (dünne Filme). Diese wurden jeweils mit 3000 Laserpulsen gewachsen, ihre Schichtdicken bewegen sich um 107 nm. RHEED-Oszillationen konnten nur bei zwei der vier Proben beobachtet werden.

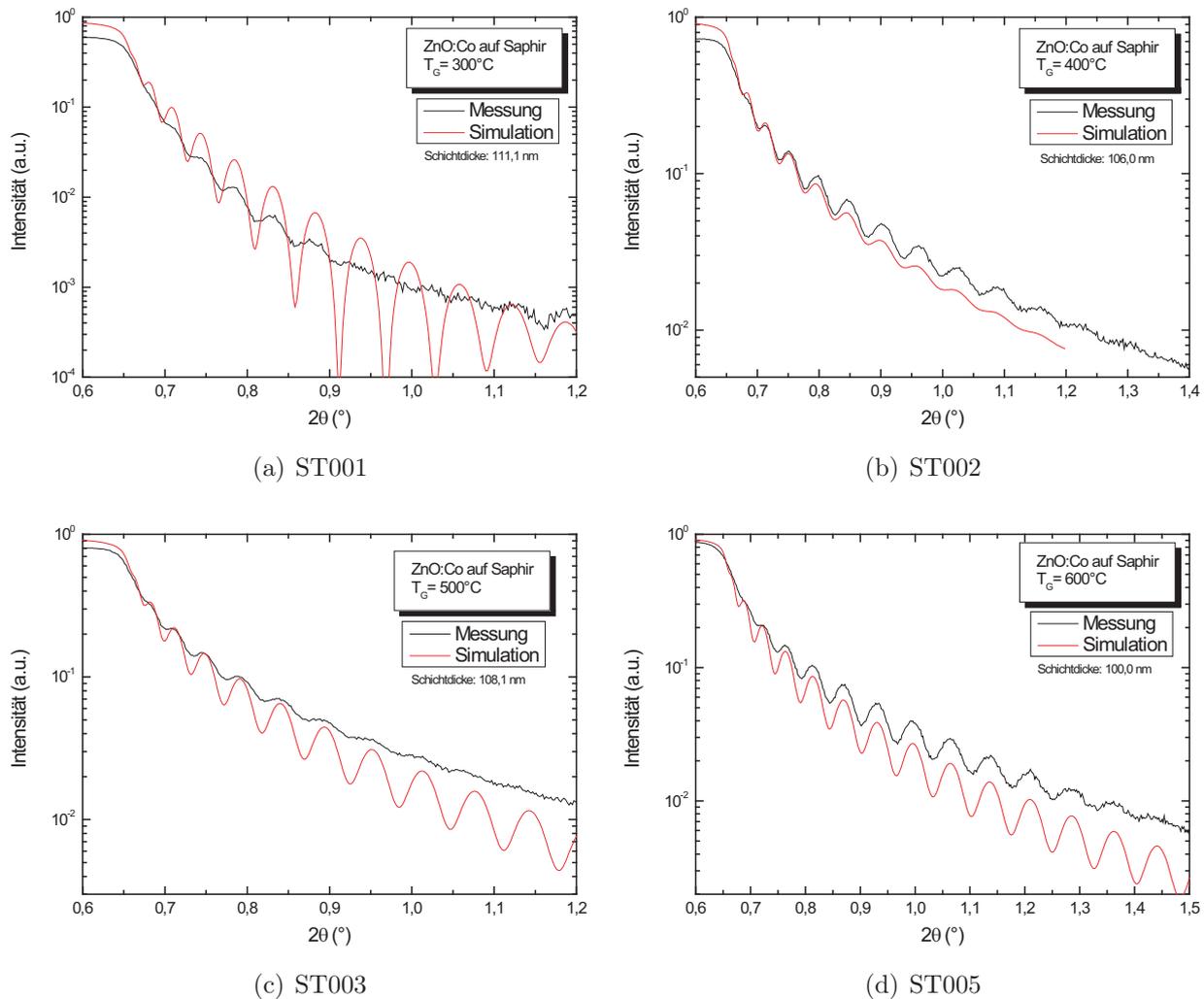
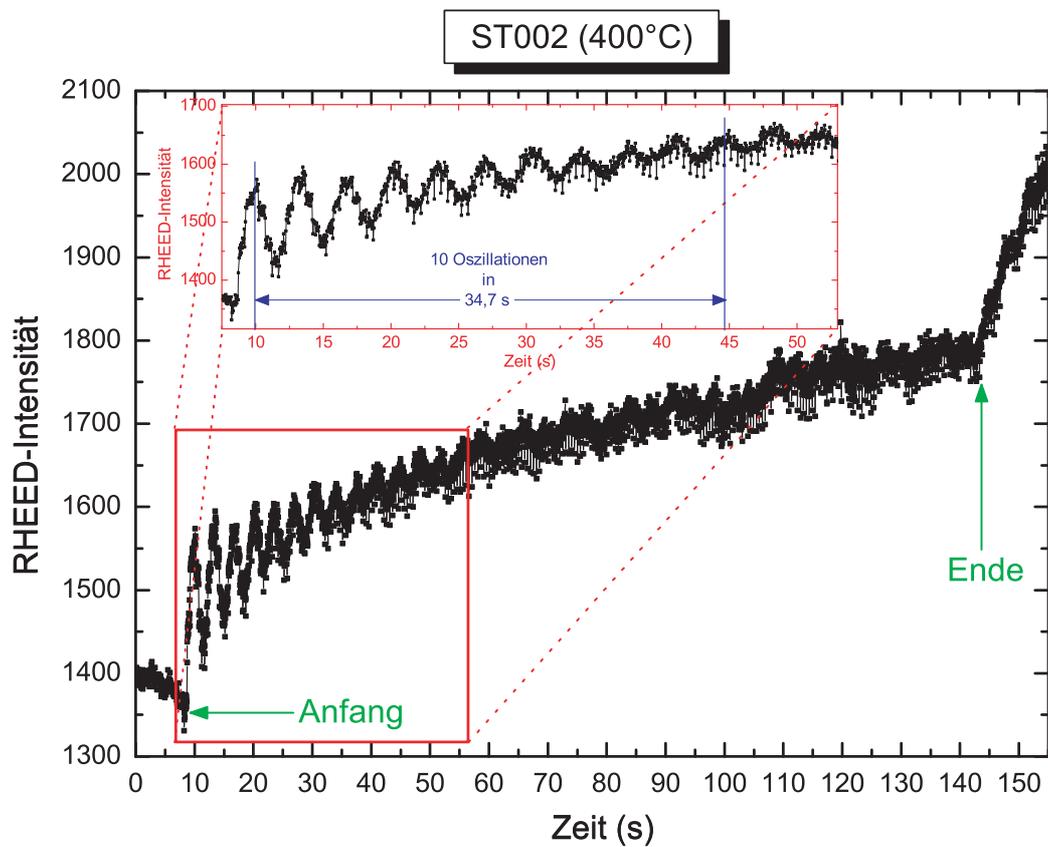
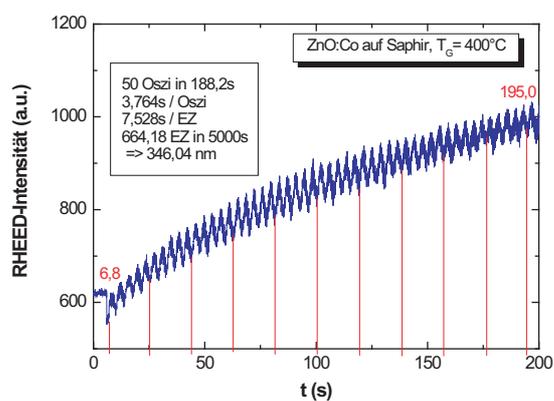


Abb. 5.1: Reflektometrie-Messkurven der ersten Filmserie auf Saphir-Substraten (ST001–ST005), gefittet mit LEPTOS. Die resultierenden Schichtdicken sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

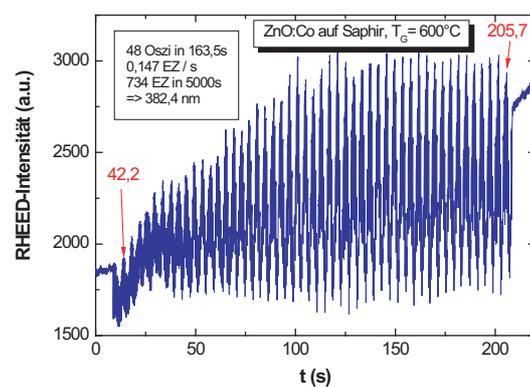
Die Filme der Serie 2 wurden mit 10000 statt 3000 Laserpulsen hergestellt, sie sollten also etwa $\frac{10000}{3000} \cdot 107 \text{ nm} \approx 357 \text{ nm}$ dick sein. Dies lässt sich nicht mittels Reflektometrie nachprüfen, da diese nur bis zu Schichtdicken von knapp über 100 nm noch ein auswertbar oszillierendes Signal liefert. Allerdings konnten beim Wachstum der Filme ZG/SG/CG002 und ZG/SG/CG004 wiederum RHEED-Oszillationen beobachtet werden, die diesen Wert bestätigen (siehe Abb. 5.2).



(a) ST002



(b) SG002



(c) SG004

Abb. 5.2: RHEED-Oszillationen von ZnO:Co-Wachstum auf Saphir-Substraten. Die Berechnung der Schichtdicke aus der Oszillationsfrequenz ist in Abschnitt 3.2 auf Seite 20ff. beschrieben.

5.1.2 Bestimmung der Gitterkonstanten

Die Bestimmung der Gitterkonstanten c senkrecht zur Filmoberfläche ist mittels eines einzelnen θ - 2θ -Scans möglich. Für die Gitterkonstante a muss man sich Reflexe von Substrat und Film suchen, die im reziproken Raum nahe beieinander liegen, und mit einer Reihe von Scans den Bereich um die Reflexe zweidimensional abfahren, um die Maxima zu finden. Während die vergleichsweise schnellen θ - 2θ -Scans von jeder Probe angefertigt wurden, wurden die ausführlicheren reciprocal space maps nur an einzelnen Proben durchgeführt.

c (θ - 2θ -Scans)

In den θ - 2θ -Scans für $\chi = 0^\circ$ erhält man Maxima für die verschiedenen Abstände der Gitterebenen parallel zur Filmoberfläche sowohl vom Substrat als auch vom Film. Die Gitterkonstanten der verwendeten Substrate wurden bereits in Abschnitt 4.1 aufgeführt. Mittels der Bragg-Bedingung (3.4) lassen sich aus diesen die 2θ -Werte der Substratreflexe ausrechnen. Sie sind in Tabelle 5.2 zusammengestellt. Wegen $\sin \theta \leq 1$ gibt es jeweils nur eine endliche Zahl an beobachtbaren Reflexen, bei ZnO beispielsweise bis zur Ordnung $n = 3$ in der Bragg-Bedingung.

n	ZnO $\frac{c}{2} = 2,603 \text{ \AA}$	Saphir $\frac{c}{6} = 2,167 \text{ \AA}$	ScAlMgO ₄ $\frac{c}{3} = 8,394 \text{ \AA}$
1	34,42°	41,65°	10,53°
2	72,57°	90,64°	21,15°
3	125,17°	—	31,96°
4	—	—	43,07°
5	—	—	54,62°
6	—	—	66,82°
7	—	—	79,94°
8	—	—	94,47°
9	—	—	111,36°
10	—	—	133,17°

Tab. 5.2: 2θ -Werte für die Substratreflexe (berechnet aus der Bragg-Bedingung)

Abbildung 5.3 zeigt einen Überblick über den gesamten Winkelbereich $10^\circ \leq 2\theta \leq 140^\circ$, der in den θ - 2θ -Scans gemessen wird, für $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ -Filme auf allen drei Substraten. Die Film- und Substratpeaks sind mit ihren Miller-Indizes beschriftet. Bei ZnO liegen die Filmpeaks derart dicht an den Substratreflexen, dass man sie nur in Ausschnittsvergrößerungen (beispielsweise Abb. 5.4) erkennen kann. Außer den Film- und Substratpeaks waren in keinem unserer Scans Fremdphasenpeaks auszumachen.

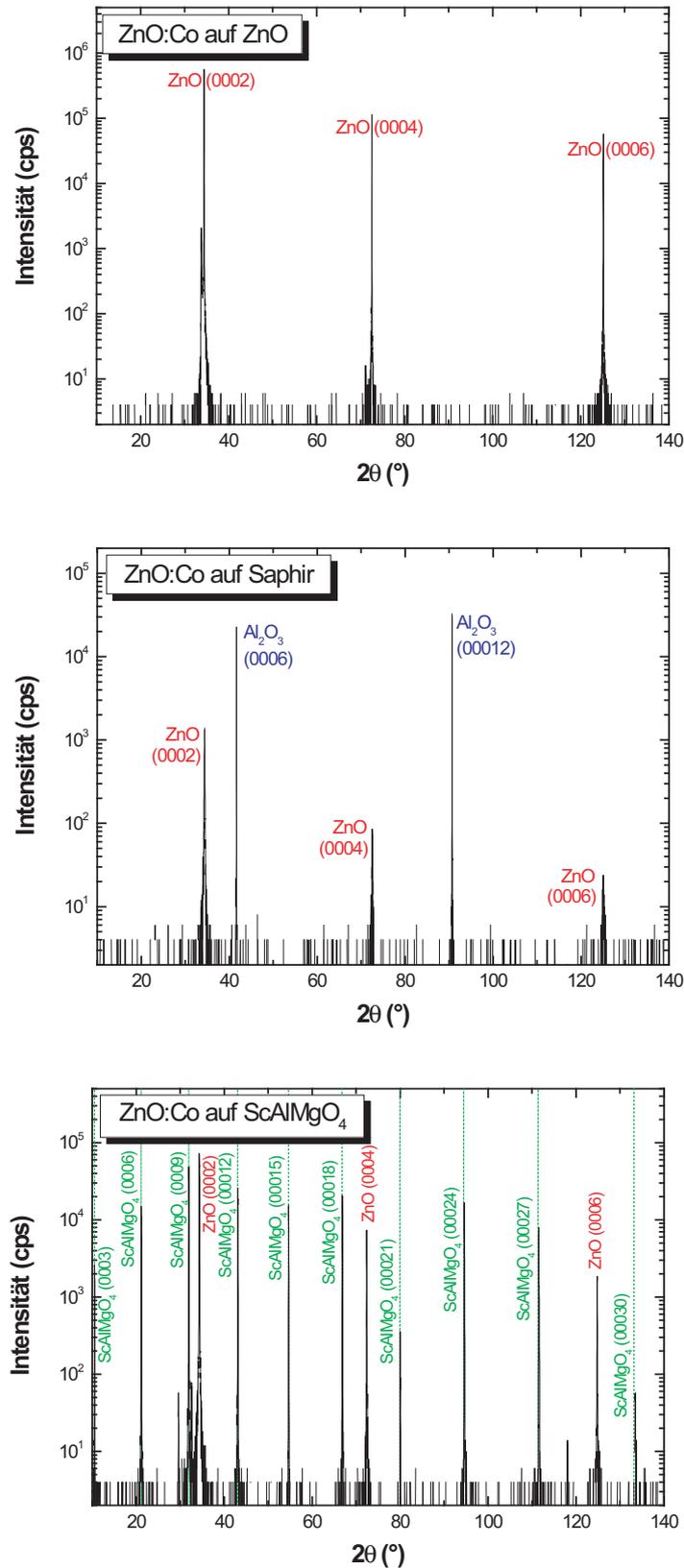


Abb. 5.3: θ - 2θ -Scans von $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ -Filmen auf ZnO , Al_2O_3 und ScAlMgO_4 . Die Filmpeaks sind rot beschriftet, die Substratpeaks von Saphir blau, die von ScAlMgO_4 grün. Auf ZnO liegen Film- und Substratpeak dicht neben- oder gar aufeinander (siehe die Vergrößerungen in Abb. 5.4).

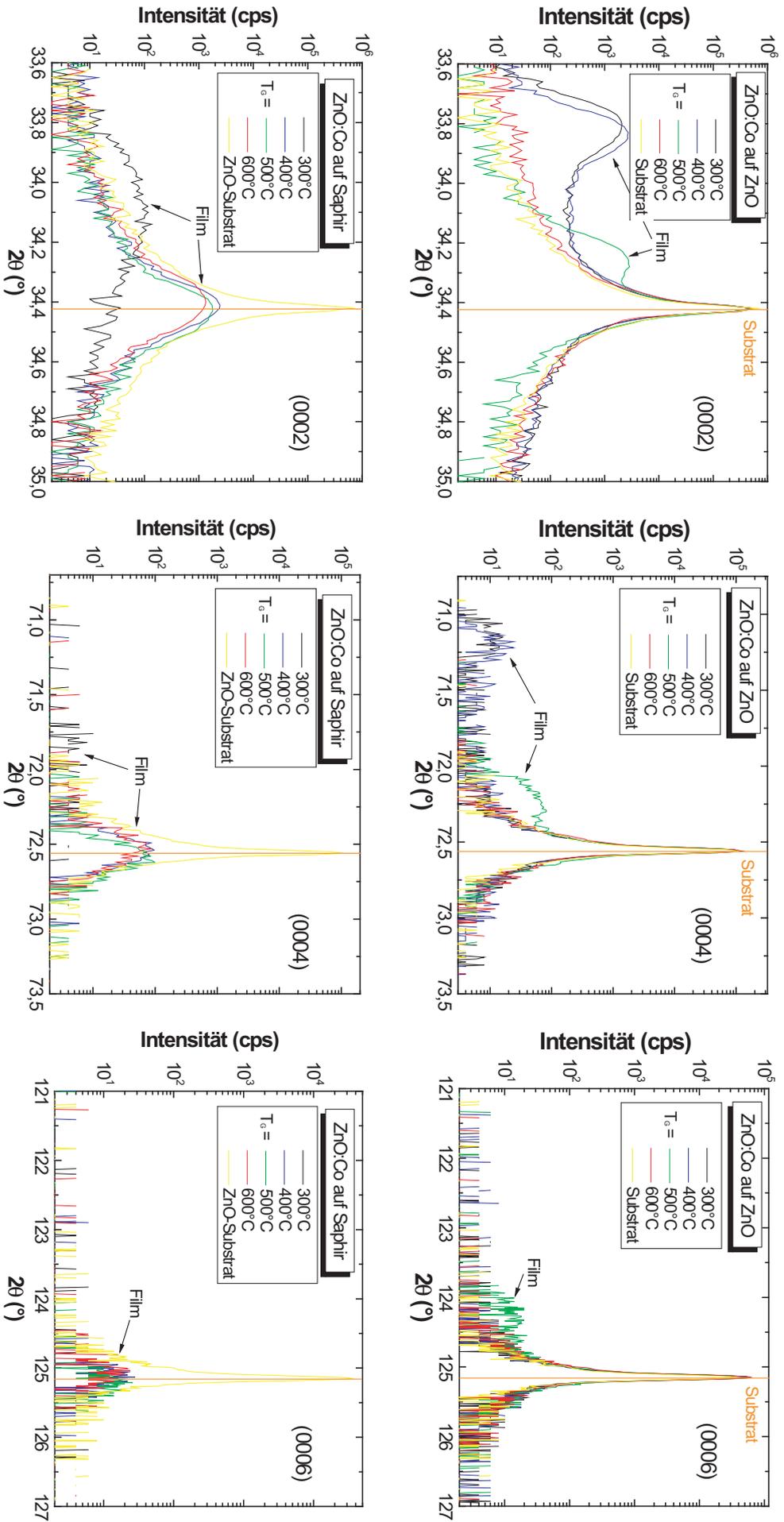


Abb. 5.4: Vergrößerung der θ - 2θ -Scans der Filmserie 1 (auf ZnO und Saphir) in den Bereichen um die Filmpeaks. Auf ZnO wandert der Filmpeak mit zunehmender Wachstumstemperatur in Richtung Substratpeak. Auf Saphir sitzt er außer für $T_G = 300^\circ\text{C}$ immer an der Stelle des undotierten ZnO-Peaks.

In Tabelle 5.3 sind die 2θ -Werte der Röntgenpeaks aus Abb. 5.4 aufgeführt. Die Gitterkonstante c wurde mittels des Nelson–Riley–Verfahrens (siehe Abschnitt 3.3.1) ermittelt. Bestimmt man c nur aus dem 2θ -Wert des (0002)–Peaks, so ergeben sich die Werte in Tabelle 5.4. Wie man sieht, ist der Fehler nicht besonders groß, und die größten Abweichungen ergeben sich, wenn die Gitterkonstante im Nelson–Riley–Verfahren nur aus 2 statt 3 Peaks berechnet werden kann, da die Intensität des (0006)–Filmpeaks häufig nicht mehr vom Untergrund zu trennen ist. In diesem Fall wird eine Gerade aus zwei Punkten interpoliert, und ein kleiner Ablesefehler hat eine große Auswirkung. Da das Ablesen des (0004)–Peaks oft auch nicht einfach ist, und man dadurch mit der Nelson–Riley–Methode einen Fehler einfängt anstatt ihn zu verringern, wurde auf das Verfahren verzichtet und die Gitterkonstante allein aus dem (0002)–Peak bestimmt.

Probe	(0002)	(0004)	(0006)	c [Å]
ZT001	33,81°	71,17°	—	5,293
ZT002	33,84°	71,23°	—	5,290
ZT003	34,27°	72,26°	124,33°	5,225
ZT005	34,42°	72,56°	125,15°	5,207
ST001	34,11°	71,98°	—	5,238
ST002	34,42°	72,55°	125,12°	5,208
ST003	34,43°	72,59°	125,20°	5,205
ST005	34,40°	72,52°	125,06°	5,209

Tab. 5.3: Mit der Nelson–Riley–Methode bestimmte Gitterkonstanten c (Serie 1). Tabelliert sind die aus Abb. 5.4 abgelesenen 2θ -Winkel. Der (0006)–Peak war teilweise nicht vor dem Untergrund sichtbar.

Probe	2θ	c	$\frac{\Delta c}{c}$
ZT001: ZnO:Co auf ZnO, $T_G = 300^\circ\text{C}$	33,807°	5,298 Å	1,765 %
ZT002: ZnO:Co auf ZnO, $T_G = 400^\circ\text{C}$	33,844°	5,293 Å	1,657 %
ZT003: ZnO:Co auf ZnO, $T_G = 500^\circ\text{C}$	34,265°	5,230 Å	0,445 %
ZT005: ZnO:Co auf ZnO, $T_G = 600^\circ\text{C}$	34,419°	5,207 Å	0,009 %
ST001: ZnO:Co auf Al ₂ O ₃ , $T_G = 300^\circ\text{C}$	34,100°	5,254 Å	0,917 %
ST002: ZnO:Co auf Al ₂ O ₃ , $T_G = 400^\circ\text{C}$	34,414°	5,208 Å	0,023 %
ST003: ZnO:Co auf Al ₂ O ₃ , $T_G = 500^\circ\text{C}$	34,434°	5,205 Å	-0,033 %
ST005: ZnO:Co auf Al ₂ O ₃ , $T_G = 600^\circ\text{C}$	34,402°	5,209 Å	0,057 %

Tab. 5.4: Aus dem 2θ -Wert des (0002)–Reflexes bestimmte c -Gitterkonstanten der Filmserie 1

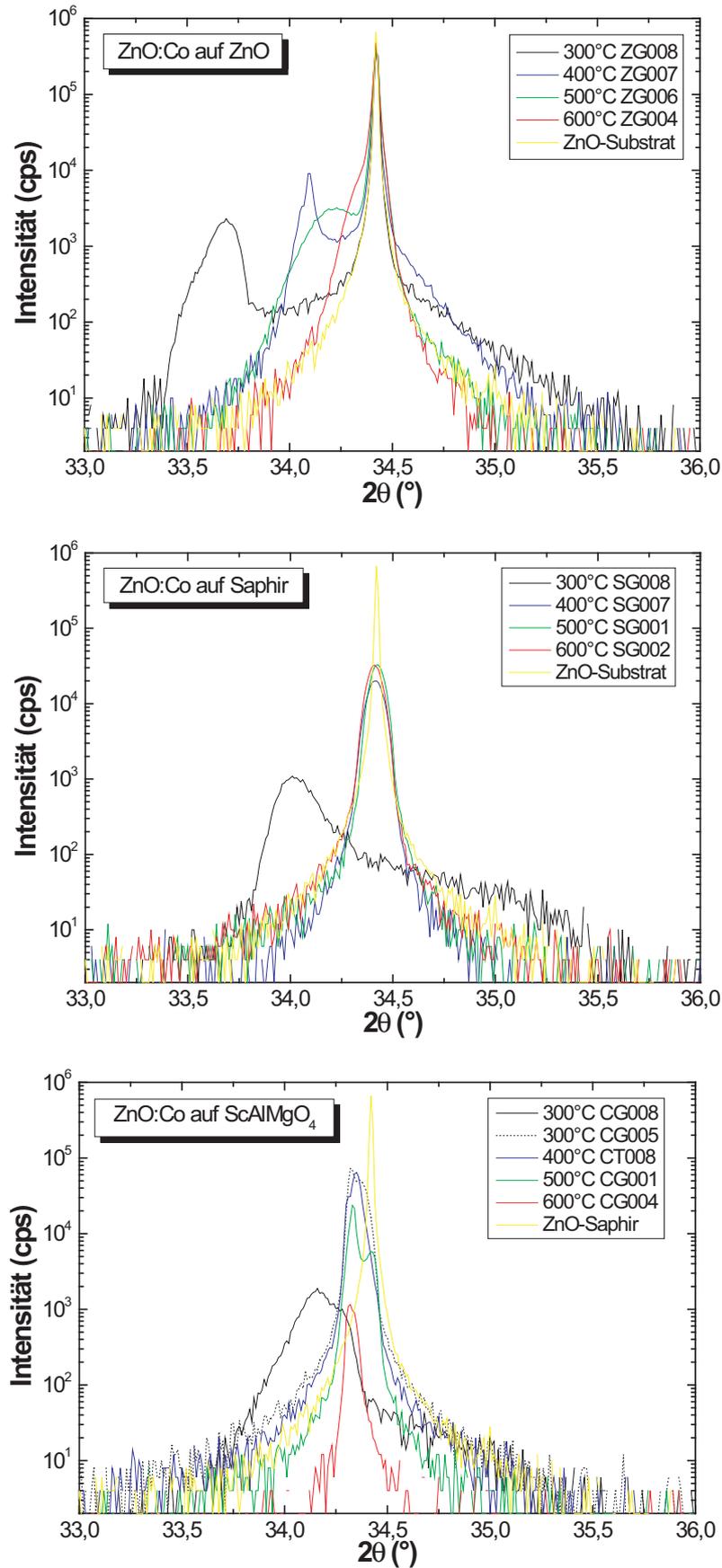
In Abbildung 5.5 sind die θ - 2θ -Scans der Filmserie 2 zu sehen (hier nur der (0002)-Peak); Tabelle 5.5 enthält die daraus berechneten Gitterkonstanten c .

In alle θ - 2θ -Graphen ist der Peak eines ZnO-Einkristallsubstrats als Referenz mit eingezeichnet. Man erkennt, dass auf den ZnO-Substraten der Filmpeak mit zunehmender Wachstumstemperatur in Richtung Substratpeak wandert. Bei $T_G = 600^\circ\text{C}$ ist kein separater Filmpeak mehr zu sehen; der Film wächst mit der gleichen Gitterkonstante auf, die das Substrat hat. Die Filme auf Al_2O_3 und ScAlMgO_4 haben für $T_G = 300^\circ\text{C}$ ebenfalls eine geringfügig größere Gitterkonstante als ZnO-Einkristalle. Auf Saphir nimmt die Gitterkonstante bereits ab $T_G = 400^\circ\text{C}$ den Wert von kristallinem ZnO an, auf ScAlMgO_4 jedoch bleibt der Wert etwa konstant.

Dass c durch den Einbau von Co^{2+} an Zn^{2+} -Gitterplätzen größer wird, ist zunächst erstaunlich, da der Co^{2+} -Ionenradius $r_{\text{Co}^{2+}} = 0,58 \text{ \AA}$ kleiner ist als der von tetraedrisch koordiniertem Zn^{2+} ($r_{\text{Zn}^{2+}} = 0,60 \text{ \AA}$) [61,145]. Allerdings wurde die Zunahme des Volumens der ZnO-Einheitszelle beim Dotieren mit Co auch von anderen Gruppen beobachtet [5,24,25]. Ob dies daran liegt, dass Co^{2+} in tetraedrischer Umgebung einen größeren Ionenradius hat oder evtl. ein Teil des Co an Zwischengitterplätzen eingebaut wird, oder ob andere Kristalldefekte, die durch die Cobalt-Dotierung entstehen, dafür verantwortlich sind, ist bislang unbekannt.

Probe		2θ	c	$\frac{\Delta c}{c}$
ZG008	ZnO:Co auf ZnO, $T_G = 300^\circ\text{C}$	33,68°	5,318 Å	2,138 %
ZG007	ZnO:Co auf ZnO, $T_G = 400^\circ\text{C}$	34,09°	5,256 Å	0,945 %
ZG006	ZnO:Co auf ZnO, $T_G = 500^\circ\text{C}$	34,25°	5,232 Å	0,488 %
ZG004	ZnO:Co auf ZnO, $T_G = 600^\circ\text{C}$	34,38°	5,213 Å	0,119 %
SG008	ZnO:Co auf Al_2O_3 , $T_G = 300^\circ\text{C}$	34,03°	5,265 Å	1,118 %
SG007	ZnO:Co auf Al_2O_3 , $T_G = 400^\circ\text{C}$	34,41°	5,208 Å	0,035 %
SG001	ZnO:Co auf Al_2O_3 , $T_G = 500^\circ\text{C}$	34,43°	5,206 Å	-0,010 %
SG002	ZnO:Co auf Al_2O_3 , $T_G = 600^\circ\text{C}$	34,35°	5,217 Å	0,204 %
CG005	ZnO:Co auf ScAlMgO_4 , $T_G = 300^\circ\text{C}$	34,35°	5,217 Å	0,204 %
CG008	ZnO:Co auf ScAlMgO_4 , $T_G = 300^\circ\text{C}$	34,17°	5,244 Å	0,716 %
CT008 (sic)	ZnO:Co auf ScAlMgO_4 , $T_G = 400^\circ\text{C}$	34,35°	5,217 Å	0,210 %
CG001	ZnO:Co auf ScAlMgO_4 , $T_G = 500^\circ\text{C}$	34,37°	5,214 Å	0,142 %
CG004	ZnO:Co auf ScAlMgO_4 , $T_G = 600^\circ\text{C}$	34,33°	5,220 Å	0,252 %
ZOG001	ZnO:Co auf ZnO, Ar+O ₂ , $T_G = 400^\circ\text{C}$	34,11°	5,253 Å	0,888 %
SOG001	ZnO:Co auf Al_2O_3 , Ar+O ₂ , $T_G = 300^\circ\text{C}$	34,28°	5,227 Å	0,403 %
Z3G001	ZnO:Co (3%) auf ZnO, $T_G = 400^\circ\text{C}$	34,08°	5,257 Å	0,974 %
S3G001	ZnO:Co (3%) auf Al_2O_3 , $T_G = 300^\circ\text{C}$	33,95°	5,277 Å	1,349 %
C3G001	ZnO:Co (3%) auf ScAlMgO_4 , $T_G = 300^\circ\text{C}$	34,33°	5,220 Å	0,261 %

Tab. 5.5: c -Gitterkonstanten der Filmserie 2

Abb. 5.5: θ - 2θ -Scans der Filmserie 2

In Abbildung 5.6 sind die in verschiedenen Proben gemessenen Gitterkonstanten c gegen die Wachstumstemperatur T_G aufgetragen. Man sieht deutlich, wie für höheres T_G die Gitterkonstante von Filmen auf ZnO und Al₂O₃ gegen den durch eine gelbe Linie gekennzeichneten Wert des ZnO-Substrats geht. Für Zn_{1-x}Co_xO auf ZnO ist die Gitterkonstante interessanterweise deutlich größer als auf den anderen Substraten.

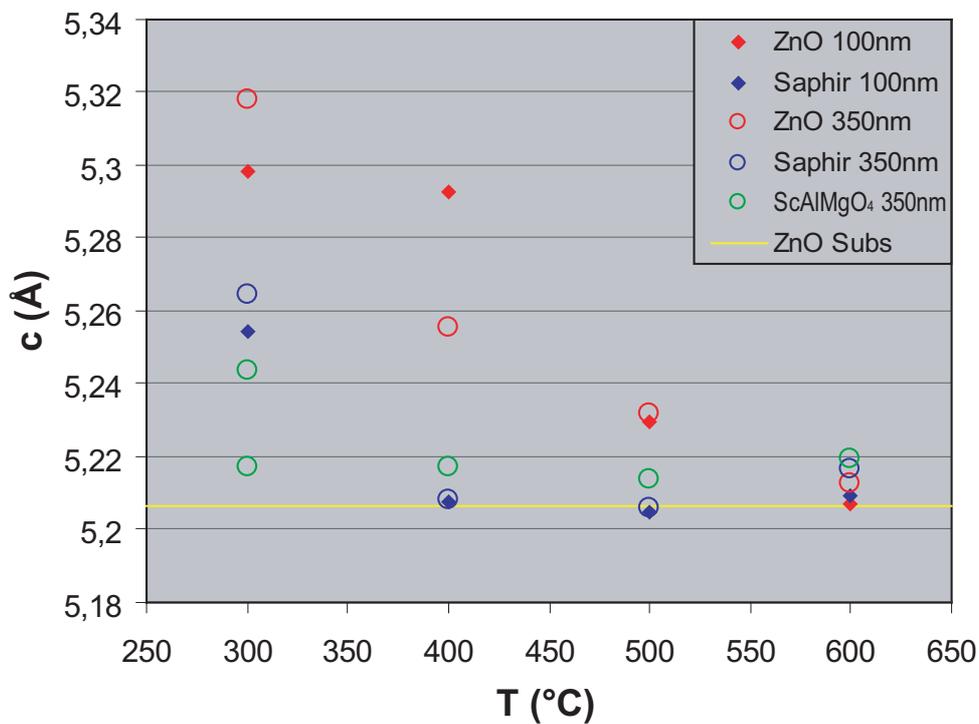


Abb. 5.6: c -Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur T_G . Die gelbe Linie markiert die Gitterkonstante von einkristallinem reinem ZnO. Man sieht, wie die Gitterkonstante der Filme mit zunehmender Wachstumstemperatur abnimmt. Auf Saphir-Substraten wächst der Film ab 400°C mit der ZnO-Gitterkonstante, auf ZnO-Substraten erst ab 600°C. Auf ScAlMgO₄ bleibt c konstant leicht oberhalb des ZnO-Substratwerts.

a (reciprocal space maps)

Zur Bestimmung der Gitterkonstante a wäre es naheliegend, die Probe um $\chi = 90^\circ$ zu drehen und beispielsweise den Abstand a der $(2\bar{1}\bar{1}0)$ -Ebenen zu messen. Allerdings ist unser Film nur 100-350 nm dick und kann somit nicht von der Seite beleuchtet werden. Man muss sich also „gemischte“ Reflexe $(hki\ell)$ suchen, bei denen sowohl ℓ als auch mindestens einer der anderen Werte ungleich 0 sind. Über die Formel (3.15) kann aus d und dem bereits durch θ - 2θ -Scans bestimmten c die in-plane-Gitterkonstante

a berechnet werden. Hier wurde der Reflex an den (101)– bzw. (10 $\bar{1}$ 0)–Ebenen von ZnO verwendet, der in–plane–Peak mit der höchsten Intensität.

Da nicht bekannt ist, welchen Fehlschliff das Substrat hat, also unter welchem Offset–Winkel $\delta\chi$ zum Proben­teller die a_1 – a_2 –Ebene liegt, möchte man einen Substratpeak nahe am in–plane–Filmpeak als Referenz mitmessen.

Bei ZnO–Substraten liegen die Filmpeaks ohnehin nahe bei denen der Substrate. Anders bei Al₂O₃ und ScAlMgO₄. Die Reflexe der (113)– bzw. (11 $\bar{2}$ 3)–Ebenen des Al₂O₃–Substrats liegen hinreichend nahe an denen der (101)–Ebenen von ZnO. Dazu muss man sich zunächst daran erinnern, dass die ZnO–Einheitszelle um 90° (bzw. 30°) verdreht auf Saphir aufwächst. Daher können die (11·)– und (10·)–Ebenen annähernd parallel liegen. Abbildung 5.7 veranschaulicht, wie die beiden Ebenen in der hexagonalen Einheitszelle liegen und wie der Winkel χ berechnet werden kann. Für die Filme auf ScAlMgO₄ wurde der Reflex an den (105)– bzw. (10 $\bar{1}$ 5)–Ebenen mit zugehörigem Winkel $\chi = 60,84^\circ$ als Referenz verwendet.

Die Abbildungen 5.10 bis 5.13 auf den folgenden Seiten zeigen die reciprocal space maps von einigen Proben. Die eingezeichneten Positionen der Maxima von Substrat– und Filmpeak sowie die daraus berechneten a –Gitterkonstanten sind in Tabelle 5.6 zusammengefasst.

Probe		2θ (S)	2θ (F)	χ (S)	χ (F)	χ' (F)	a_S	a (2θ)	a (χ')	$\frac{\Delta a}{a}$
ZT001	300°C	36,25°	36,17°	61,48°	61,63°	61,77°	3,251 Å	3,243 Å	3,285 Å	-0,240 %
ZT002	400°C	36,32°	36,18°	62,30°	62,05°	61,37°	3,243 Å	3,243 Å	3,336 Å	0,003 %
ZT003	500°C	36,25°	36,25°	61,40°	61,40°	61,62°	3,250 Å	3,246 Å	3,262 Å	-0,129 %
ST001	300°C	43,33°	36,36°	61,05°	61,76°	61,93°	2,630 Å	3,229 Å	3,235 Å	-0,623 %
ST002	400°C	43,32°	36,30°	61,04°	61,39°	61,57°	2,630 Å	3,244 Å	3,255 Å	-0,164 %
ST003	500°C	43,33°	36,27°	61,20°	61,40°	61,42°	2,630 Å	3,248 Å	3,274 Å	-0,045 %
ST004	600°C	43,33°	36,26°	61,10°	61,30°	61,42°	2,630 Å	3,249 Å	3,277 Å	-0,037 %
ZG008	300°C	36,31°	36,11°	61,45°	61,85°	62,02°	3,243 Å	3,247 Å	3,262 Å	0,107 %
ZG007	400°C	36,26°	36,17°	61,35°	61,50°	61,77°	3,250 Å	3,250 Å	3,258 Å	0,020 %
ZG004	600°C	36,25°	36,25°	61,30°	61,30°	61,62°	3,251 Å	3,250 Å	3,252 Å	-0,035 %
SG007	400°C	43,33°	36,26°	61,18°	61,42°	61,46°	2,630 Å	3,249 Å	3,271 Å	-0,030 %
CG005	400°C	36,28°	36,57°	61,65°	60,60°	59,79°	3,247 Å	3,213 Å	3,507 Å	-1,132 %

Tab. 5.6: a –Gitterkonstanten für einige Proben. In den einzelnen Spalten stehen die abgelesenen Peakpositionen von Substrat (S) und Film (F) auf der 2θ – und der χ –Achse. χ' ist der um den Fehlschliff–Offset bereinigte Kippwinkel. a_S ist die berechnete Gitterkonstante des Substrats. Die Gitterkonstante a des Films kann sowohl aus den 2θ –Werten als auch aus χ' berechnet werden; beide Werte sind angegeben. $\frac{\Delta a}{a}$ ist die relative Verspannung im Vergleich zu a_S (bei ZnO–Substrat) bzw. zum Literaturwert von ZnO (bei Al₂O₃– und ScAlMgO₄–Substrat).

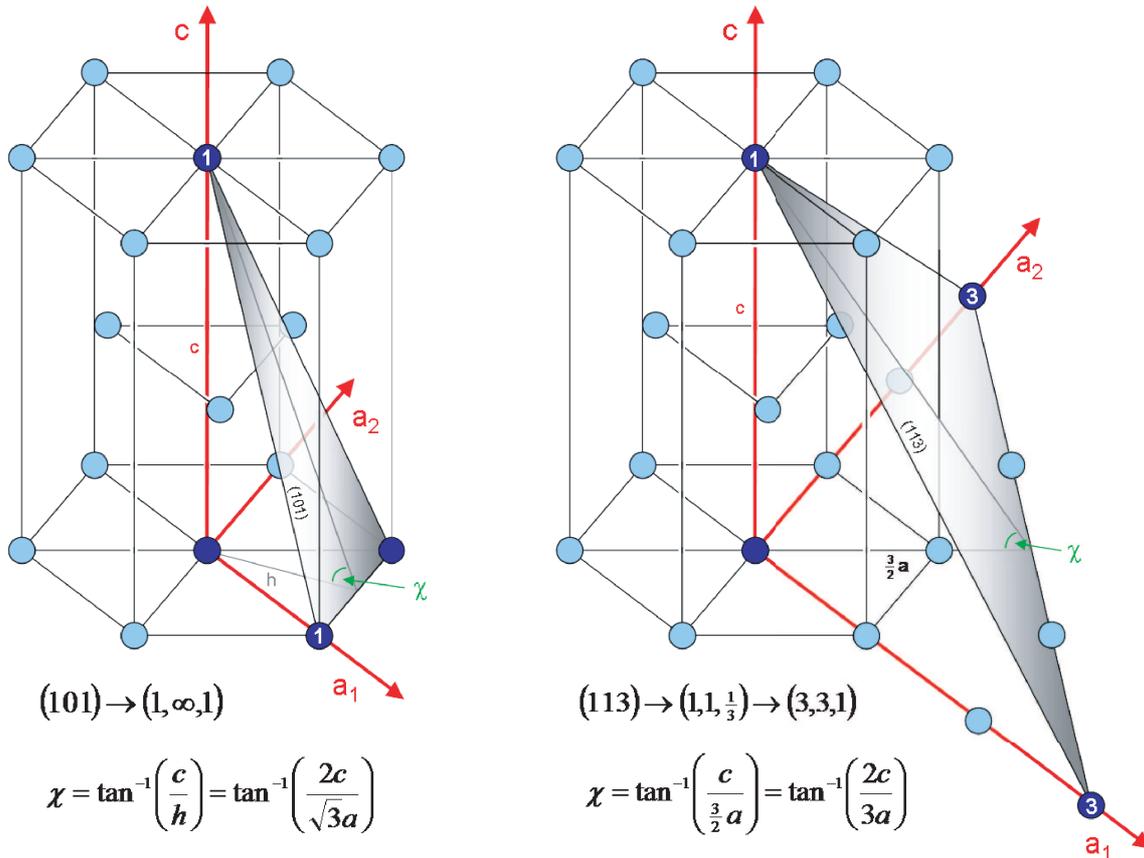


Abb. 5.7: Zu den Miller-Indizes (101) und (113) gehörende Netzebenen und die Berechnung des Winkels χ , um den diese Ebene zur a_1 - a_2 -Ebene verkippt ist. Da die Gitterkonstanten für ZnO und Al_2O_3 unterschiedlich sind, ergeben sich gerade für (101)-ZnO und (113)- Al_2O_3 ähnliche Werte für χ . Die eingezeichneten Ebenen sind nahezu parallel, da die ZnO-Einheitszelle um 90° (bzw. 30° , das ist in hexagonaler Symmetrie dasselbe) versetzt auf der Al_2O_3 -Zelle aufwächst. Dreht man gedanklich a_1 und a_2 der linken Zeichnung um 30° gegen den Uhrzeigersinn und denkt sich die rechte Zeichnung in c -Richtung gedehnt, kann man die Parallelität der Ebenen erahnen.

In Abbildung 5.7 ist für die beiden Netzebenen (101) und (113) jeweils der Winkel χ zur a_1 - a_2 -Ebene eingezeichnet. Setzt man die Literaturwerte der Gitterkonstanten von ZnO bzw. Saphir ein, so erhält man die erwarteten Positionen der Substratpeaks:

$$\text{ZnO (101): } a = 3,25 \text{ \AA}, c = 5,21 \text{ \AA} \Rightarrow \chi = \tan^{-1}\left(\frac{2c}{\sqrt{3}a}\right) = 61,62^\circ \quad (5.1)$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (113): } a = 4,76 \text{ \AA}, c = 13,0 \text{ \AA} \Rightarrow \chi = \tan^{-1}\left(\frac{2c}{3a}\right) = 61,22^\circ \quad (5.2)$$

Die Gitterkonstante a kann aus den reciprocal space maps auf zwei Arten bestimmt werden: Einerseits direkt aus dem Kippwinkel χ (siehe Abb. 5.7), andererseits aus 2θ und der Bragg-Bedingung (3.4) sowie der Formel für Netzebenenabstände im hexagonalen Kristall (3.15). In beiden Fällen muss c bereits aus separaten θ - 2θ -Scans bei $\chi = 0^\circ$ bekannt sein. Der zweiten Methode (5.4) ist der Vorzug zu geben, da auf der 2θ -Achse die Ablesegenauigkeit deutlich größer ist als auf der χ -Achse (siehe reciprocal space maps auf den folgenden Seiten).

$$\tan \chi = \frac{c}{h} = \frac{2c}{\sqrt{3}a} \Rightarrow a = \frac{2c}{\sqrt{3} \tan \chi} \quad (5.3)$$

$$\left. \begin{array}{l} \frac{1}{d^2} = \frac{4}{3a^2} + \frac{1}{c^2} \\ 2d \sin \theta = \lambda \end{array} \right\} \Rightarrow a = \frac{2}{\sqrt{3}} \left(\frac{\lambda^2}{4 \sin^2 \theta} - \frac{1}{c^2} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (5.4)$$

Abbildung 5.8 zeigt die gemessenen Gitterkonstanten a in Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur T_G der Filme. Die gelbe Linie markiert die Gitterkonstante der ZnO-Substrate. Der Trend ist nicht so eindeutig wie für c , aber dennoch kann man erkennen, dass a bei niedrigen T_G kleiner ist als der Wert für reines ZnO, für $T_G \rightarrow 600^\circ\text{C}$ aber gegen diesen Wert strebt.

Die relativ große Abweichung der ScAlMgO₄-Probe ließe sich evtl. folgendermaßen erklären: Auf ZnO wachsen die Filme quasi-homoepitaktisch und haben somit eine Gitterkonstante nahe am Substratwert. Auf Al₂O₃ hingegen wäre die Verspannung beim epitaktischen Aufwachsen so groß (18%), dass die Filme schnell relaxieren und mit ihrer eigenen Gitterkonstante weiterwachsen. ScAlMgO₄ hingegen hat eine Gitterkonstante, die sehr nahe an der des Films liegt, hier wird den Filmen somit durch das Substrat eine Verspannung aufgezwungen. Allerdings beträgt der Literaturwert von $\frac{\Delta a}{a}$ mit 0,09% weniger als ein Zehntel unseres Messwerts (1,1%).

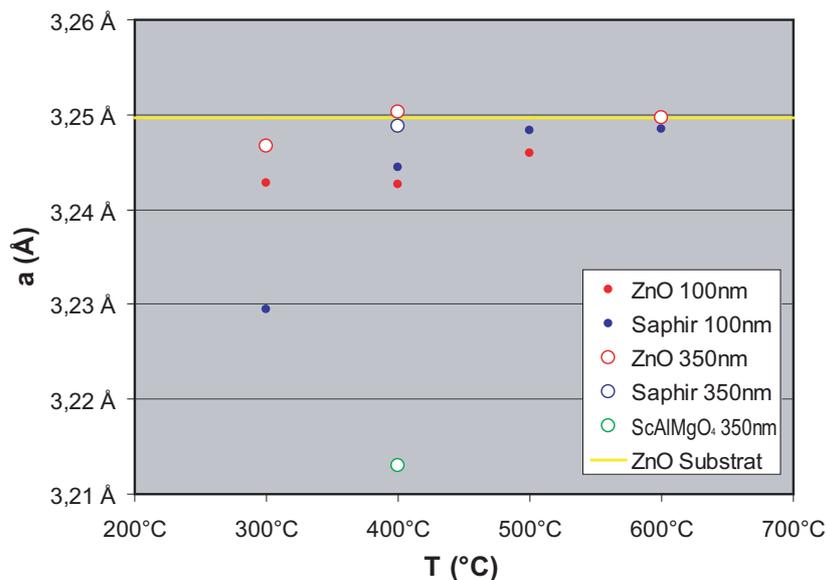


Abb. 5.8: Abhängigkeit der Gitterkonstante a von der Wachstumstemperatur T_G

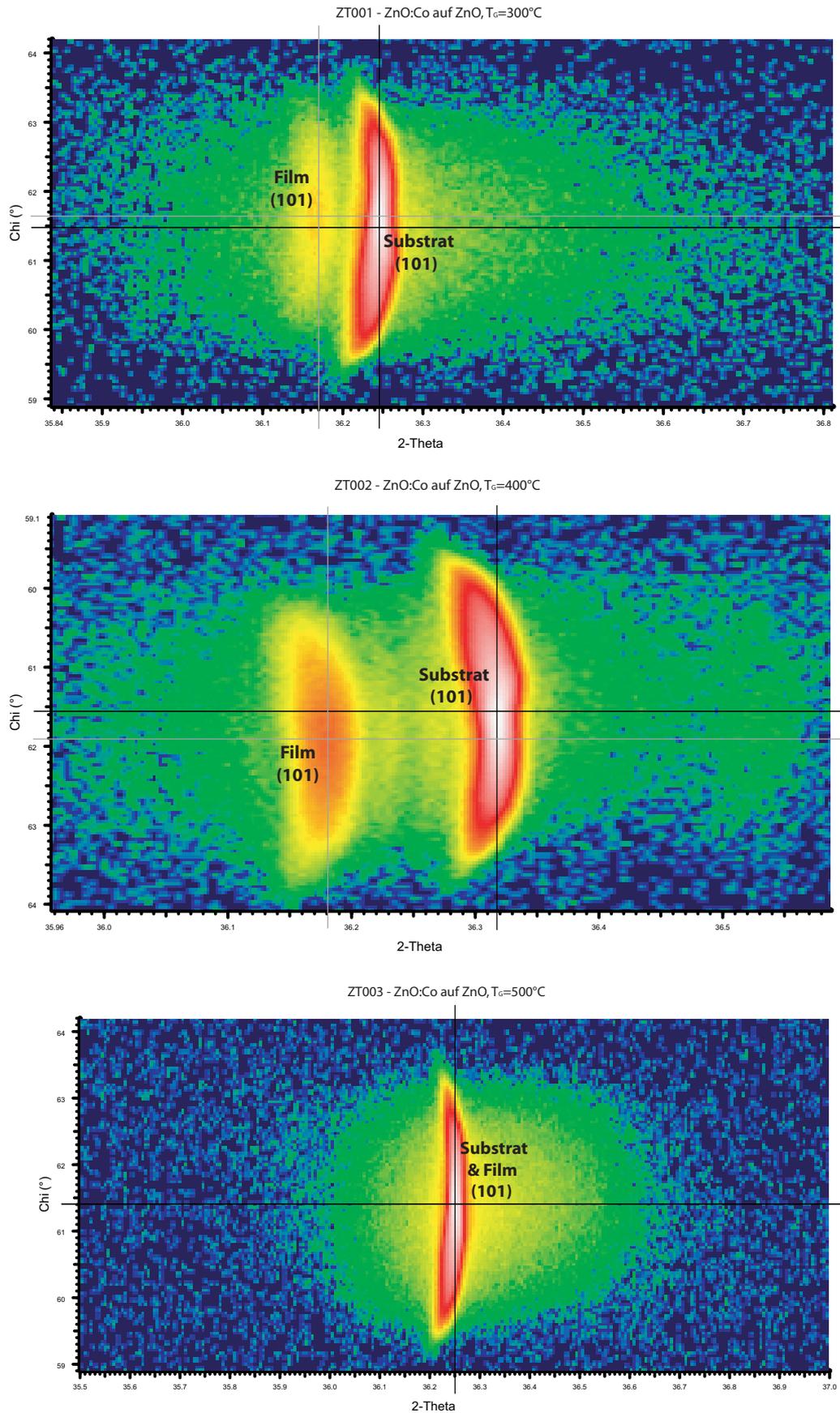


Abb. 5.9: Reciprocal space maps $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ auf ZnO, Serie 1. Wieder erkennt man den Trend, dass sich die Gitterkonstante für hohes T_G der des Substrats anpasst. Man beachte die unterschiedliche 2θ -Skala des mittleren Graphen: Der Filmpeak liegt *näher* am Substratpeak als im ersten Graphen.

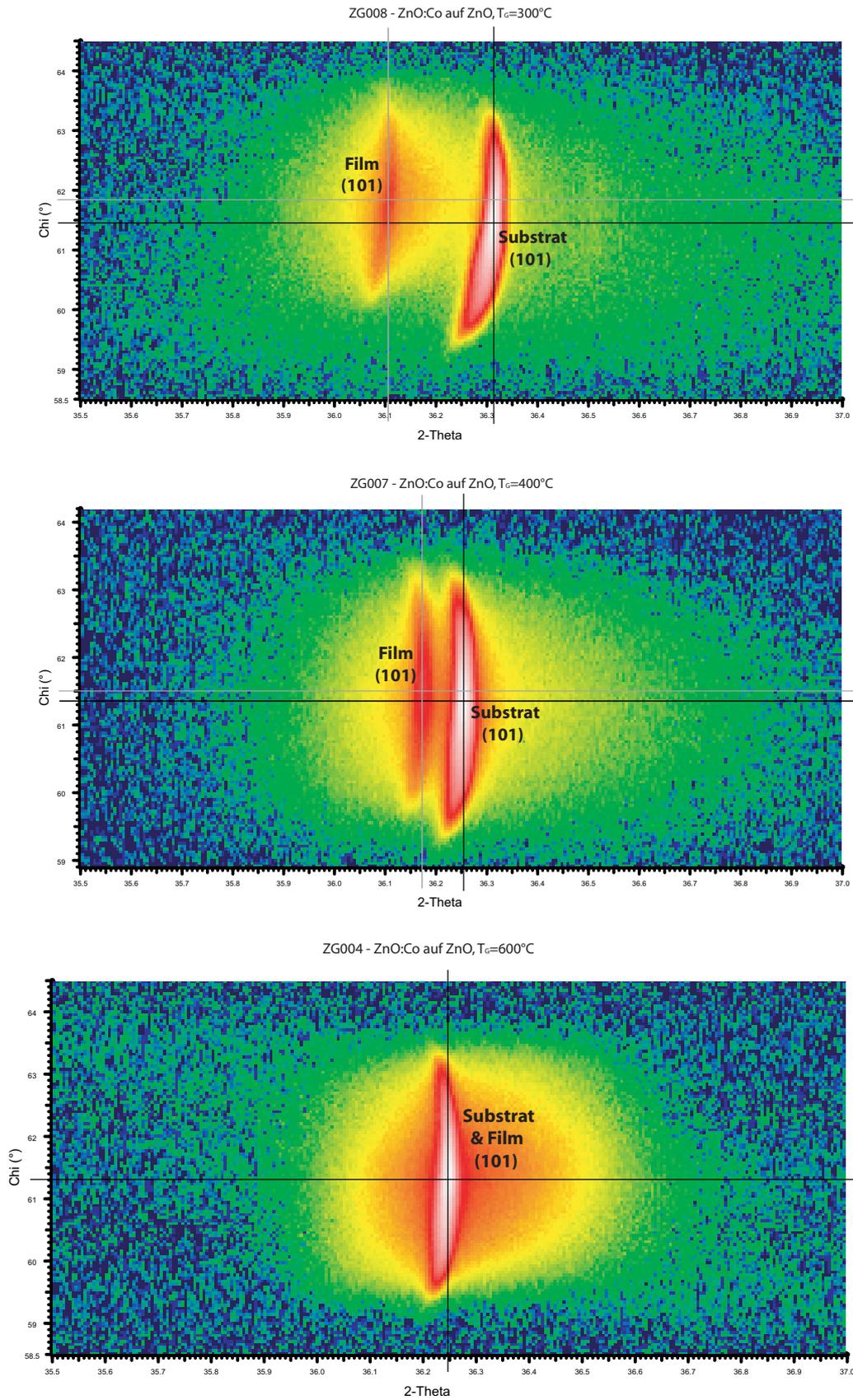


Abb. 5.10: Reciprocal space maps $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ auf ZnO, Serie 2. Auch hier wandert der Filmpeak mit zunehmender Wachstumstemperatur in Richtung Substratpeak.

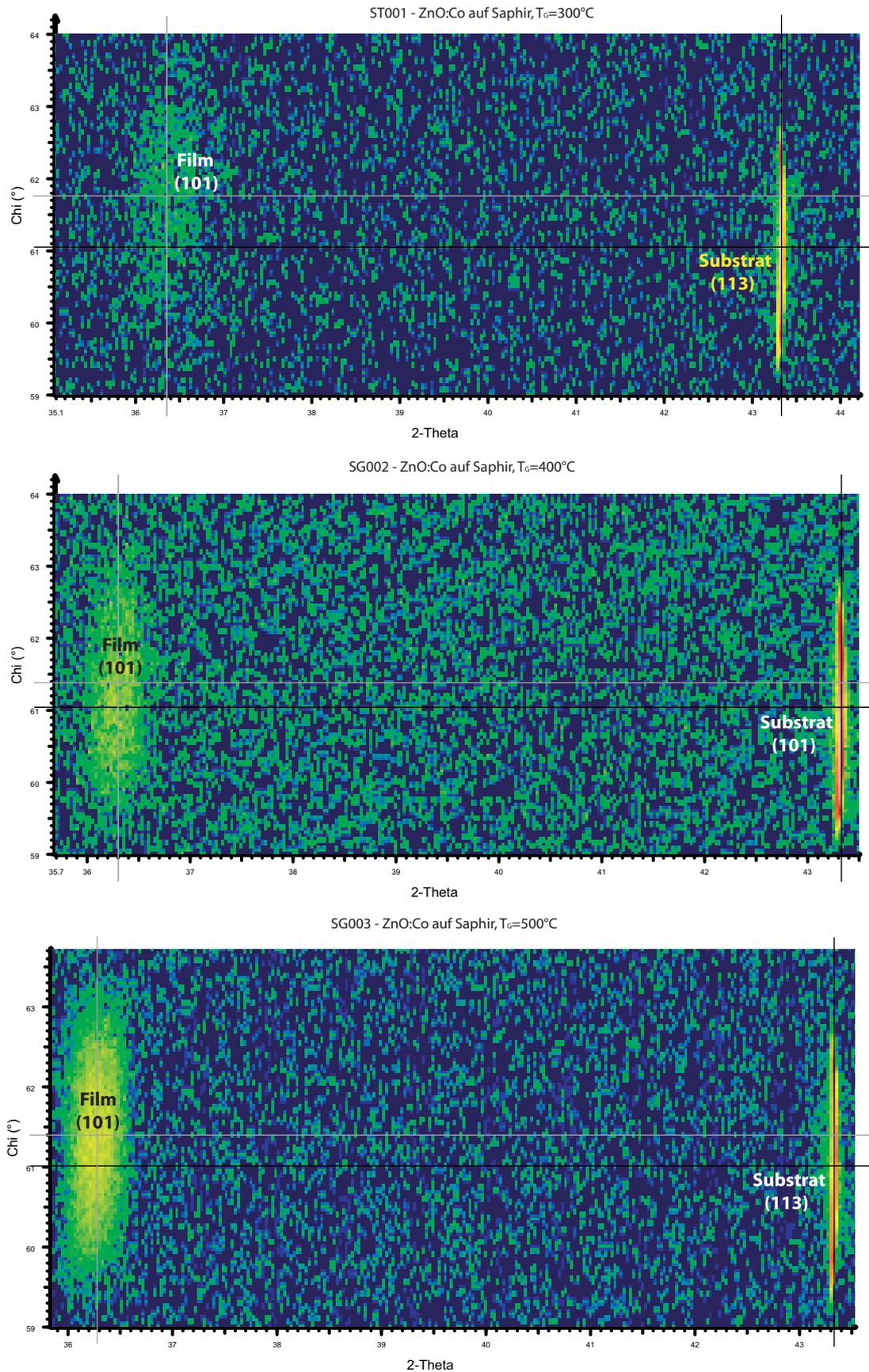


Abb. 5.11: Reciprocal space maps $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ auf Al_2O_3 , Serie 1. Da die Peaks weiter auseinander liegen, wurde die Integrationszeit der einzelnen θ - 2θ -Scans verkürzt, die der reciprocal space map zugrunde liegen, um die Messung in einem vernünftigen Zeitrahmen durchführen zu können. Dadurch steigt das Hintergrundrauschen entsprechend an, wie man sieht.

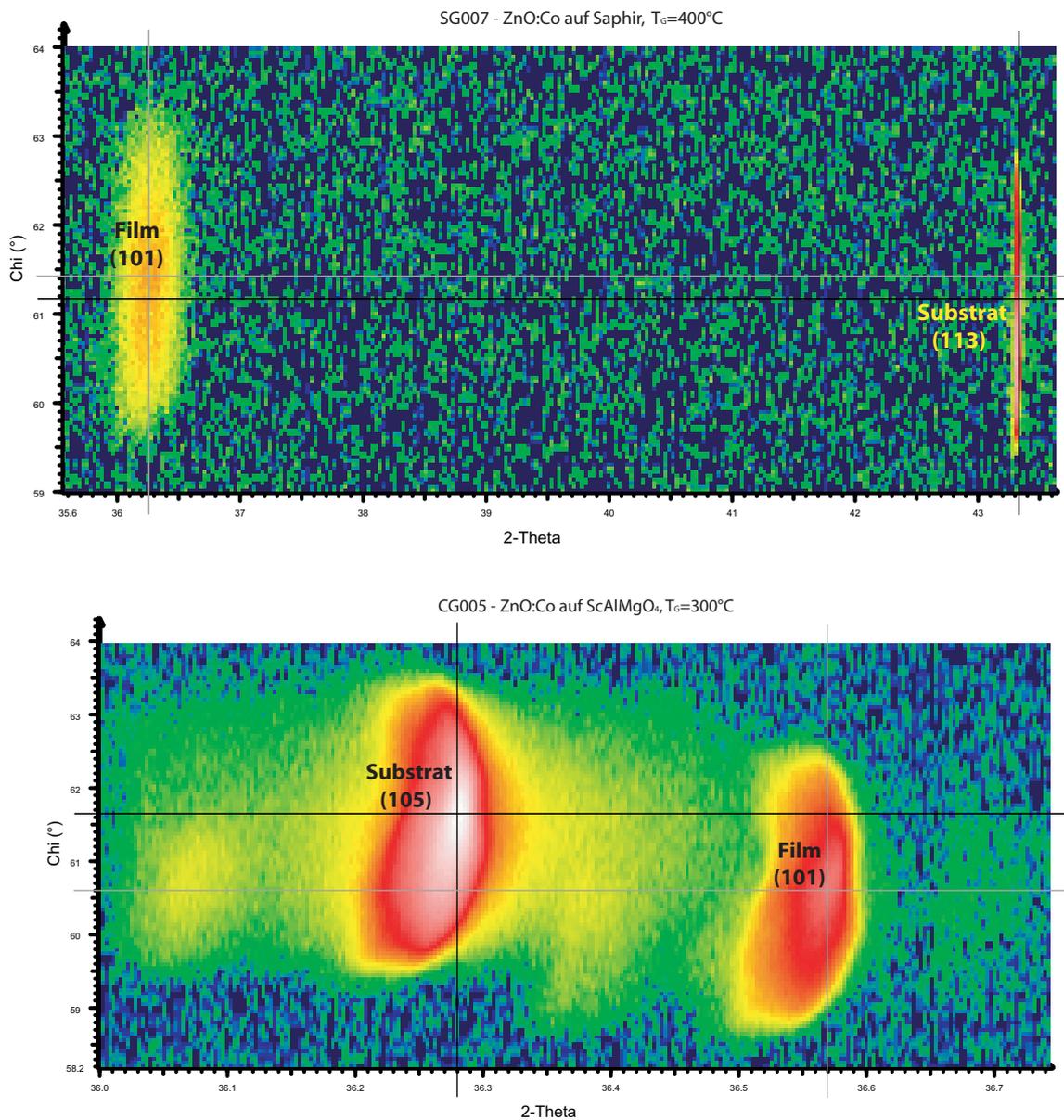


Abb. 5.12: Reciprocal space map $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ auf Al_2O_3 und ScAlMgO_4 , Serie 2. Film- und Substratreflex liegen bei Proben auf Al_2O_3 weiter voneinander entfernt. Um beide noch in einem Graphen darstellen zu können, muss dieser im Vergleich zu den ZnO - und ScAlMgO_4 -Graphen gestaucht werden. Abb. 5.13 zeigt Vergrößerungen von Film- und Substratpeak einer weiteren Al_2O_3 -Probe. Bei der reciprocal space map von ScAlMgO_4 erkennt man durch die Terrassenstruktur des Substrats verursachte „Geisterpeaks“.

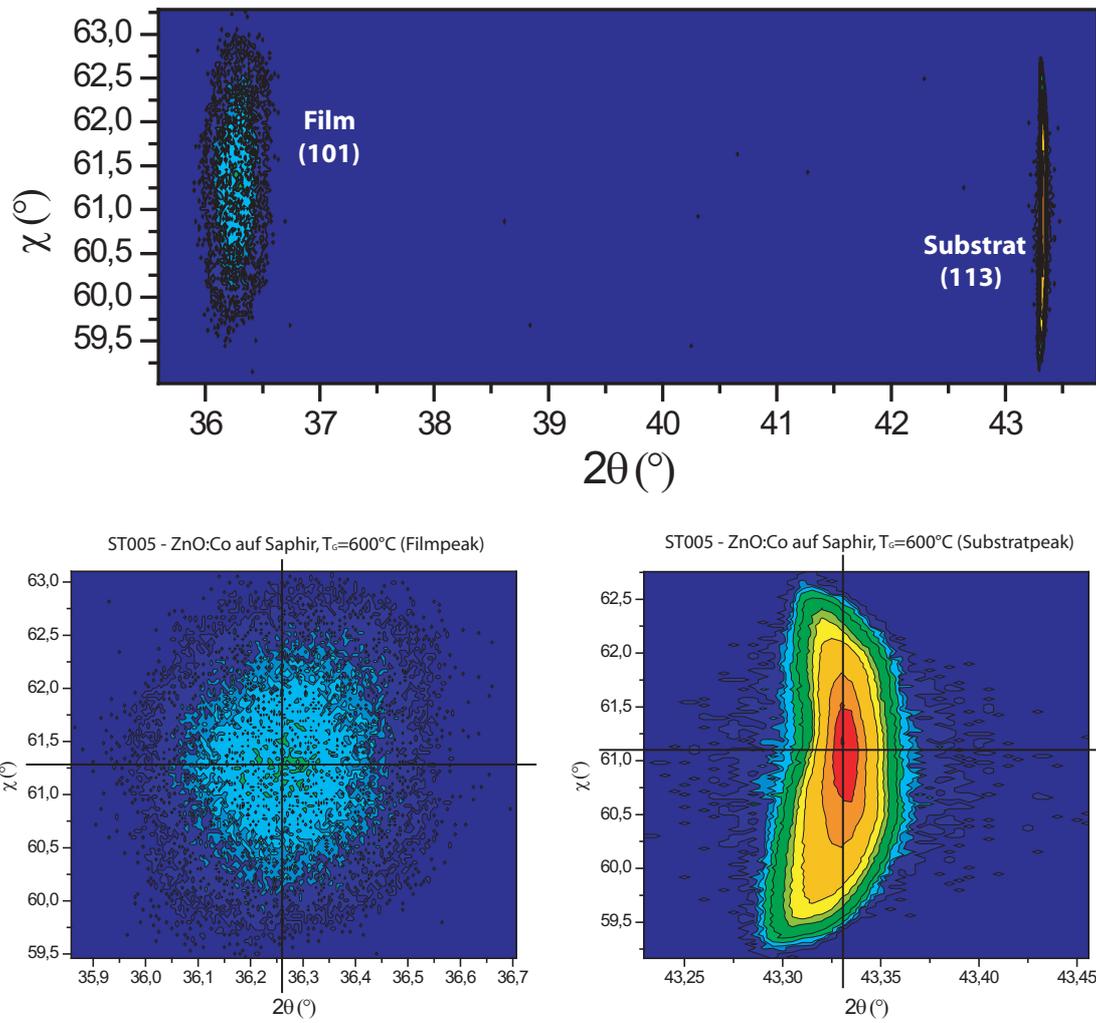


Abb. 5.13: Reciprocal space map ST005 ($\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ auf Al_2O_3)

5.1.3 Mosaizität (rocking curves)

Zur Beurteilung der kristallinen Qualität der $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ -Filme wurden rocking curves der Filmpeaks aufgenommen. Abbildung 5.14 zeigt die rocking curves der Filmserie 1 in einem Graphen. Aufgrund von unterschiedlichem Fehlschliff der Substrate und daher verschiedenen Offsets $\delta\omega$ liegen sie nicht alle beim gleichen Winkel ω_0 .

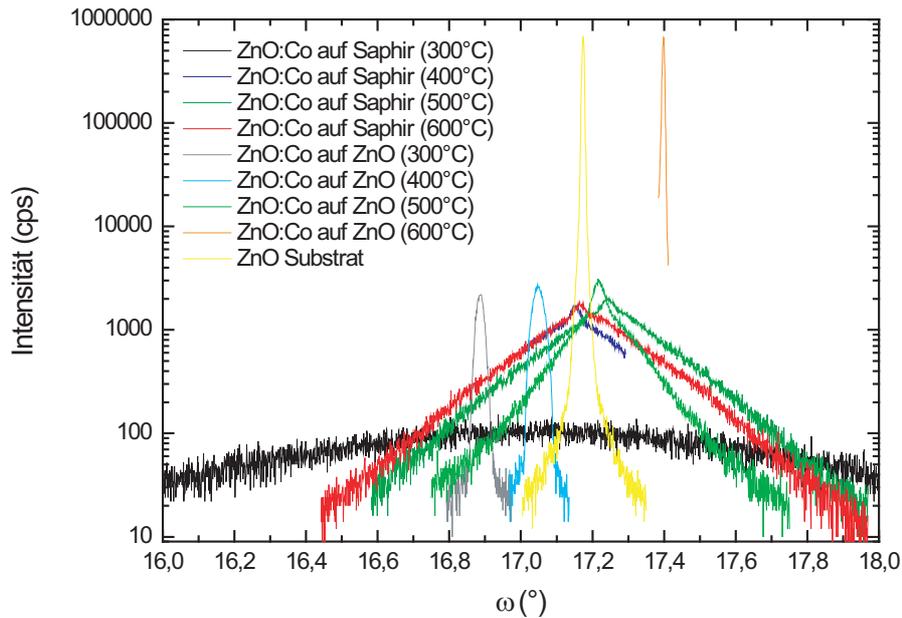


Abb. 5.14: Rocking curves der Filmserie 1 im Überblick

Umrechnung zwischen Gaußkurvenbreite und FWHM

Die Halbwertsbreite FWHM der rocking curve wird bestimmt, indem eine Gaußkurve an die Messkurve gefittet wird und deren Standardabweichung σ in die Halbwertsbreite umgerechnet wird:

$$\text{Gauß: } y = \frac{A}{\sigma\sqrt{\pi/2}} e^{-2\left(\frac{x-x_0}{\sigma}\right)^2} \quad (5.5)$$

$$\text{FWHM: } e^{-2\left(\frac{\frac{1}{2}\text{FWHM}}{\sigma}\right)^2} = \frac{1}{2} \quad (5.6)$$

$$-2\left(\frac{\text{FWHM}}{2\sigma}\right)^2 = -\ln 2$$

$$\frac{\text{FWHM}}{2\sigma} = \sqrt{\frac{\ln 2}{2}}$$

$$\text{FWHM} = \sigma\sqrt{2\ln 2} \approx 1,177\sigma$$

Messdaten

Auf der folgenden Doppelseite werden in Abb. 5.16 und 5.17 die rocking curves der Serie 1 gezeigt. In Tabelle 5.7 sind die abgelesenen Halbwertsbreiten notiert. Für die Filme auf ZnO-Substraten bewegen sie sich im Bereich von $0,03 - 0,04^\circ$. Dies ist deutlich schmaler als üblicherweise publizierte Werte [24, 146–148], unsere Filme haben also offensichtlich eine außerordentlich hohe kristalline Qualität.

Betrachtet man die rocking curves der auf Saphir gewachsenen Filme, so fällt auf, dass sie aus einer Überlagerung aus zwei Gaußkurven mit unterschiedlichen Breiten bestehen. Daher wurden in Tabelle 5.7 zwei FWHM-Werte angegeben. Diese Kurvenform deutet darauf hin, dass der Film seine Wachstumsmode ändert und aus zwei Lagen mit unterschiedlichen strukturellen Eigenschaften besteht [142, 148]. Die schmale rocking curve gehört zu einer parallel zur (0001)-Ebene des Substrats ausgerichteten Schicht, die anfangs lagenweise aufwächst. Ab einer gewissen Filmdicke wächst das $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ dann aber insel- oder säulenförmig weiter, was zu einer höheren Mosaizität und breiteren rocking curve führt.

Bis auf den bei 300°C gewachsenen Film zeigen alle Filme auf Saphir eine Doppeltau-Form. Die Filme auf ZnO hingegen lassen sich bis auf den bei 500°C gewachsenen mit nur einer einzelnen Gaußfunktion fitten. Da bei der letzten ZnO-Probe ($T_G = 600^\circ\text{C}$) Film- und Substratpeak nicht voneinander zu trennen sind, konnte dort nur die rocking curve Breite des Substratpeaks bestimmt werden. Das Film-signal ist deutlich kleiner und geht vermutlich im Fuß der Substrat-Glockenkurve unter.

		σ_1	σ_2	FWHM ₁	FWHM ₂
ZT001	ZnO:Co auf ZnO, $T_G = 300^\circ\text{C}$	—	$0,0228^\circ$	—	$0,027^\circ$
ZT002	ZnO:Co auf ZnO, $T_G = 400^\circ\text{C}$	—	$0,0340^\circ$	—	$0,040^\circ$
ZT003	ZnO:Co auf ZnO, $T_G = 500^\circ\text{C}$	$0,2193^\circ$	$0,0351^\circ$	$0,258^\circ$	$0,041^\circ$
ZT005	ZnO:Co auf ZnO, $T_G = 600^\circ\text{C}$	—	$0,0063^\circ$	—	$(0,0074^\circ)$
ST001	ZnO:Co auf Saphir, $T_G = 300^\circ\text{C}$	$1,3351^\circ$	—	$1,572^\circ$	—
ST002	ZnO:Co auf Saphir, $T_G = 400^\circ\text{C}$	$0,2522^\circ$	$0,0291^\circ$	$0,297^\circ$	$0,034^\circ$
ST003	ZnO:Co auf Saphir, $T_G = 500^\circ\text{C}$	$0,4190^\circ$	$0,1151^\circ$	$0,493^\circ$	$0,135^\circ$
ST005	ZnO:Co auf Saphir, $T_G = 600^\circ\text{C}$	$0,4418^\circ$	$0,1294^\circ$	$0,520^\circ$	$0,152^\circ$

Tab. 5.7: Rocking curve Breiten der Filmserie 1

Die folgende Tabelle 5.8 enthält die rocking curve Breiten der 350 nm–Filme. In Abbildung 5.15 sind Sättigungsmagnetisierung M_S (siehe SQUID–Ergebnisse im nächsten Abschnitt) und rocking curve Breite FWHM gegeneinander aufgetragen. Für die breiteren rocking curves der Filmserie 2 ist ein Trend erkennbar, dass eine höhere Mosaizität mit einer höheren Sättigungsmagnetisierung korreliert. Der Umkehrschluss gilt jedoch nicht; einige Filme mit schmalen rocking curves weisen ebenso hohe Magnetisierungswerte auf.

Probe	ZG008	ZG007	ZG006	ZG004	SG008	SG007	CG008
T_G	300°C	400°C	500°C	600°C	300°C	400°C	300°C
FWHM	0,04°	0,016°	0,5°	0,012°	0,77°	0,2°	0,2°

Probe	ZOG001	SOG001	Z3G001	S3G001	C3G001
T_G	400°C	300°C	400°C	300°C	300°C
FWHM	0,21°	0,65°	0,06°	0,8°	0,11°

Tab. 5.8: Rocking curve Breiten der Filmserie 2

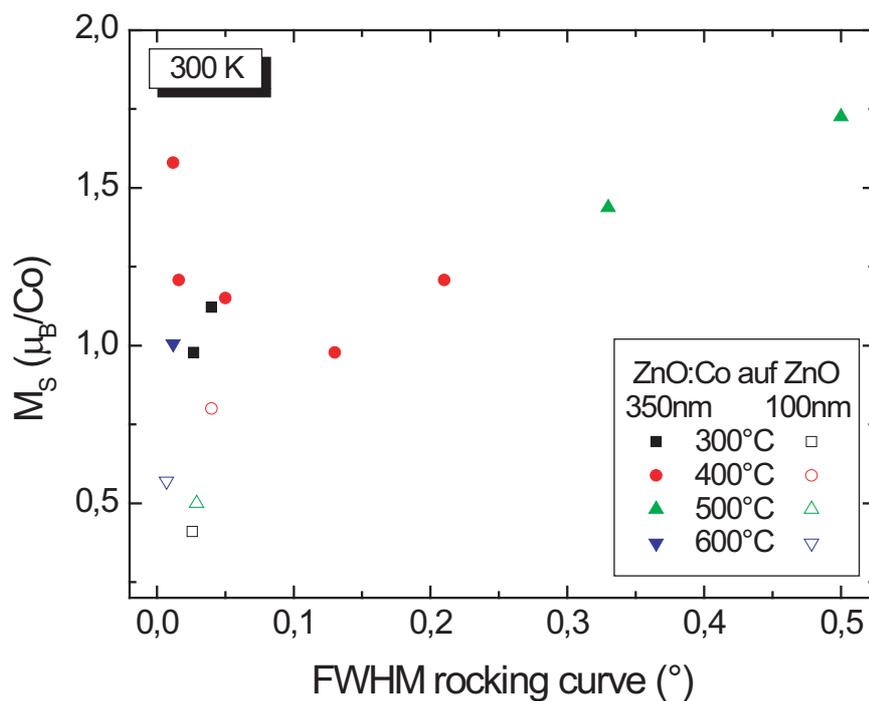


Abb. 5.15: Abhängigkeit der Sättigungsmagnetisierung M_S von der Halbwertsbreite FWHM der rocking curve (Serie 1 und 2)

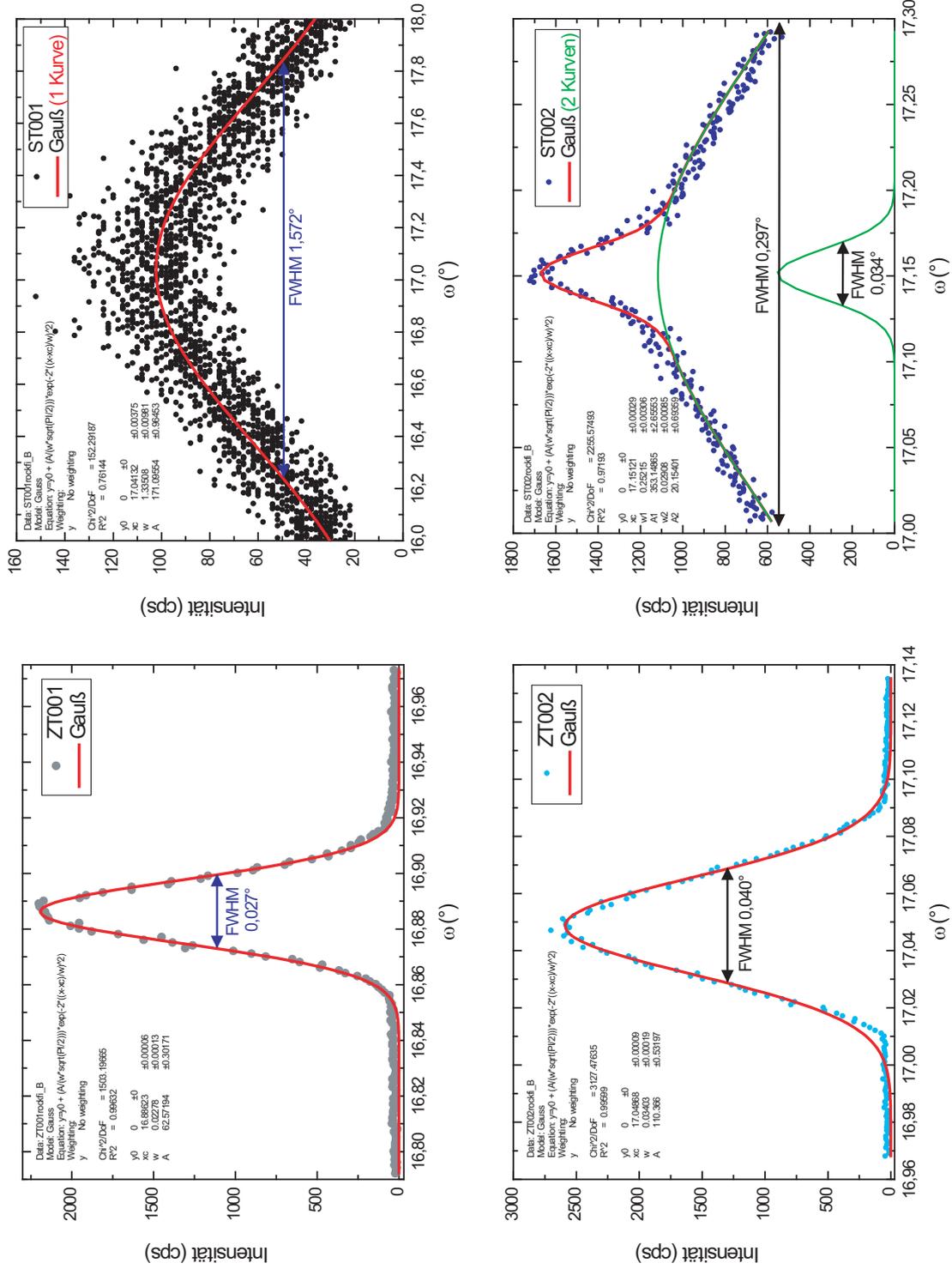


Abb. 5.16: Bestimmung der rocking curve Breite durch Gauß-Fits, Serie 1 (a)

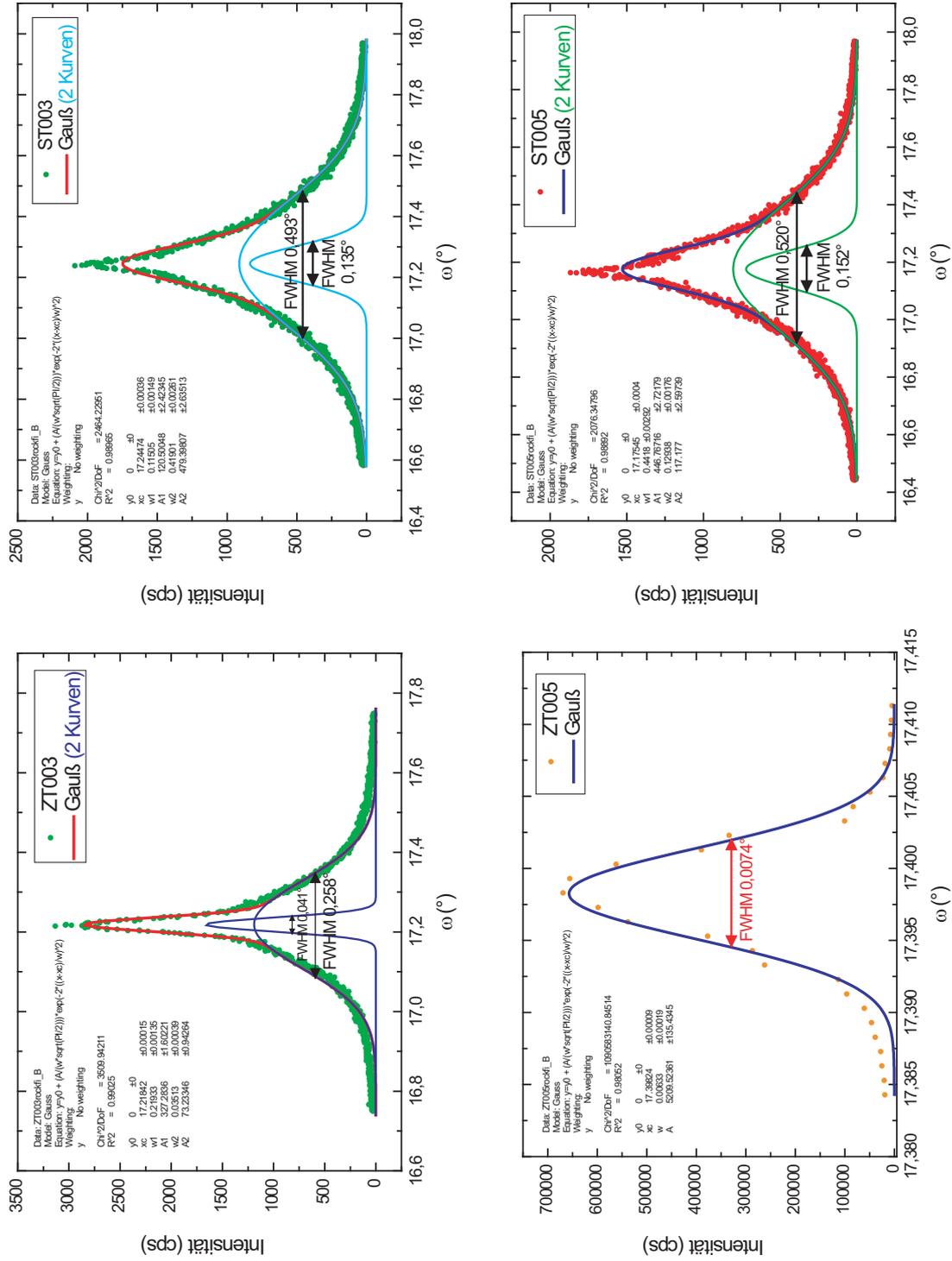


Abb. 5.17: Bestimmung der rocking curve Breite durch Gauß-Fits, Serie 1 (b)

5.2 SQUID–Ergebnisse

Von besonderem Interesse waren die magnetischen Eigenschaften der $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ -Filme. Sie wurden mit zwei Methoden untersucht, mit SQUID–Magnetometrie und mit XMCD. In diesem Abschnitt werden die SQUID–Messergebnisse vorgestellt, der nächste Abschnitt befasst sich mit den XMCD–Ergebnissen und einem zusammenfassenden Vergleich. Messmethode und -apparatur wurden in Abschnitt 3.4 beschrieben.

5.2.1 Substrate

Um ein Gefühl für die Größenordnung der Messsignale und des Untergrunds zu bekommen, wurden Magnetisierungskurven von einigen Substraten ohne Film aufgenommen. Abbildungen 5.18 und 5.19 zeigen eine Auswahl der Ergebnisse bei 300 K.

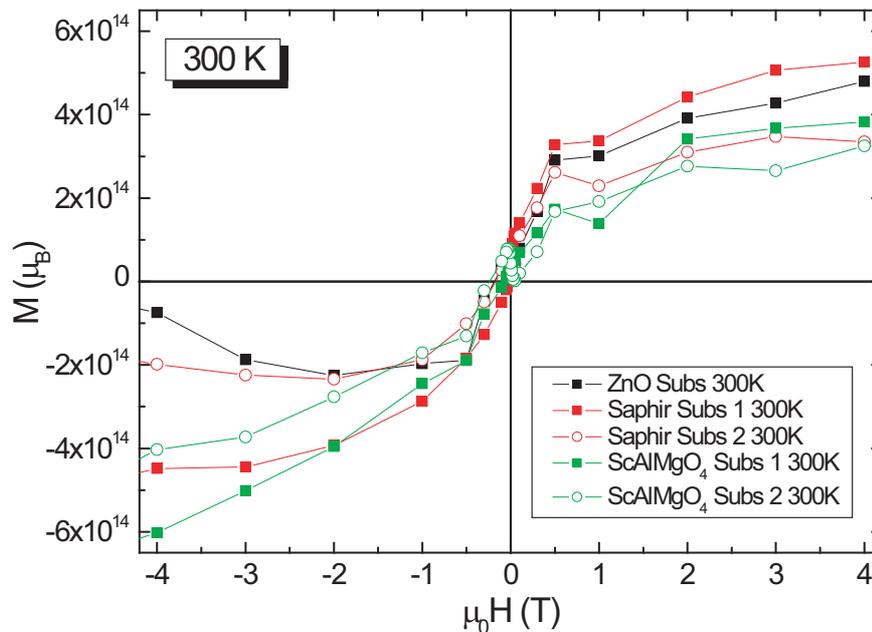


Abb. 5.18: Magnetisierungskurven von einigen Substraten

Die Magnetisierung der Substrate liegt meist im Bereich von $5 \cdot 10^{14} \mu_B$, d. h. noch gut eine Größenordnung oberhalb der Auflösungsgrenze des SQUID. Wie die folgenden Graphen zeigen werden, haben die $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ -Filme Sättigungsmagnetisierungen von $1-5 \cdot 10^{15} \mu_B$, also nochmal eine Größenordnung über den Substraten. Allerdings sieht man in Abbildung 5.19, dass die ZnO–Substrate stark streuen und teilweise eine erheblich höhere Magnetisierung aufweisen können. Dies liegt im Herstellungsprozess der ZnO–Einkristalle begründet, bei dem Verunreinigungen durch Übergangsmetallatome auftreten können. Handelt es sich dabei um magnetische Ver-

unreinigungen, können die Substrate bereits ein Signal in der Größenordnung der Magnetisierung des Films aufweisen und sind somit für unsere Zwecke nicht verwendbar. Die Substrate der Firma Crystec unterscheiden sich je nach Charge in der elektrischen Leitfähigkeit und dem magnetischen Moment und mussten jeweils vor der Verwendung gründlich untersucht werden.

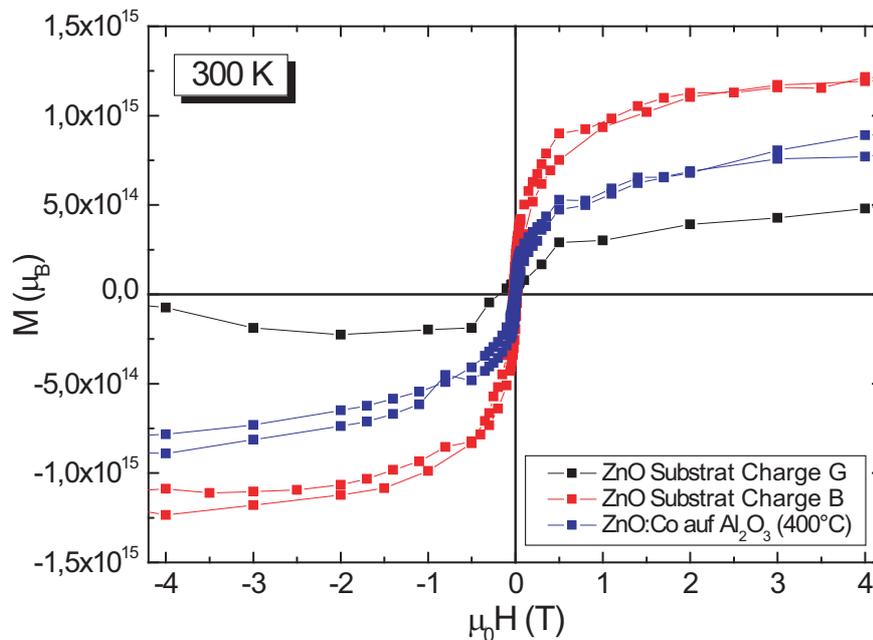


Abb. 5.19: Magnetisierungskurven von zwei ZnO-Substraten (schwarz, rot) und einem $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ -Film auf Saphir (blau) mit kleiner Sättigungsmagnetisierung. Die ZnO-Substrate können Sättigungsmagnetisierungen aufweisen, die im gleichen Bereich liegen wie Filme mit geringem Signal.

5.2.2 Serie 1 (100 nm $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ auf ZnO und Saphir)

Abbildung 5.20 zeigt die 300 K- $M(H)$ -Kurven der 100 nm dicken Filme aus Probenreihe 1. In den beiden kleinen oberen Graphen sind Messungen von ZnO- und Al_2O_3 -Substraten mit eingezeichnet. Während die ZnO-Substrate zwar eine größere Magnetisierung als die Al_2O_3 -Substrate und teilweise sogar $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ -Filme auf Al_2O_3 zeigen (siehe Abb. 5.19), ist sie trotzdem noch kleiner als Signale von $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ -Filmen auf ZnO. Auch die Filme auf Saphir ergeben ein größeres Signal als das zugehörige Substrat, mit Ausnahme des bei 400°C gewachsenen Films.

Bei der Filmserie auf ZnO ist kein klarer Trend mit der Wachstumstemperatur zu erkennen. Für 300°C ist die Sättigungsmagnetisierung am niedrigsten, für 400°C am höchsten, und bei 500°C und 600°C liegt sie dazwischen. Allenfalls die Kurvenform

scheint sich mit steigendem T_G immer mehr einer steilen ferromagnetischen Stufe zu nähern.

Auf Saphir ist die Sättigungsmagnetisierung bei 300°C am höchsten und bei 400°C am niedrigsten, gerade umgekehrt wie auf ZnO. Die Kurve ist für 300°C relativ flach, die übrigen Kurven zeigen steilere Stufen.

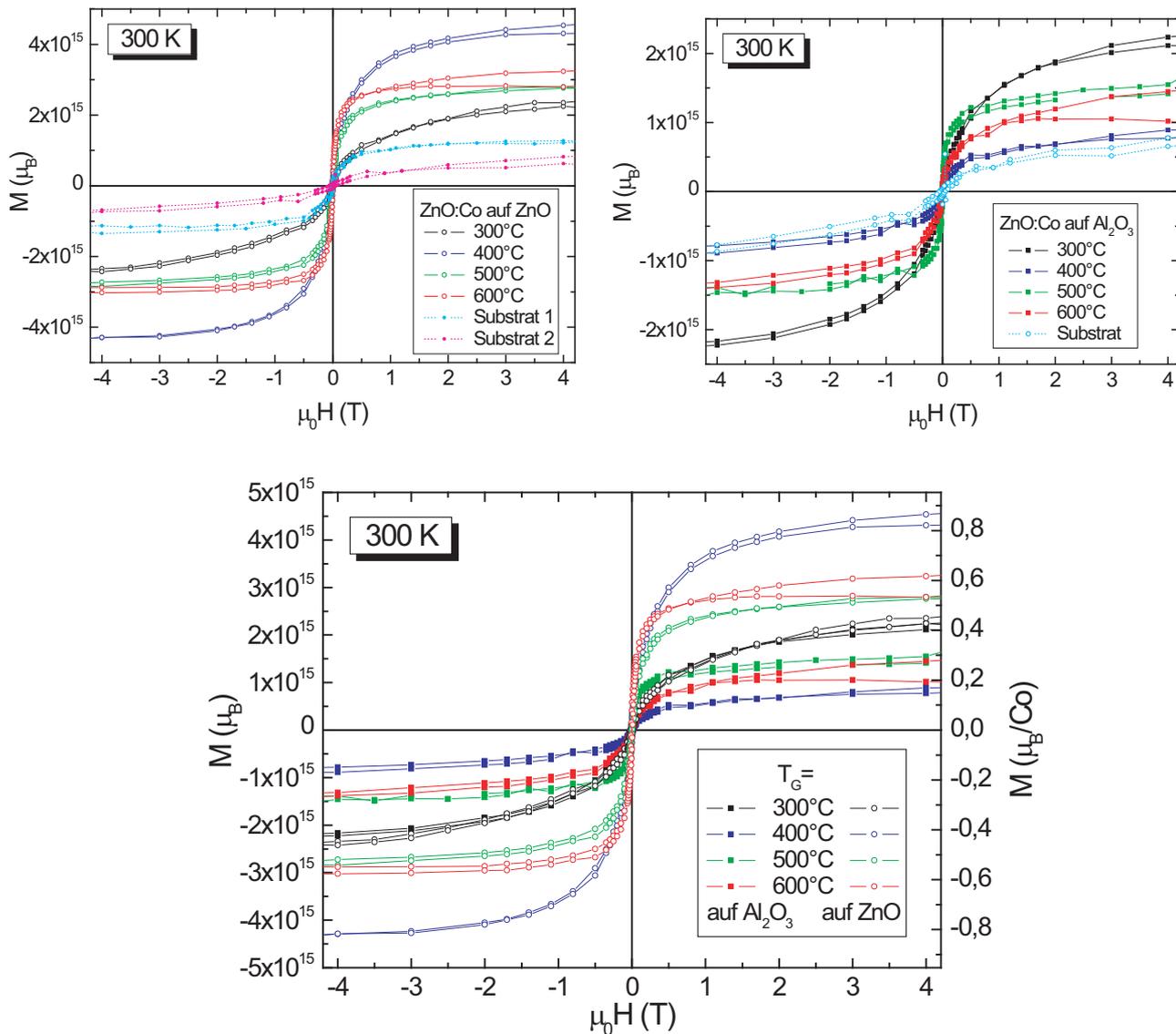


Abb. 5.20: Magnetisierungskurven der Filmserie 1. In den oberen beiden Graphen sind die Temperaturserien auf ZnO- und Saphir-Substraten separat eingezeichnet und mit den Werten für Substrate ohne Film verglichen. Der untere Graph zeigt alle Proben im Vergleich. Rechts ist die Magnetisierungsskala in μ_B/Co umgerechnet (unter der Annahme, dass alle Filme 100 nm dick sind).

Abbildung 5.21 zeigt die Remanenz in Abhängigkeit von der Temperatur für die Proben der Serie 1. Man sieht, dass die Proben mit den höchsten Sättigungsmagnetisierungen bei 300 K aus Abb. 5.20 nicht unbedingt die höchste Remanenz aufweisen. Vielmehr besitzen die Proben die höchste Remanenz, deren Kurvenform am nächsten an einer Stufe liegt. Dies ist im direkten Vergleich der Abbildungen auf dieser und der vorigen Seite schön zu sehen.

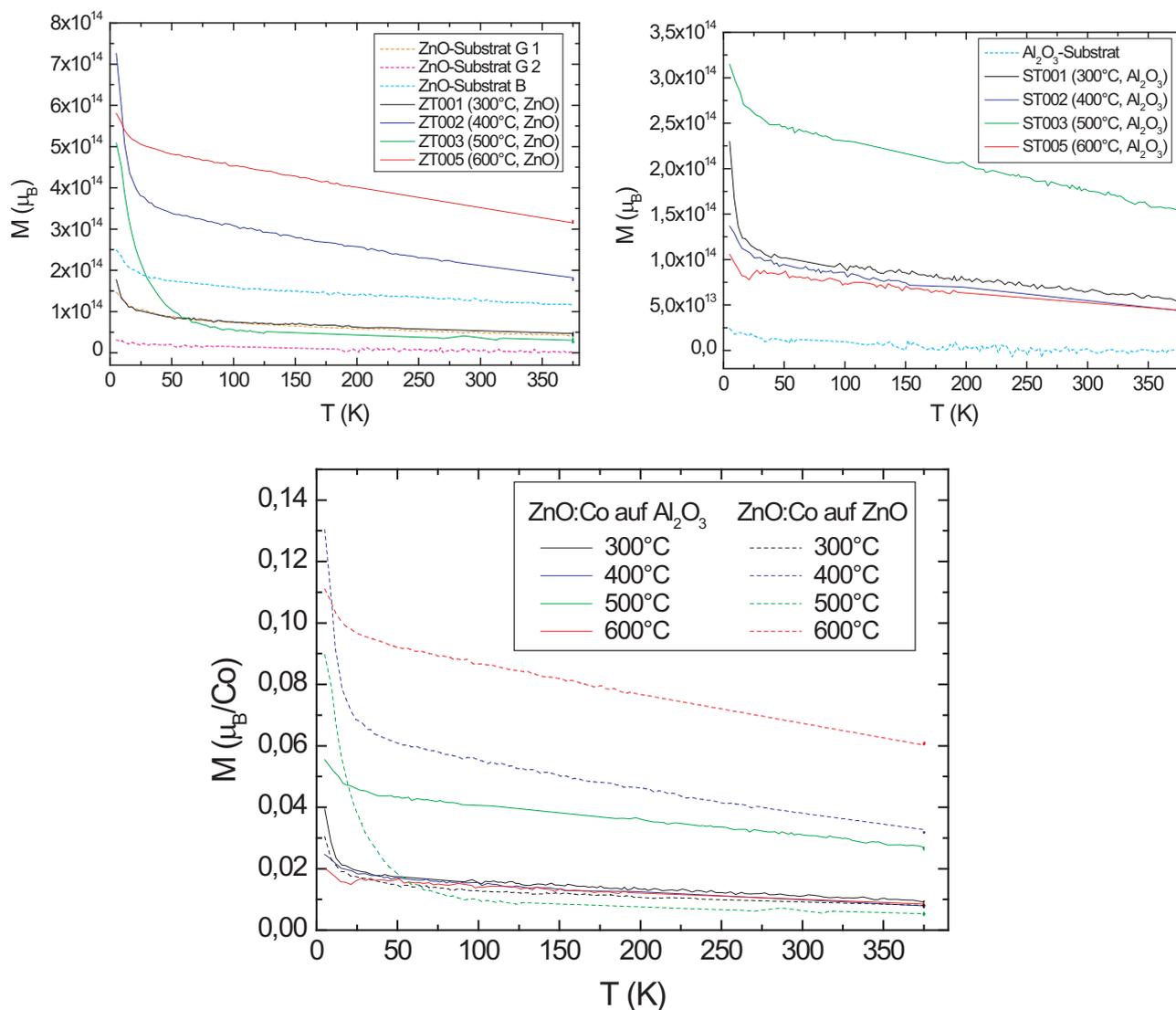


Abb. 5.21: Temperaturabhängigkeit der Remanenz bei Filmserie 1. Die oberen beiden Graphen zeigen die Proben auf ZnO- und Saphir-Substraten zusammen mit einigen Werten für Substrate ohne Film. Das mit eingezeichnete ZnO-Substrat aus Charge B zeigt selbst bereits Ferromagnetismus mit vergleichbarer Remanenz. Allerdings ist die Sättigungsmagnetisierung, die bei XMCD hauptsächlich untersucht wurde, für die Substrate deutlich kleiner als für $Zn_{1-x}Co_xO$ -Filme (siehe Abb. 5.23). Im unteren Graph sind alle Proben zum Vergleich eingezeichnet.

Die Form der $M(T)$ -Kurven wurde in Abschnitt 3.4.3 bereits diskutiert. Wenn man den Verlauf der Kurven für größere Temperaturen linear fortsetzt, so würde die Remanenz erst bei Temperaturen von 500°C bis 700°C auf 0 sinken (siehe Abb. 5.22). Allerdings ist nicht gesagt, dass eine lineare Fortsetzung physikalisch korrekt wäre. Die Magnetisierung könnte auch plötzlich auf 0 abfallen. Die lineare Fortsetzung entspricht eher einer groben Abgrenzung der Curietemperatur nach oben. Experimentell kann der weitere Kurvenverlauf mit unserem SQUID-Magnetometer nicht überprüft werden, da die Anlage nicht für derart hohe Temperaturen ausgelegt ist¹. In der Literatur werden $M(T)$ -Kurven wie in Abb. 5.21 auf der vorigen Seite häufig bereits als Beleg von Ferromagnetismus in $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ mit einer Curietemperatur über Raumtemperatur herangezogen [11, 36, 149].

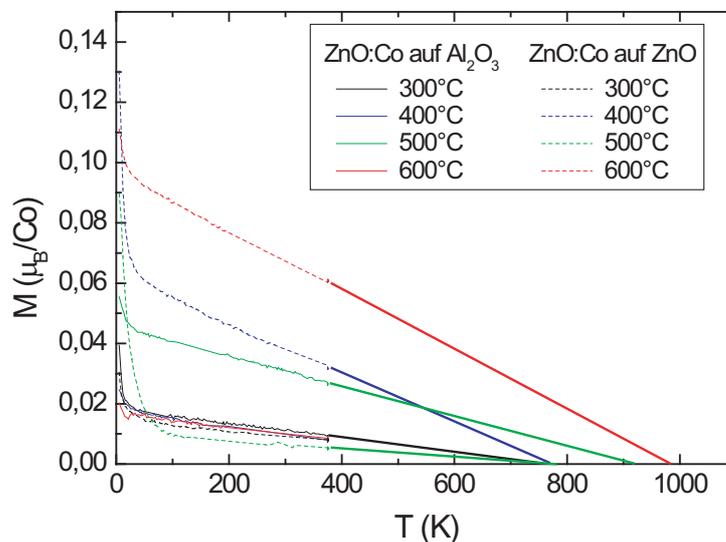


Abb. 5.22: Lineare Fortsetzung der $M(T)$ -Kurven für hohe Temperaturen. Erst zwischen 750 K und 1000 K ginge die Remanenz auf 0 zurück.

5.2.3 Serie 2 (350 nm-Filme auf ZnO, Saphir und ScAlMgO_4)

In den Abbildungen 5.23 und 5.24 sind die $M(H)$ -Messungen der 350 nm Filme (Serie 2) auf den drei unterschiedlichen Substraten aufgeführt. Auf der rechten Seite der Graphen befindet sich jeweils eine in μ_B/Co umgerechnete Magnetisierungsskala, um die dicken mit den dünnen Filmen direkt vergleichen zu können. Darauf wird in Abschnitt 5.2.4 noch näher eingegangen. Die Magnetisierung der in den ersten Graphen von Abb. 5.23 mit eingezeichneten Substrate kann natürlich nicht in μ_B/Co angegeben werden, für diese Substratkurven gilt nur die linke Absolutskala in μ_B .

¹ Im Normalbetrieb bis 375 K, mit Ofeneinsatz bis 800 K. Der Ofeneinsatz ist allerdings wieder nicht für tiefe Temperaturen geeignet. Es ist also nicht möglich, ohne Ausbau der Probe von 5 K bis 800 K am Stück zu messen.

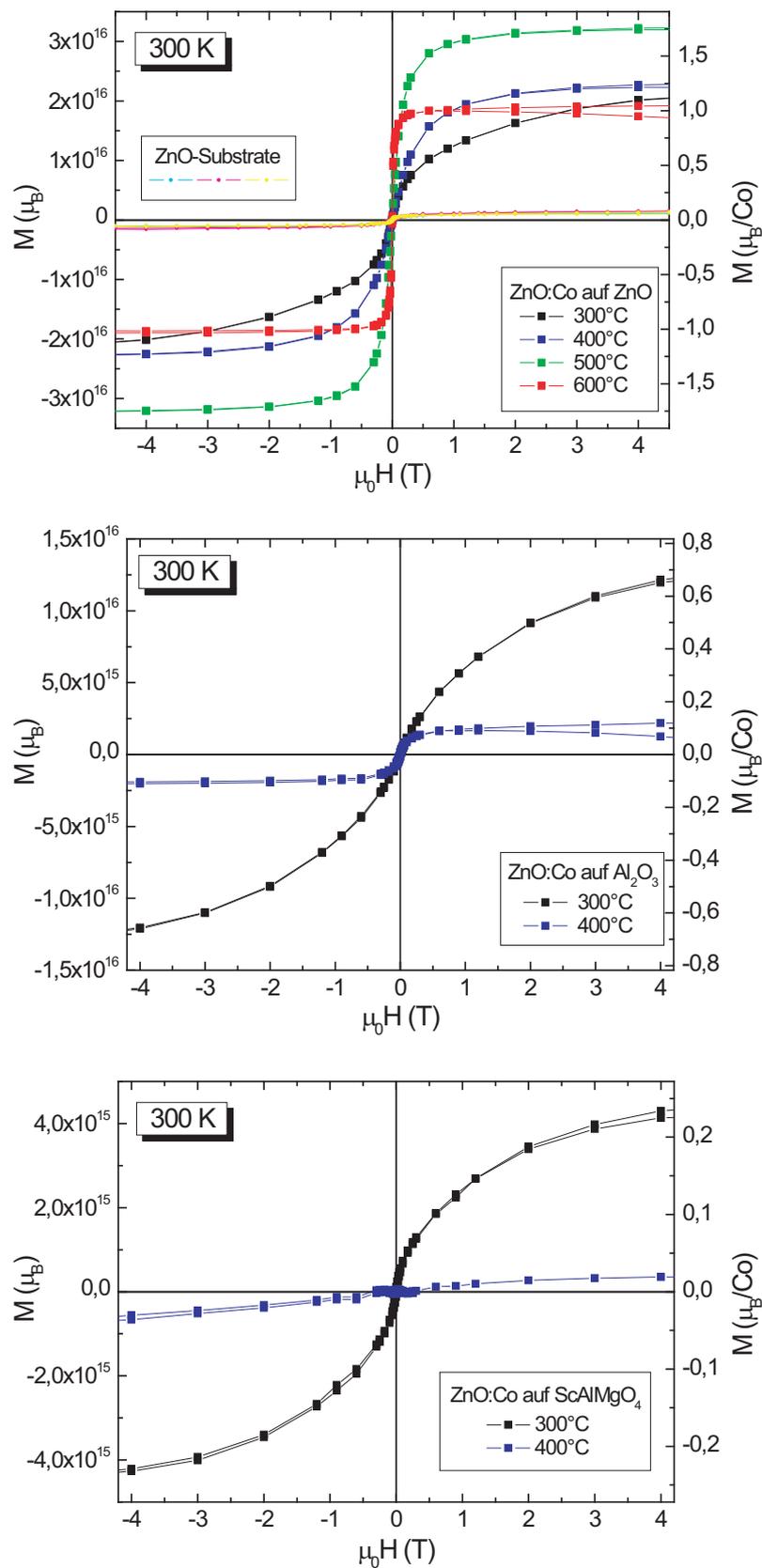


Abb. 5.23: Magnetisierungskurven der Filmserie 2 (350 nm dicke Filme)

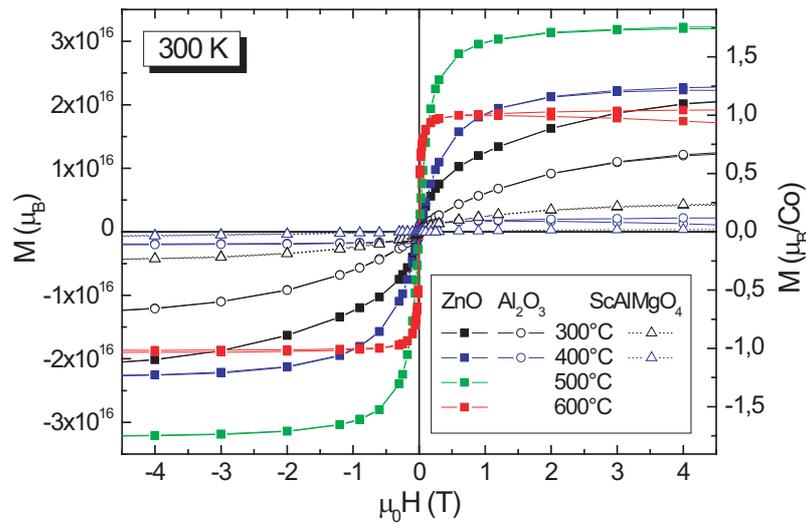


Abb. 5.24: Magnetisierungskurven der Filmserie 2 (350 nm dicke Filme)

Die dicken Filme zeigen die gleiche Tendenz, dass die $M(H)$ -Stufenform für höhere Wachstumstemperaturen zunehmend steiler wird. Für die Filme auf Al_2O_3 und ScAlMgO_4 nimmt allerdings die Sättigungsmagnetisierung für $T_G > 300^\circ\text{C}$ deutlich ab. Die XMCD-Messungen wurden daher an Filmen mit Wachstumstemperatur $T_G = 300^\circ\text{C}$ durchgeführt. Bei den Filmen auf ZnO hat der bei $T_G = 500^\circ\text{C}$ gewachsene Film eine eineinhalb mal so große Sättigungsmagnetisierung wie die übrigen drei Filme. Bei den dünnen Filmen war der 400°C -Film derjenige mit der höchsten Sättigungsmagnetisierung. Generell scheinen beim Wachstum auf ZnO Temperaturen zwischen 400°C und 500°C zu den am stärksten ferromagnetischen Filmen zu führen.

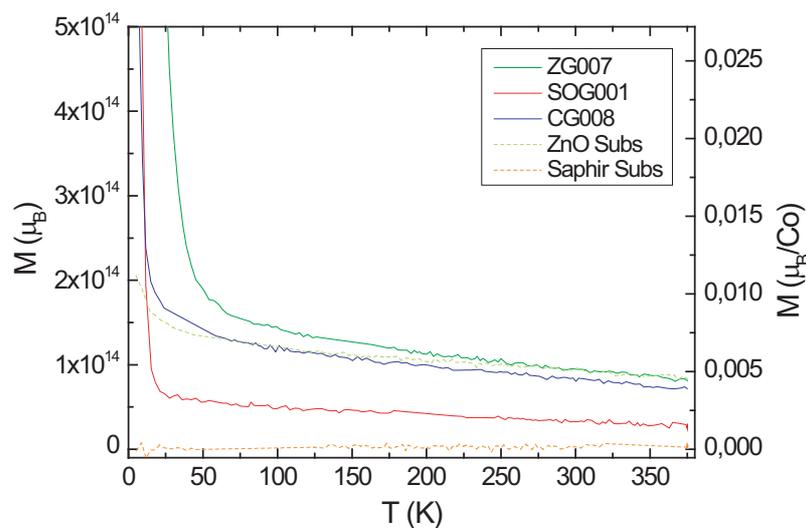


Abb. 5.25: $M(T)$ einiger Proben aus der Filmserie 2

Abbildung 5.25 zeigt $M(T)$ -Kurven einiger Proben aus der Filmserie 2. Es wurden hier nur an wenigen Proben $M(T)$ -Messungen durchgeführt, daher ist in den Graphen die Probe SOG001 statt einer „normalen“ Probe auf Saphir-Substrat mit eingezeichnet. Dabei handelt es sich um einen Film, der in Sauerstoff-Atmosphäre gewachsen wurde und ein etwas kleineres Moment hat als der vergleichbare Film, der in Ar-Atmosphäre gewachsen wurde (vgl. Abb. 5.28). Die $M(T)$ -Kurven zeigen das gleiche Verhalten wie bei den dünnen Filmen. Es fällt lediglich auf, dass die Remanenz der Filme auf Saphir und ScAlMgO_4 bereits deutlich früher einen starken Einbruch verzeichnet als der Film auf ZnO.

5.2.4 Vergleich von Serie 1 und Serie 2

In den beiden folgenden Abbildungen 5.26 und 5.27 sind die $M(H)$ -Messungen der beiden Filmserien unterschiedlicher Dicke (100 nm bzw. 350 nm) zusammen dargestellt. Um die Werte direkt miteinander zu vergleichen, muss für die Magnetisierung die relative Einheit μ_B/Co gewählt werden, da das absolute Signal der dicken Filme natürlich deutlich größer als das der dünnen Filme ist.

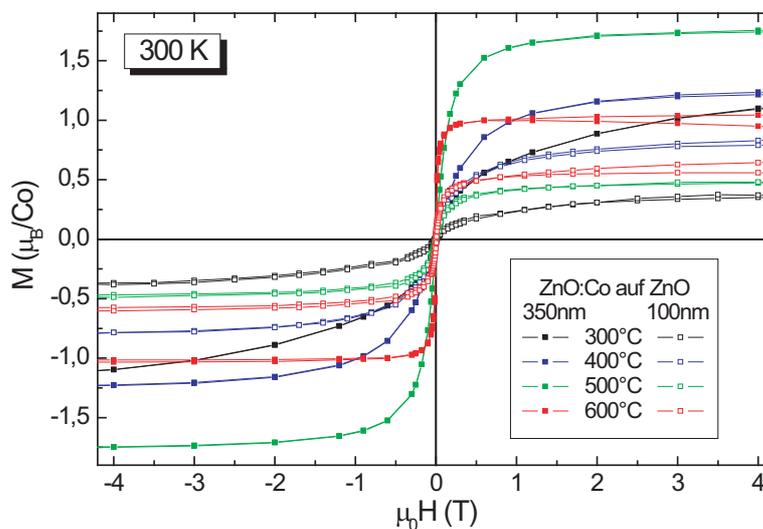


Abb. 5.26: $M(H)$ -Kurven von $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ auf ZnO, Filmserien 1/2 im Vergleich

Erstaunlicherweise liegen die Magnetisierungswerte der dicken Filme trotzdem noch deutlich (Faktor 2-3,5) über denen der dünnen Filme (einzige Ausnahme bilden die bei 400°C auf Saphir gewachsenen Proben, dort sind beide Signale etwa gleich groß). Eine mögliche Erklärung, die bei der Diskussion der XMCD-Ergebnisse im nächsten Abschnitt wieder aufgegriffen wird, ist eine unmagnetische Schicht (magnetic dead layer) an der Oberfläche der Probe. Wenn sich die Atome an der Oberfläche anders anordnen und dadurch eine unmagnetische Schicht entsteht, die sowohl bei den

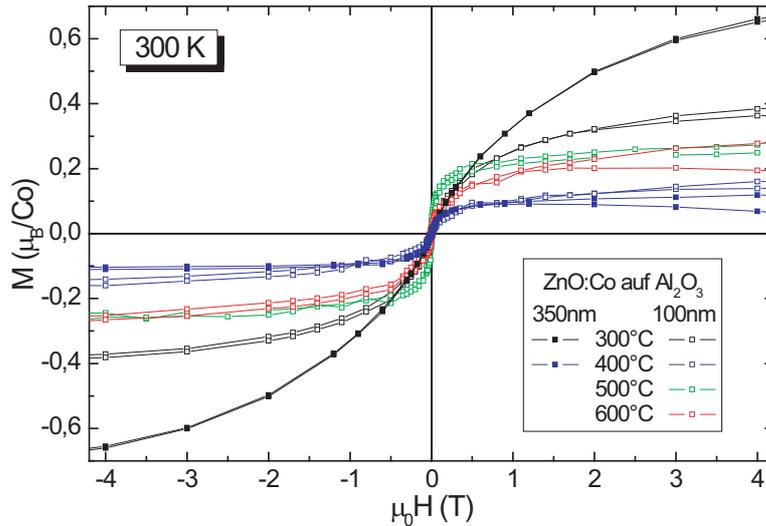


Abb. 5.27: $M(H)$ -Kurven von $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ auf Al_2O_3 , Filmserien 1/2 im Vergleich

100 nm- als auch den 350 nm-Filmen etwa die gleiche Dicke hat, dann ist das auf das Gesamtvolumen normierte Signal für die dicken Filme größer. Um dies zu überprüfen, bietet sich unmittelbar an, weitere Filmserien mit unterschiedlichen Schichtdicken zu wachsen.

Auch aus lediglich zwei Messungen bei unterschiedlichen Filmdicken lässt sich die Dicke d_{mdl} eines hypothetischen magnetic dead layer folgendermaßen abschätzen: Seien M_d Sättigungsmagnetisierungen von bis auf die Filmdicke d identischen Proben. Trägt die Oberflächenschicht nichts zur Sättigungsmagnetisierung bei und der Rest des Films ist dafür homogen ferromagnetisch, so gilt

$$M_d = b \cdot (d - d_{\text{mdl}}) \quad (5.7)$$

mit einer unbekanntes Konstante b , die die Einheit $\frac{\text{Magnetisierung}}{\text{Schichtdicke}}$ hat.

Liest man aus Abb. 5.20 und 5.24 die Werte der Magnetisierung bei 4 T der vier Filme auf ZnO ab und berechnet aus jeweils einem Wertepaar $M_{350\text{ nm}}$ und $M_{100\text{ nm}}$ die Dicke der unmagnetischen Schicht, so kommen Werte zwischen 41 und 76 nm heraus (siehe Tabelle 5.9). Ob dies realistische Werte sind, ist fragwürdig, da die Eindringtiefe des FY im gleichen Bereich liegt bzw. sogar geringer ist [110].

$\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ auf ZnO	$M_{350\text{ nm}} [10^{14} \mu\text{B}]$	$M_{100\text{ nm}} [10^{14} \mu\text{B}]$	$b [10^{14} \frac{\mu\text{B}}{\text{nm}}]$	$d_{\text{mdl}} [\text{nm}]$
$T_G = 300^\circ\text{C}$	2,02	0,24	0,00714	67
$T_G = 400^\circ\text{C}$	2,26	0,43	0,00732	41
$T_G = 500^\circ\text{C}$	3,21	0,28	0,01172	76
$T_G = 600^\circ\text{C}$	1,88	0,30	0,00632	53

Tab. 5.9: Berechnung der Dicke einer hypothetischen unmagnetischen Schicht (magnetic dead layer) anhand der Proben auf ZnO aus Serie 1 und 2

5.2.5 Proben a) in Sauerstoffatmosphäre und b) mit 3% Co

In Abschnitt 3.1 wurden die für das Filmwachstum relevanten PLD-Parameter besprochen. In den Probenserien 1 und 2 wurden Substrattyp, Schichtdicke (Anzahl der Laserpulse) und Wachstumstemperatur T_G variiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden aber auch Filme in Sauerstoff- statt Argon-Atmosphäre gewachsen sowie Filme mit einem Cobalt-Gehalt von 3% statt 5%. Dabei sollte versucht werden, durch Variation des Sauerstoffpartialdrucks und der Cobalt-Dotierkonzentration Hinweise auf den Einfluss der stöchiometrischen Zusammensetzung der Filme auf den Magnetismus zu erhalten.

Da es sich jeweils nur um zwei Messungen und keine ganze Messreihe handelt, wird auf eine ausführliche Diskussion verzichtet und es werden lediglich die Messergebnisse kurz vorgestellt. Abbildung 5.28 zeigt die $M(H)$ -Kurven von je zwei Filmen auf ZnO bei $T_G = 400^\circ\text{C}$ und auf Al_2O_3 bei $T_G = 300^\circ\text{C}$, einer davon in Ar-Atmosphäre und der andere in O_2 -Atmosphäre gewachsen. Man erkennt, dass die unter Sauerstoffmangel gewachsenen Filme leicht höhere Sättigungsmagnetisierungen und eine steilere $M(H)$ -Stufenform aufweisen. Sauerstoffmangel scheint also den Ferromagnetismus zu begünstigen, evtl. aufgrund einer größeren Kristalldefektdichte bei nichtstöchiometrischem Zn/O-Verhältnis.

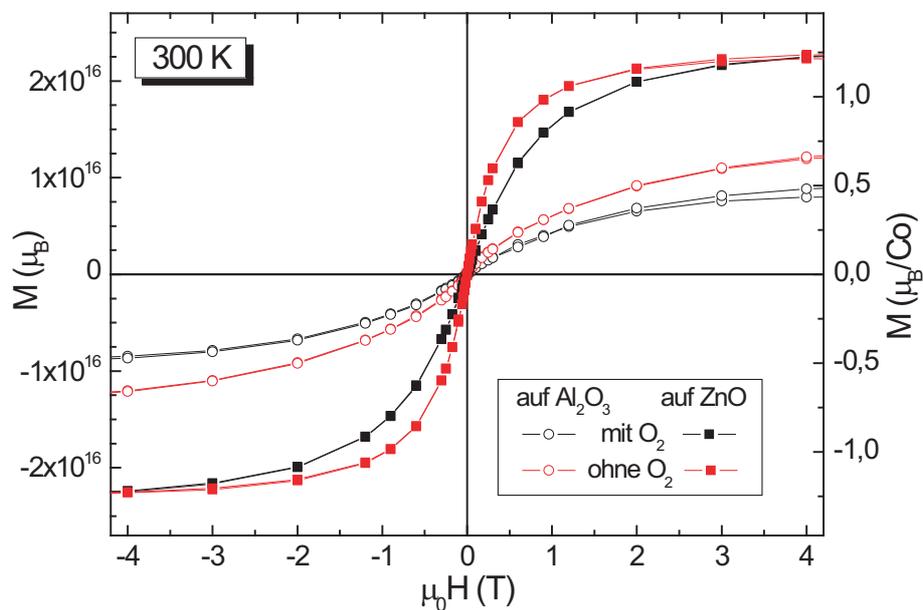


Abb. 5.28: $M(H)$ -Messungen von in Sauerstoffatmosphäre gewachsenen Proben

In Abbildung 5.29 werden $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ -Filme mit $x = 3\%$ und 5% Co auf den drei Substraten miteinander verglichen. Das obere Diagramm zeigt die absoluten Magnetisierungswerte. Natürlich sind die Werte für die Proben mit dem höheren Co-Gehalt größer, daher sind die Kurven zum direkten Vergleich im unteren Graphen auf μ_B/Co normiert. Die Filme auf ZnO wurden bei 400°C gewachsen, die auf Al_2O_3 und ScAlMgO_4 bei 300°C . Während die unterschiedliche Cobalt-Konzentration in den Filmen auf Saphir für Kurvenform und Sättigungsmagnetisierung keine Rolle zu spielen scheint, erlebt man bei der ScAlMgO_4 - und vor allem der ZnO-Probe eine Überraschung: Erstere hat für $x = 3\%$ eine steilere Stufenform, letztere gar eine höhere Sättigungsmagnetisierung. Ob es sich hier um einen echten physikalischen Effekt oder lediglich eine Verunreinigung der Probe und dadurch einen Messfehler handelt, kann nicht geklärt werden, bevor noch weitere Proben mit 3% Co hergestellt und gemessen wurden.

5.2.6 Orientierung der Probe im B -Feld

Da in den XMCD-Messungen im nächsten Abschnitt der Winkel zwischen B -Feld und Filmoberfläche zwischen 90° (senkrecht, $\text{srot} = 0^\circ$) und 15° (streifender Einfall, $\text{srot} = 75^\circ$) variiert wurde, die Proben im SQUID-Strohalm aber normalerweise mit der Filmoberfläche parallel zu B eingebaut werden, wurde eine Probe (ZG005, $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ auf ZnO bei $T_G = 300^\circ\text{C}$) testweise auch senkrecht zu B im SQUID gemessen. Abbildung 5.30 zeigt die Messkurven für beide Orientierungen der Probe. Es ist kein nennenswerter Unterschied zu erkennen. Wenn es eine magnetische Anisotropie im Film gibt, so hat diese bei 300 K und 4 T keine Auswirkungen auf die Magnetisierung mehr. Wir können also davon ausgehen, dass die magnetischen Momente bei 4 T komplett parallel zum Feld ausgerichtet sind.

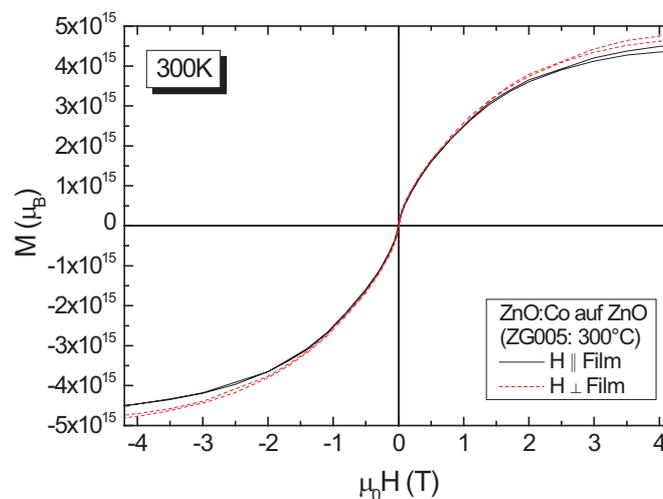


Abb. 5.30: Magnetisierungskurven bei paralleler und senkrechter Orientierung der Probe im B -Feld. Damit die Probe senkrecht im SQUID-Strohalm Platz hat, musste sie zersägt werden, daher auch der verhältnismäßig kleine Absolutwert für M .

5.3 XMCD–Ergebnisse

Die folgende Tabelle 5.10 zeigt einen Überblick über die Proben, die am ESRF in Grenoble gemessen wurden. Allerdings sind nicht alle Messdaten verwertbar; so ging beispielsweise bei den Messungen bei $B = \pm 5$ T der fluorescence yield in Sättigung, und bei den Proben auf den gut isolierenden Substraten Saphir und ScAlMgO₄ verhindern Aufladungseffekte teilweise die Auswertung des total electron yield.

Für nahezu alle Zn_{1-x}Co_xO–Filme wurden Winkelserien bei $B = \pm 4$ T aufgenommen ($\theta = 0^\circ, 15^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 75^\circ$). Für zwei Zn_{1-x}Co_xO–Filme auf ZnO wurden ausführliche Hystereseschleifen aufgenommen, bei den übrigen wurden einzelne Spektren bei niedrigeren Feldern ($B = \pm 1$ T und $\pm 0,5$ T) gemessen.

		XMCD Co ($B = \pm 4$ T)			XMCD Co, 75°		Hysteresese
		0°	$15^\circ\text{--}60^\circ$	75°	$B = \pm 1$ T	$B = \pm 0,5$ T	75°
ZG008	300 K	✓	✓	✓	✓	✓	—
($T_G = 300^\circ\text{C}$)	10 K	✓	✓	✓	✓	✓	✓
ZG007	300 K	✓	✓	✓	—	—	✓
($T_G = 400^\circ\text{C}$)	10 K	(5 T)	(5 T)	(5 T)	—	—	✓
ZG006	300 K	(5 T)	—	—	—	—	—
($T_G = 500^\circ\text{C}$)	10 K	(5 T)	(5 T)	(5 T)	—	—	—
ZG004	300 K	✓	—	✓	—	—	—
($T_G = 600^\circ\text{C}$)	10 K	✓	—	✓	✓	—	—
ZnO Subs	300 K	—	—	✓	—	—	—
	10 K	—	—	✓	✓	✓	—
SG008	300 K	✓	✓	✓	✓	✓	—
($T_G = 300^\circ\text{C}$)	10 K	✓	✓	✓	✓	✓	—
Al ₂ O ₃ Subs	300 K	—	—	—	—	—	—
	10 K	—	—	✓	—	—	—
CG008	300 K	✓	✓	✓	✓	✓	—
($T_G = 300^\circ\text{C}$)	10 K	✓	✓	✓	✓	✓	—
ScAlMgO ₄ Subs	300 K	—	—	—	—	—	—
	10 K	—	—	✓	—	—	—

Tab. 5.10: Übersicht über die am ESRF gemessenen Proben.

Es wurde jeweils auch ein Substrat ohne Film bei verschiedenen Absorptionskanten gemessen, um sicherzustellen, dass sie kein Cobalt oder Eisen enthalten. Abbildung 5.31 zeigt die Rohspektren der Substrate im Energiebereich der Co–Kanten jeweils im Vergleich zu den Spektren von Filmen. Obwohl in den ZnO– und ScAlMgO₄–Substraten offensichtlich Cobalt in Spuren vorhanden ist (die L_{2,3}–Kanten sind noch zu erkennen), ist das Signal um mindestens zwei Größenordnungen kleiner als das Signal vom Zn_{1-x}Co_xO–Film und hat somit keinen Einfluss auf unsere Messergebnisse. Im Signal des Al₂O₃–Substrats sind an den Positionen der Co–Kanten keine Peaks zu erkennen.

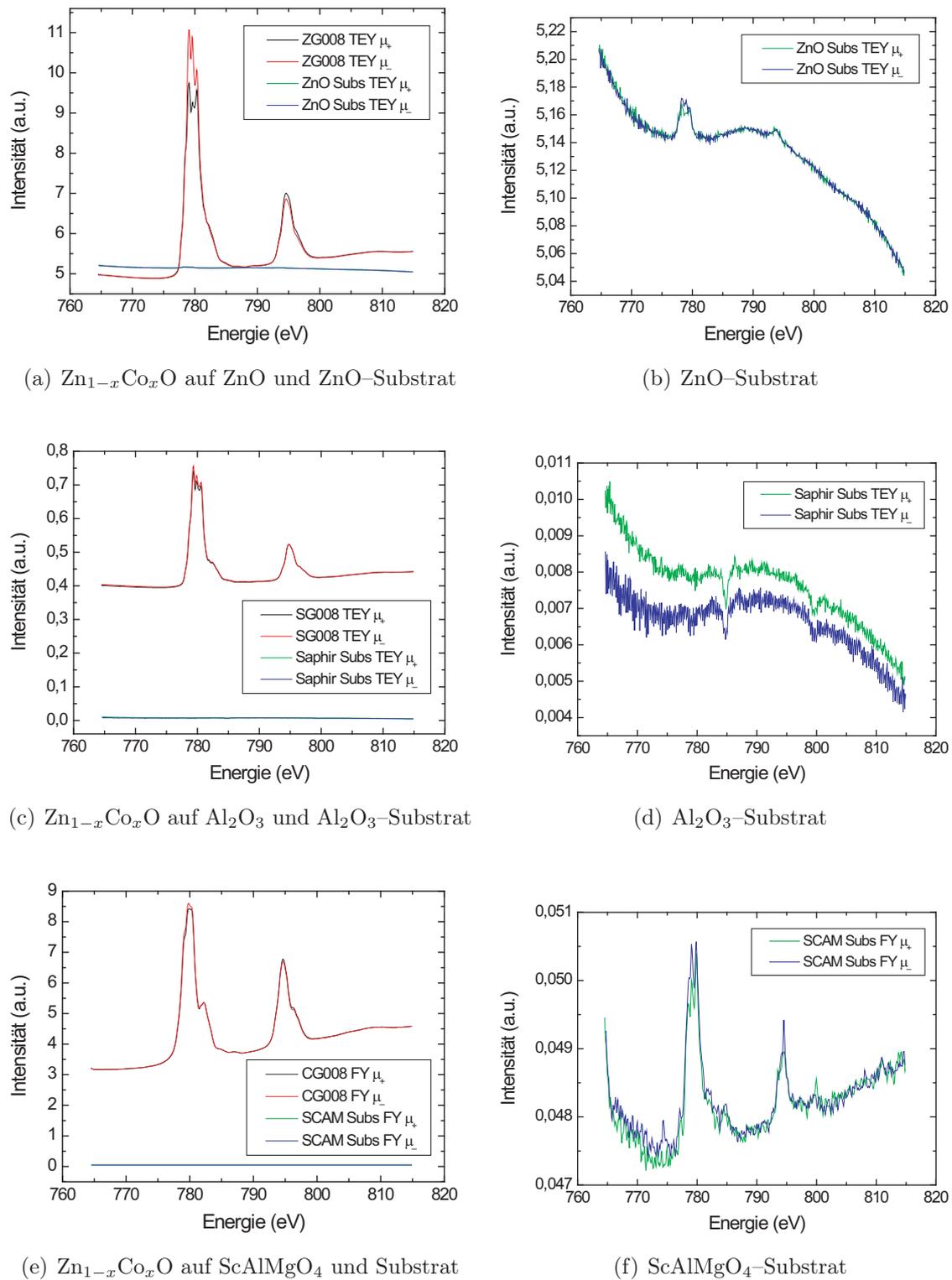


Abb. 5.31: Röntgenabsorptionsspektren der Substrate im Energiebereich der Cobalt- $L_{2,3}$ -Kanten. In den linken Graphen ist zum Größenvergleich das Rohsignal von einem $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ -Film auf dem jeweiligen Substrat mit eingezeichnet. Man sieht, dass die Substratsignale vernachlässigbar klein sind, auch wenn in der Vergrößerung rechts ersichtlich ist, dass das ZnO- und das ScAlMgO_4 -Substrat geringe Cobalt-Spuren enthalten.

5.3.1 Datenaufbereitung

In Abschnitt 3.5 wurden die Theorie des zirkularen magnetischen Röntgendiffraktions sowie die Summenregeln zur Berechnung der magnetischen Momente aus den Absorptionsspektren vorgestellt. Da das XMCD-Signal eine sehr kleine Differenz aus zwei deutlich (um eine Größenordnung) größeren Rohsignalen ist, können kleine Fehler in den Rohdaten große Auswirkungen auf das Ergebnis haben. Im folgenden werden die einzelnen Korrekturschritte beschrieben, die auf die Rohdaten angewendet wurden, um Fehlerquellen beim Auswerten möglichst klein zu halten.

Für ein XMCD-Spektrum sind im Prinzip zwei Absorptionsmessungen nötig, einmal für rechts- und einmal für linkszirkular polarisierte Röntgenstrahlung. Alternativ zur Veränderung der Magnetabstände im Undulator, was zur Umkehrung der Polarisationsrichtung führt, kann auch das angelegte Magnetfeld parallel zur Strahlrichtung umgepolt werden. Da beide Methoden einen systematischen Fehler beinhalten können (z. B. könnte der Grad der Polarisierung für die beiden Undulatorstellungen leicht variieren oder das Magnetfeld nicht exakt parallel zum Strahl liegen), werden Spektren für alle möglichen Kombinationen aus B -Feld-Richtung und Polarisationsrichtung μ' aufgenommen und der Durchschnitt daraus gebildet. Dies führt gleichzeitig zu einer Unterdrückung des Rauschuntergrunds. Um zeitliche Drifteffekte in der Versuchsanordnung (beispielsweise Empfindlichkeit der Detektoren und Verstärker) ebenfalls zu eliminieren, werden für jedes XMCD-Spektrum insgesamt acht Absorptionsmessungen in folgender symmetrischer Reihenfolge vorgenommen:

	1	2	3	4	5	6	7	8
B	-	-	-	-	+	+	+	+
μ'	+	-	-	+	+	-	-	+
	μ_-	μ_+	μ_+	μ_-	μ_+	μ_-	μ_-	μ_+

Tab. 5.11: B -Feldorientierung und Strahlpolarisation μ' sowie daraus resultierende effektive Polarisation in der Probe μ_{\pm} für die acht Einzelscans, aus denen eine XMCD-Messung zusammengesetzt ist.

In der letzten Zeile steht die resultierende effektive Polarisationsrichtung μ_{\pm} relativ zum angelegten Feld, die für die Anwendung der Summenregeln (3.32) und (3.33) relevant sind. Die Messpaare 1–8, 2–7, 3–6 und 4–5 decken die möglichen B/μ' -Kombinationen ab und sind symmetrisch um die Mitte, so dass sich zeitlich lineare Drifteffekte aufheben. Abbildung 5.32 zeigt exemplarisch die acht Rohdatenmessungen einer Probe. Man sieht, wie sich die μ_- - und μ_+ -Kurven an den $L_{2,3}$ -Kanten leicht unterscheiden.

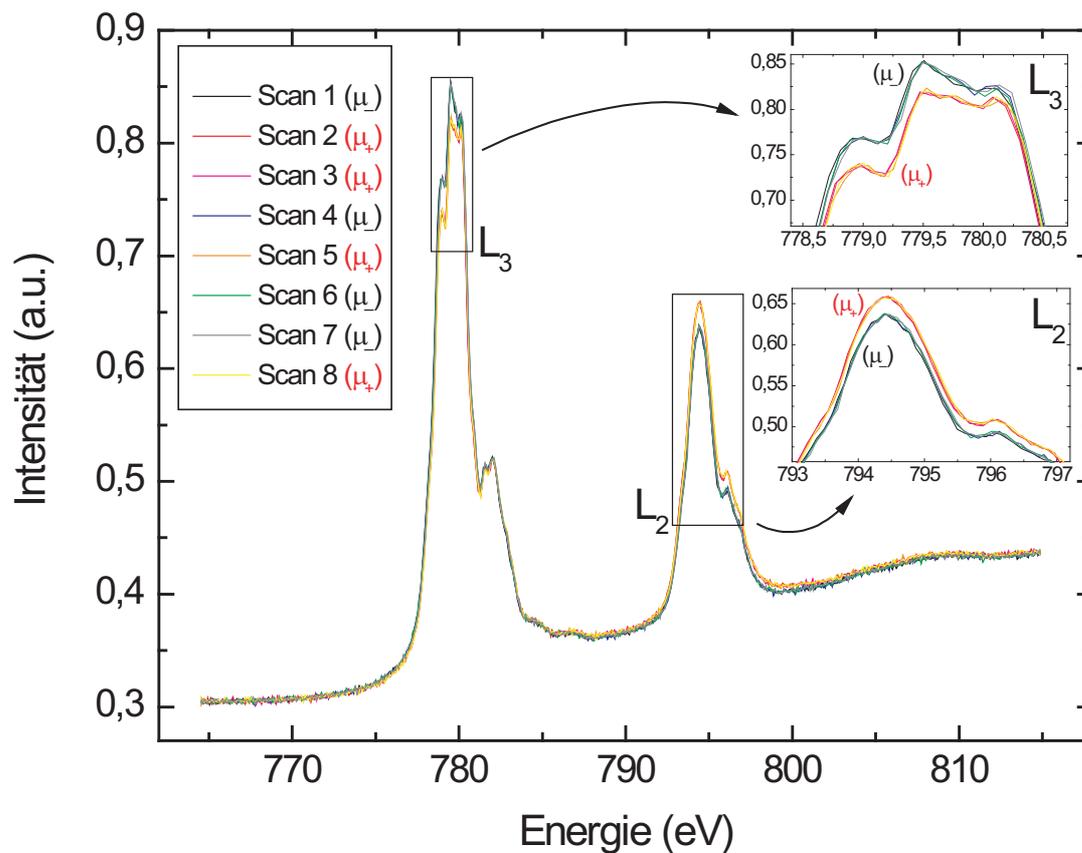


Abb. 5.32: Acht Einzelmessungen mit alternierender Polarisation μ_{\pm} . In den Vergrößerungen sieht man, wie sich die Signale an den Absorptionskanten $L_{2,3}$ für links- und rechtszirkular polarisierte Strahlung unterscheiden und wie klein diese Differenz im Vergleich zum Rohsignal ist. An der L_3 -Kante ist die Absorption für μ_- größer als für μ_+ , an der L_2 -Kante ist es umgekehrt.

Bildet man nun die Durchschnitte der μ_- - und μ_+ -Rohsignale und daraus die Differenz (XMCD), so ergibt sich häufig ein Spektrum wie in Abbildung 5.33 auf Seite 115 (in schwarz), das auf der Nulllinie beginnt, aber am Ende nach den beiden Kanten nicht wieder auf Null zurückkehrt. Da der Absorptionskoeffizient nur im Bereich unmittelbar an den Absorptionskanten für μ_- und μ_+ unterschiedlich ist, haben wir es hier mit einem Messartefakt zu tun. Um dieses zu korrigieren, existieren zwei gängige Methoden, die im folgenden diskutiert werden:

- Normierung der einzelnen Rohmessungen
- Subtraktion eines linearen Untergrunds

Normierung der einzelnen Rohmessungen

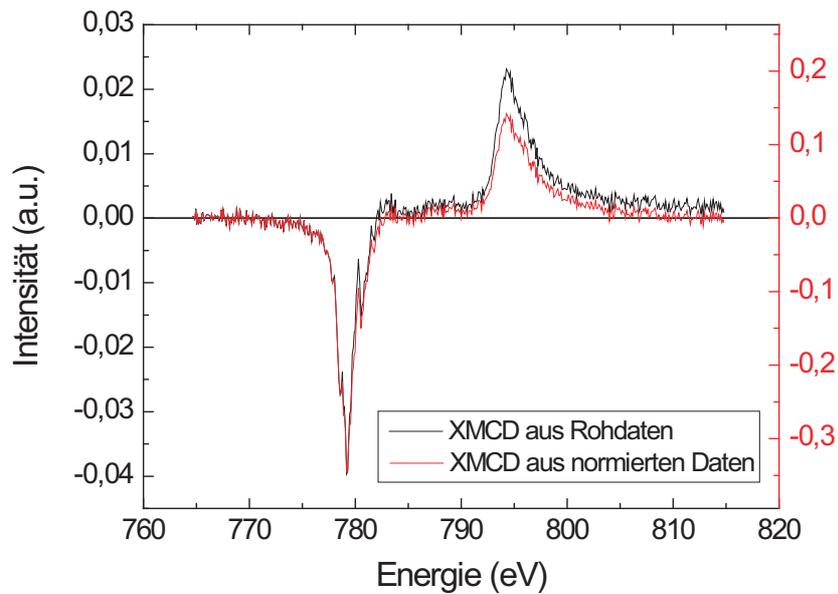
Bei dieser Methode wird von jeder einzelnen Messung zunächst eine Konstante subtrahiert, so dass das Signal am Anfang auf 0 liegt². Sodann wird jede Messung mit einer weiteren Konstante multipliziert, damit das Signal nach den beiden Kanten auf 1 geht.

Physikalisch begründen lässt sich diese Prozedur sehr einfach: Vor und nach den beiden Absorptionskanten sollte der Absorptionskoeffizient für links- und rechtszirkular polarisierte Strahlung jeweils den gleichen Wert besitzen. Nach der zweiten Kante ist der Wert um einen gewissen Betrag höher (aufgrund der nichtresonanten Absorption, siehe Abschnitt 3.5.4 auf Seite 60f.). Dies wird durch Verschieben und Reskalieren der Messkurven erreicht. Welcher apparative Fehler letztlich für das Abweichen der Messkurven verantwortlich war, ist dabei irrelevant. Freilich muss überprüft werden, ob die μ_- - und μ_+ -Kurven nach der Reskalierung noch übereinander liegen; ist dies nicht der Fall, so müssen evtl. einige Messpaare entfernt und der Durchschnitt aus weniger Kurven gebildet werden.

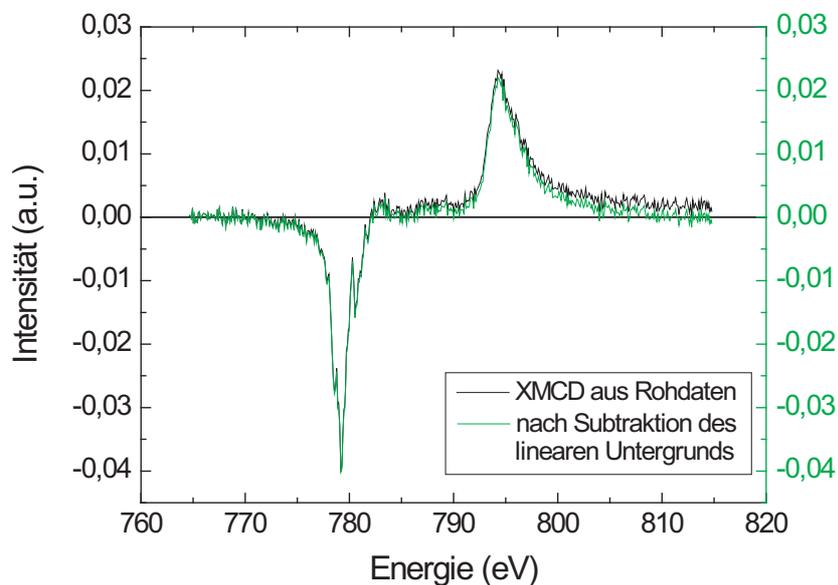
Das Verschieben der Kurven auf 0 ändert am XMCD-Signal nichts, da die Rohkurven am Anfang auch schon aufeinander lagen und ihre Differenz somit nach wie vor 0 beträgt. Würde die Reskalierung der y -Achse für alle Messkurven mit dem gleichen Faktor geschehen, so ergäbe dies auch keine Änderung der Form des XMCD-Signals. Da das XAS-Signal, durch das in den Summenregeln dividiert wird, aus den gleichen reskalierten Rohdaten berechnet wird, fiel der Reskalierungsfaktor am Ende komplett heraus. Da aber jede der acht Messkurven individuell skaliert wird, ändern sich auch Differenz- und Summensignal. Durch die Reskalierung geht ersteres am Ende auf $1 - 1 = 0$ und letzteres auf den Wert $1 + 1 = 2$ zurück.

Abbildung 5.33(a) zeigt ein Beispiel für den Unterschied zwischen einem XMCD-Spektrum aus unkorrigierten Rohdaten und aus reskalierten Daten.

² Es geht um die Rohdaten (vgl. Abb. 5.32, diese haben beispielsweise bei 765 eV einen Wert von etwa 0,3). Das XMCD-Signal, also die Differenz aus den Rohsignalen, hat am Anfang automatisch den Wert 0, da außerhalb der Kanten die Absorptionskurven deckungsgleich sind.



(a) Die Spektren für links- und rechtszirkular polarisierte Strahlung (jeweils Durchschnitt aus den vier Einzelmessungen aus Abb. 5.32) wurden vor der Bildung der Differenz auf 0 und 1 normiert. Dadurch ändert sich die Skalierung der y -Achse (die rote Skala für das normierte Signal wurde so gewählt, dass die unkorrigierten und korrigierten XMCD-Signale bei der L_3 -Kante aufeinander zu liegen kommen) und die Form des Spektrums (hier: relative XMCD-Intensitäten an den beiden Kanten zueinander). Die Kurve geht am Ende auf 0 zurück.



(b) Von dem aus den Rohdaten gebildeten Differenzsignal (schwarz) wird eine Gerade subtrahiert. Das Spektrum verändert seine Form kaum, allerdings ist die Korrektur bei hohen Energien am größten, während die beiden Kurven am Anfang noch aufeinander liegen.

Abb. 5.33: Vergleich der beiden Normierungsmethoden für XMCD-Rohdaten. Die schwarze Kurve ist jeweils das Differenzsignal direkt aus den Rohdaten, die farbigen Kurven sind die normierten XMCD-Signale.

Subtraktion eines linearen Untergrunds

Eine weitere oft verwendete Methode [135, 150] ist die Subtraktion einer Geraden vom XMCD-Signal bzw. von der Hälfte der Rohdaten (μ_+ oder μ_-). Die Gerade wird derart gewählt, dass das XMCD-Signal ebenfalls sowohl am Anfang als auch am Ende auf 0 liegt. Abbildung 5.33(b) zeigt den Vergleich zwischen Rohdaten–XMCD und dem Signal nach Subtraktion einer Geraden.

Wie man anhand Abbildung 5.33 sieht, ändert sich die Form des XMCD-Spektrums (und vor allem das Flächenverhältnis der $L_{2,3}$ -Kanten) durch diese Methode deutlich weniger als durch die Renormierungsmethode. Allerdings fällt es schwer, eine physikalische Begründung für die Geradenmethode zu finden. Da das XMCD-Signal vor den Kanten bereits auf 0 liegt, wird es dort kaum verändert; die Datenpunkte am Ende des Spektrums erfahren dagegen die größte Änderung. Somit wird die L_3 -Kante gegenüber der L_2 -Kante stärker verzerrt. Solange man nicht weiß, welcher Art ein apparativer Fehler ist, lässt sich nicht ausreichend begründen, warum man gerade eine lineare Funktion von den Rohdaten subtrahiert und nicht etwa eine quadratische oder ein Polynom höherer Ordnung. Man kann höchstens argumentieren, dass der Fehler in erster Näherung linear ist.

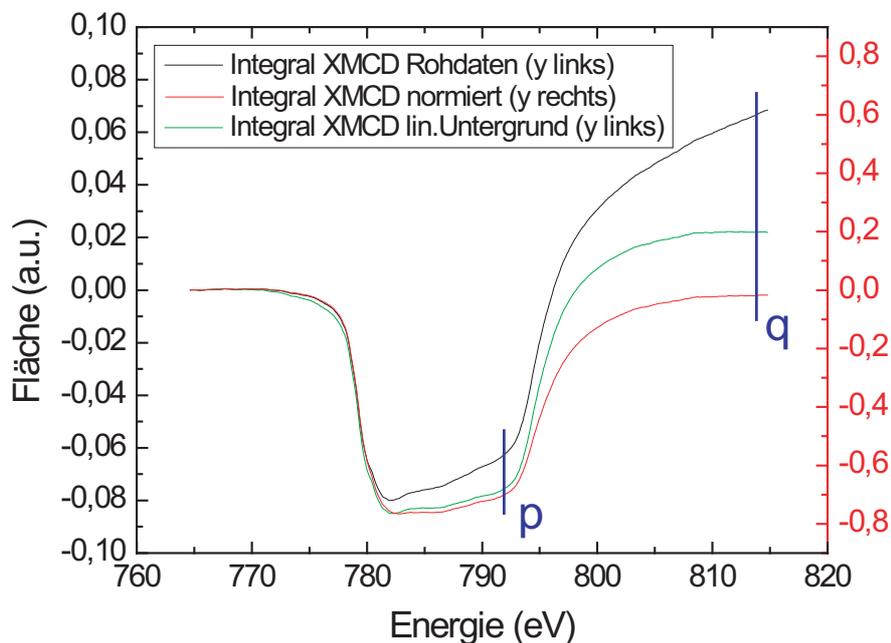


Abb. 5.34: Integral über die L_3 - und L_2 -Kante des XMCD-Signals. Die schwarze Kurve zeigt das Integral über die Differenz der Rohdaten, rot und grün sind die beiden unterschiedlich korrigierten Signale. An den blau eingezeichneten Stellen werden die Werte p und q für die Summenregeln abgelesen. Man sieht, dass die Rohdatenkurve keine eindeutigen Werte liefert, da der Integralwert nach den Kanten nicht konstant bleibt.

Abbildung 5.34 zeigt das Integral über das XMCD-Signal und wie es sich durch die unterschiedliche Behandlung der Rohdaten verändert. Man sieht deutlich, dass man aus den unbehandelten Rohdaten keine eindeutigen Werte p und q für die Summenregeln extrahieren kann, da das Integral sowohl nach der L_3 - als auch nach der L_2 -Kante nicht konstant verläuft sondern weiter ansteigt. Besonders das Ablesen von q wäre somit stark abhängig vom Abstand von der Kante.

Die beiden unterschiedlichen Korrekturmethode führen beide zu konstanten Integralwerten nach den Kanten, so dass p und q eindeutig ablesbar sind. Der Unterschied der resultierenden Werte für die beiden Methoden kann als Maß für den apparativen Fehler herangezogen werden. Für eine Probe (ZG007) wurden die Momente m_L und m_S bei verschiedenen Feldern mit beiden Korrekturmethode berechnet (siehe Abb. 5.49 auf Seite 135). Die übrigen Momente anderer Proben und bei anderen Feldern und Temperaturen wurden allein mit der Renormierungsmethode berechnet. Obwohl in p und q eine große Unsicherheit aufgrund der Auswertemethode besteht, hebt sich diese teilweise wieder auf, und beispielsweise das Endergebnis m_S in der Hystereseurve 5.49 hat „nur noch“ einen maximalen Fehlerbalken von $\pm 20\%$.

Allerdings sieht man in Abbildung 5.34 auch, dass die Datenbehandlung unter Umständen zu einem Vorzeichenwechsel von q und somit vom Ergebnis für $\langle L_P \rangle$ führen kann. Dies ist jedoch nur der Fall für kleine Werte von $\langle L_P \rangle$, deren Fehlerbalken dann ohnehin die Null einschließen.

Auf das XAS-Summensignal hat die Rohdatenkorrektur keine große Auswirkung, da es eine Größenordnung stärker ist als das XMCD-Differenzsignal. Abbildung 5.35 zeigt, dass die beiden Kurven bis auf die Normierung nahezu identisch sind. Lediglich beim Integrieren (Abb. 5.37) sieht man einen Unterschied zwischen der schwarzen und der roten Kurve, der sich in einem kleinen Fehler in r bemerkbar macht.

Einen großen Einfluss auf das Ergebnis r hat allerdings die Wahl der Stufenfunktion, die vom XAS-Signal vor der Integration abgezogen wird. Die Abbildungen 5.38 und 5.39 zeigen ideale Messdaten, die sich verhalten wie erwartet: Nach der zweiten Absorptionskante bleibt der XAS-Wert konstant, und das Verhältnis der Sprünge in der nichtresonanten Absorption zwischen und nach den Kanten ist 2:1. Hier ist die Wahl der zu subtrahierenden Stufenfunktion klar, und das XAS-Integral verläuft nach den Kanten jeweils konstant, so dass das Ablesen des Werts r (bzw. der Werte r_1 und r_2 , siehe dazu den folgenden Abschnitt 5.3.1) eindeutig ist.

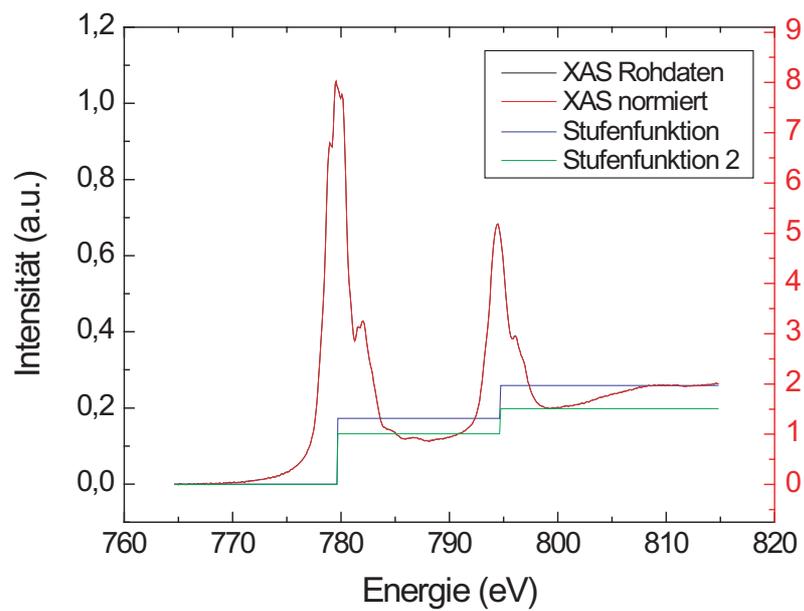


Abb. 5.35: XAS-Summsignal ohne und mit Renormierung der μ_{\pm} -Rohdaten. Außer der neuen y -Skala ist keine Veränderung zu sehen. In blau und grün sind zwei Möglichkeiten für die Stufenfunktion eingezeichnet, die vor der Integration subtrahiert wird.

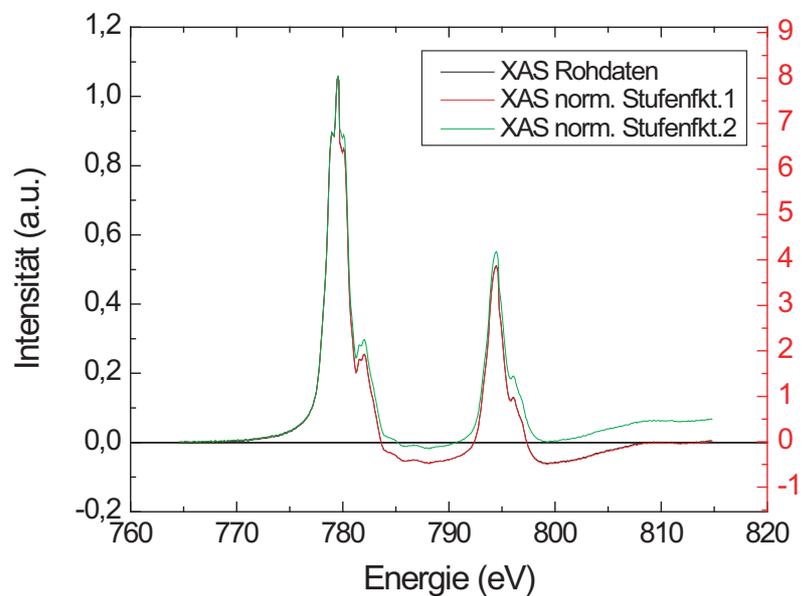


Abb. 5.36: XAS-Summsignal nach Subtraktion der Stufenfunktion. Die grüne Variante (unter Verwendung von Stufenfunktion 2) hat zwar am Ende wieder einen Wert größer 0, dafür hat sie keine so ausgeprägten negativen Unterschwinger wie die Variante mit Stufenfunktion 1.

Leider sind derart „schöne“ Messungen eher die Ausnahme als die Regel. Die meisten XAS-Signale ähneln eher denen aus Abb. 5.35, d. h. sie steigen nach der L_2 -Kante noch einmal kurz an, bevor sie auf einem konstanten Wert bleiben. Es ist keine Systematik erkennbar, bei welchen Proben und welchen Messungen die eine oder die andere Form des Signals auftrat. Da allerdings für die Probe ZG008 beide Fälle auftraten (siehe Abb. 5.43 auf Seite 127), muss man wohl von einem apparativen Problem ausgehen.

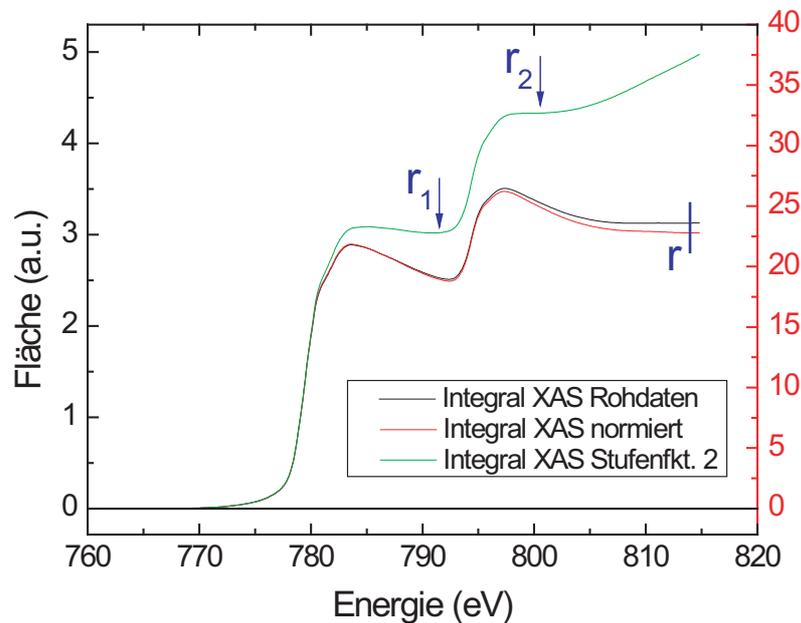


Abb. 5.37: Integral über das XAS-Signal. Zwischen dem Integral über die Rohdaten (schwarz) und dem über die normierten Daten (rot) ist ein kleiner Unterschied zu erkennen, der zu leicht unterschiedlichen Ergebnissen für r führt. Verwendet man allerdings Stufenfunktion 2 (grün), so muss man r (bzw. r_2) direkt nach der L_2 -Kante ablesen, wo das Integral einen kurzen konstanten Abschnitt hat, und der Wert ist etwa um einen Faktor 1,5 höher. Außerdem eingezeichnet ist die Stelle, an der der Wert r_1 abgelesen wird (für die Korrektur des L_3/L_2 -Flächenverhältnisses im FY-Signal).

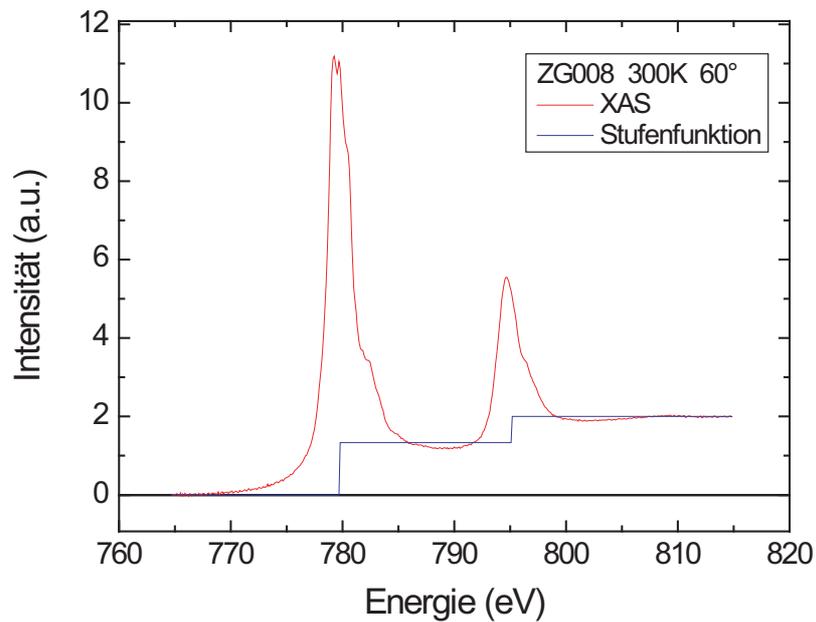


Abb. 5.38: XAS-Summensignal einer anderen Probe (ZG008), das am Ende gerade ausläuft. Hier ist die Wahl der Stufenfunktion (blau) eindeutig.

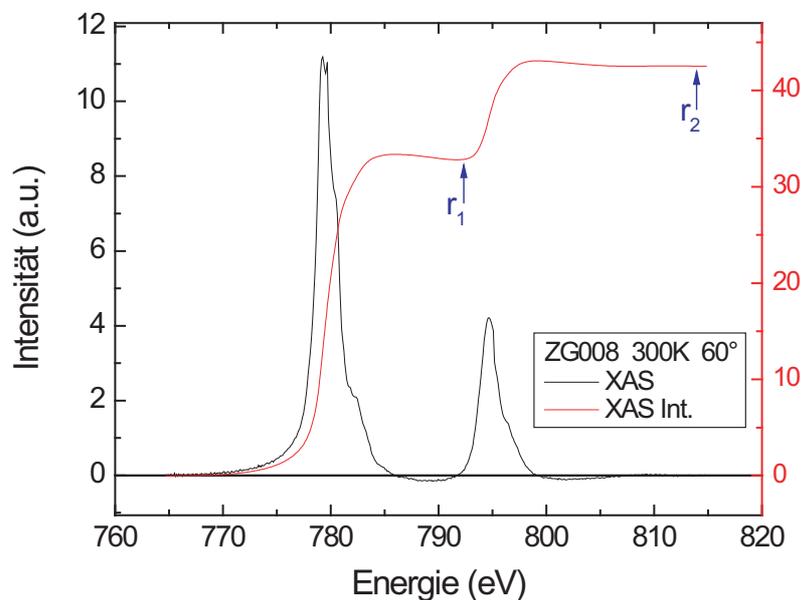


Abb. 5.39: XAS-Summensignal nach Subtraktion der Stufenfunktion. Das Integral (rot, rechte Skala) verläuft zwischen den Kanten und nach der L_2 -Kante ohne Steigung, so dass die Werte r_1 und r_2 eindeutig ablesbar sind.

Es gibt mehrere Möglichkeiten der Behandlung derartiger XAS-Spektren. Nimmt man einfach den letzten konstanten Bereich der Messkurve als Endwert für die Stufenfunktion und geht weiterhin von einem Stufenverhältnis von 2:1 aus, so ergibt sich die blau eingezeichnete Stufenfunktion in Abb. 5.35, das schwarz/rot gezeichnete XAS-Signal nach Subtraktion in Abb. 5.36 sowie die gleichfarbigen Integrale in Abb. 5.37. Dass dabei zeitweise die Stufenfunktion, die den nichtresonanten Untergrund beschreiben soll, *über* dem eigentlichen XAS-Signal liegt, ist allerdings unphysikalisch. Dies führt zu großen Unterschwingern unter die Nulllinie in Abb. 5.36 und zu Abschnitten negativer Steigung im XAS-Integral in Abb. 5.37. Alternativ kann man als Endwert der Stufenfunktion den Minimalwert des XAS-Signals kurz nach der L_2 -Kante verwenden, dann ergibt sich die grüne Stufenfunktion in Abb. 5.35 sowie die grünen Kurven in Abb. 5.36 und 5.37. Dort treten keine starken Unterschwinger auf, die Stufenfunktion passt gerade im Bereich zwischen den beiden Kanten besser unter die Messkurve. Allerdings steigt der Integralwert (Abb. 5.37) kurz nach der L_2 -Kante wieder an, d. h. der Wert für r (r_2) muss knapp nach der Kante abgelesen werden, also bei einer Energie von etwa 800 eV, bei der im XMCD-Signal (Abb. 5.33) die L_2 -Kante noch gar nicht zu Ende ist.

Eine dritte Möglichkeit wäre noch die Subtraktion eines linearen Untergrunds vom XAS-Signal, durch die man versuchen kann, den Bereich zwischen 800 und 815 eV halbwegs parallel zur x -Achse auszurichten. Dies hat aber im Endeffekt eine ähnliche Auswirkung wie die Verwendung der kleineren Stufenfunktion und entbehrt einer physikalischen Rechtfertigung.

Die kleinere (grüne) Stufenfunktion führt zu größeren Werten für r , was wiederum in kleineren Werten für $\langle L_P \rangle$, $\langle S_P^{\text{eff}} \rangle$ und die Momente m_L , m_S resultiert. Es handelt sich also gewissermaßen um eine Abschätzung nach unten. Daher wird im Folgenden diese Methode angewendet. Tabelle 5.14 auf Seite 131 zeigt aber auch die Werte für die größere Stufenfunktion im Vergleich ($\tilde{r}_{1,2}$ und \tilde{r}) sowie den Faktor $k = \frac{\tilde{r}}{r}$, um den die Operatorerwartungswerte und Momente durch die Verwendung der kleineren Stufenfunktion verringert werden. Er beträgt meist etwa 0,6.

Unterschied zwischen TEY und FY

In Abschnitt 3.5.2 wurden bereits die Unterschiede von total electron yield und fluorescence yield Spektren besprochen. Abbildung 5.40 zeigt TEY- und FY-Signal der gleichen Probe im direkten Vergleich (nach Reskalierung auf 0 und 1).

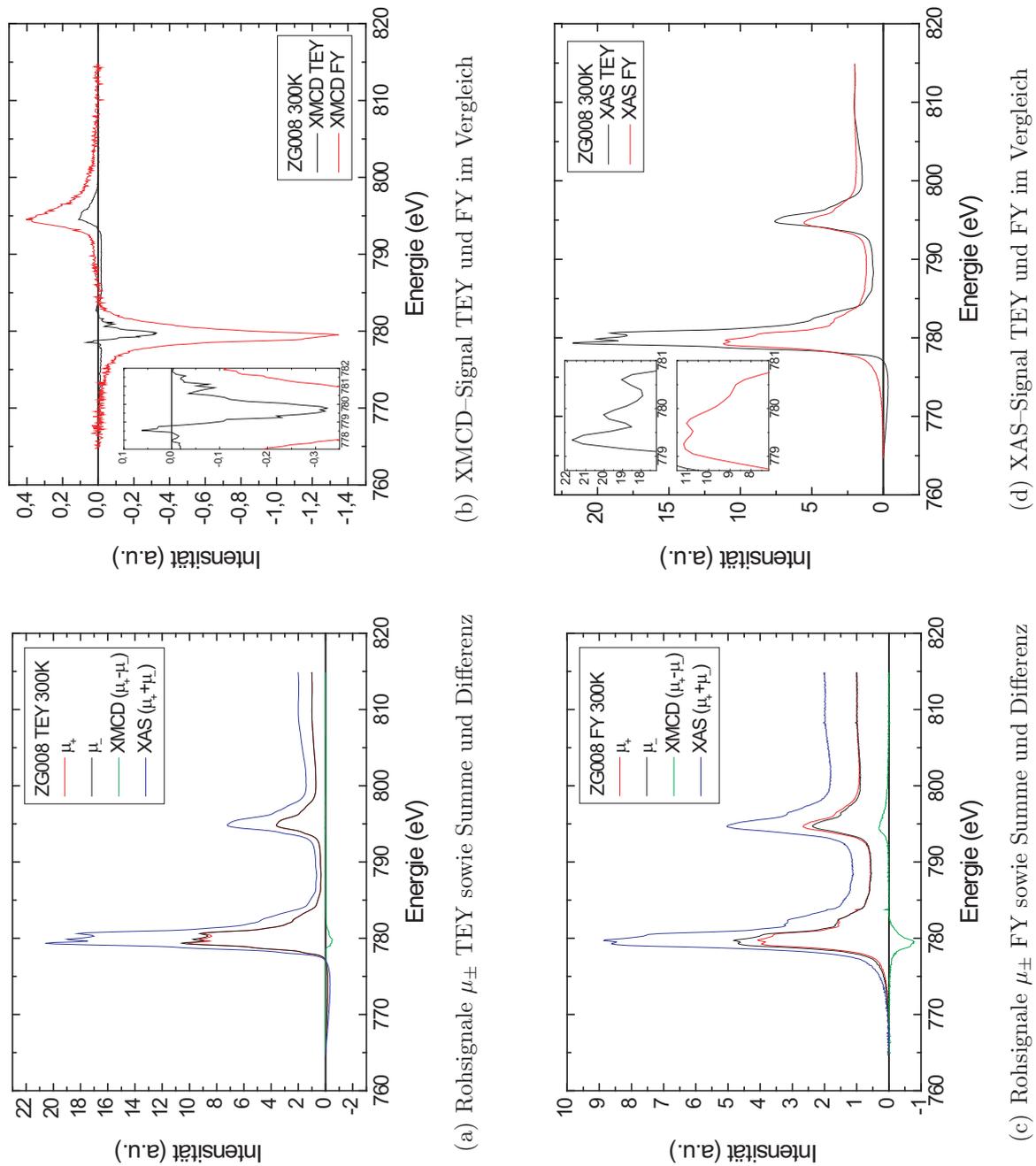


Abb. 5.40: Vergleich von gleichzeitig gemessenen TEY- und FY-Spektren

Die Spektren unterscheiden sich in einigen Punkten. Zunächst fällt die unterschiedliche Größe des XMCD-Signals, also der Differenz aus den μ_{-} - und μ_{+} -Spektren,

auf. Verglichen mit der Amplitude des Rohsignals ist das Differenzsignal beim FY deutlich größer als beim TEY. Allerdings ist das Untergrundrauschen beim FY größer, da das Messsignal des FY–Detektors schwächer ist als das TEY–Messsignal (vgl. Abschnitt 3.5.2 und [115]) und somit stärker verstärkt werden muss.

Ein weiterer sehr wichtiger Punkt für die Auswertung ist die relative Höhe (bzw. Fläche) der L_3 – und L_2 –Kanten sowie die Feinstruktur besonders der L_3 –Kante: Beim TEY besteht die L_3 –Kante aus drei separaten Peaks, während diese beim FY allenfalls zu erahnen sind; der dritte Peak hat eine deutlich geringere Intensität und befindet sich in der rechten Flanke des Signals (siehe Insets in Abb. 5.40(d)).

Die Unterschiede in Form und Höhe haben ihre Ursache in der Selbstabsorption der Fluoreszenzphotonen. An den Absorptionskanten ist dadurch das FY–Signal geringer im Vergleich zum TEY. Während der Auger–Zerfallskanal für L_3 – und L_2 –Kante ungefähr gleich groß ist, variiert die Wahrscheinlichkeit des Zerfalls der angeregten Zustände über Fluoreszenzphotonen um bis zu 400 % [116, 117, 151]. Dadurch ist das Verhältnis der $L_{2,3}$ –Kanten beim FY anders als bei Transmission und TEY und muss dementsprechend korrigiert werden.

Dazu bestimmt man für eine Messung bei 0 T bzw. kleinen B –Feldern das Flächenverhältnis von L_2 – zu L_3 –Kante in den TEY–Rohdaten und skaliert die L_3 –Kante des FY–Signals so, dass das Verhältnis gleich ist:

$$\begin{aligned} \frac{L_3^{\text{fy},0\text{T}}}{L_2^{\text{fy},0\text{T}}} &= \frac{c \cdot L_3^{\text{fy},0\text{T}}}{L_2^{\text{fy},0\text{T}}} = \frac{L_3^{\text{tey},0\text{T}}}{L_2^{\text{tey},0\text{T}}} \\ c &= \frac{L_3^{\text{tey},0\text{T}} L_2^{\text{fy},0\text{T}}}{L_2^{\text{tey},0\text{T}} L_3^{\text{fy},0\text{T}}} \end{aligned} \quad (5.8)$$

Hier steht $L_3^{\text{fy},0\text{T}}$ für die Fläche unter der L_3 –Kante im FY–Signal bei 0 T nach der Korrektur, $L_2^{\text{fy},0\text{T}}$ und $L_2^{\text{tey},0\text{T}}$ sind die Flächen unter den $L_{2,3}$ –Kanten beim FY– bzw. TEY–Signal in den Rohdaten. Den so bestimmten Skalierungsfaktor c wendet man dann auf alle FY– L_3 –Kanten an. [152]

Anstelle der Rohdatenmanipulation kann man aufgrund der Linearität der Integrale und Summenregeln auch lediglich die Integralwerte entsprechend skalieren. Allerdings muss man dann das XAS–Integral (Abb. 5.37) auch in zwei Teile aufteilen (r_1 nach der L_3 –Kante und r_2 am Ende nach beiden Kanten) und das Integral über die erste Kante mit c multiplizieren.

Die Fläche unter der XMCD– L_3 –Kante, A_3 (vgl. Abb. 3.38 auf Seite 62), wird durch die Skalierung zu $A'_3 = c \cdot A_3$, und die neuen Werte für p , q und r in den

Summenregeln (3.37) und (3.38) betragen:

$$p' = A'_3 = cA_3 = cp \quad (5.9)$$

$$q' = A'_3 + A'_2 = cA_3 + A_2 = cp + (q - p) = q + (c - 1)p \quad (5.10)$$

$$r' = cr_1 + (r_2 - r_1) = r_2 + (c - 1)r_1 \quad (5.11)$$

Die Feinstruktur der Absorptionskanten kann Aufschluss geben über die kristalline Umgebung der Co-Atome, beispielsweise über den Parameter $10Dq$, der ein Maß für den Abstand der t_{2g} - und e_g -Niveaus ist [153,154]. So könnte ein Unterschied in der Form und Höhe der drei Peaks in TEY und FY auch ein Hinweis darauf sein, dass die obersten Atomlagen eine andere kristalline Ordnung haben als der Rest des Films. Dagegen spricht jedoch, dass in den Röntgenuntersuchungen lediglich einzelne scharfe Filmpeaks zu sehen waren. Ein Vergleich der Spektren mit denen von metallischem Co und Cobaltoxiden kann klären, womit wir es in unseren Proben zu tun haben. Dies und noch eine andere Methode (RIXS, siehe unten) wird Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

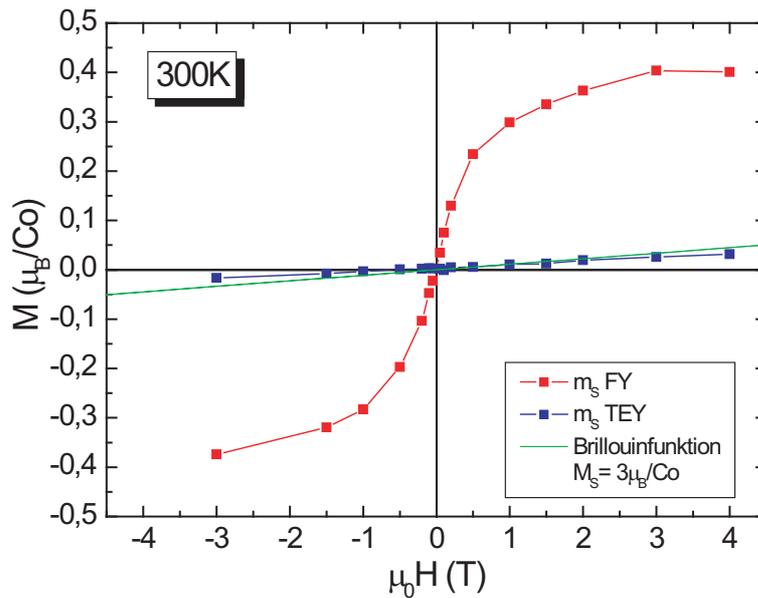


Abb. 5.41: Vergleich der aus den XMCD-Spektren bestimmten Werte m_s für TEY und FY bei 300 K. Die FY-Werte sind um eine Größenordnung größer. Die eingezeichnete Brillouinfunktion hat $J = \frac{3}{2}$, $g_J = 2$ und ist auf $M_S = 3\mu_B/\text{Co}$ skaliert.

Der große physikalische Unterschied zwischen den TEY- und FY-Spektren schließlich ist die Tiefe innerhalb der Probe, aus der die Informationen stammen. Wie in Abschnitt 3.5.2 diskutiert, sind am TEY-Signal lediglich die obersten Atomlagen der

Probe beteiligt, während die FY–Photonen auch noch aus tieferen Schichten kommen. Bei der Datenauswertung stellte sich heraus, dass die aus den FY–Spektren berechneten Momente bei 300 K deutlich höher waren als die aus den TEY–Spektren (vgl. Abb. 5.41)³. Eine mögliche Erklärung ist eine unmagnetische Schicht (magnetic dead layer) an der Oberfläche der Probe, d. h. dass sich die Atome dort anders anordnen als in der Tiefe, so dass die Magnetisierung an der Oberfläche geringer ist.

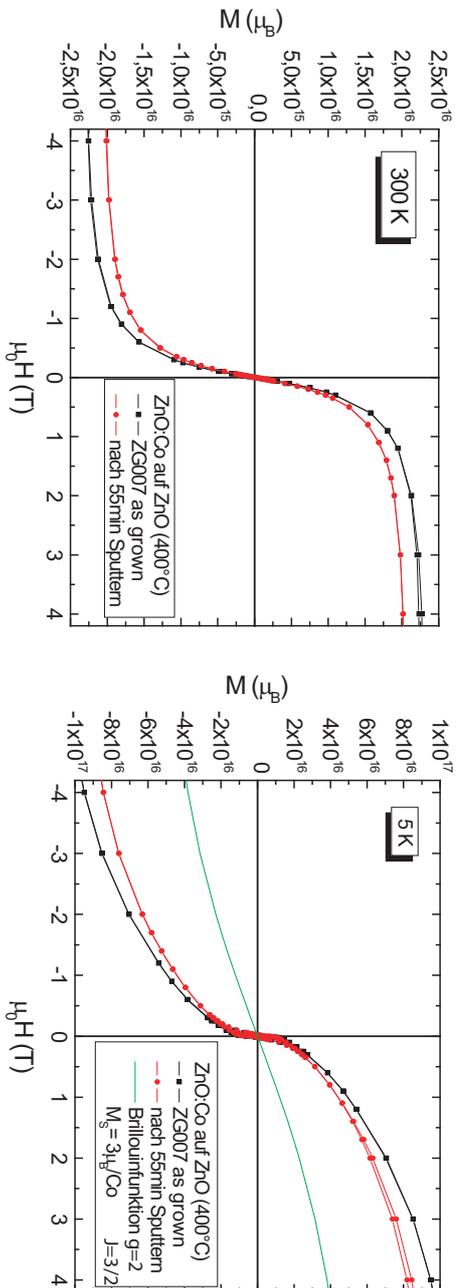
Um diese These zu untersuchen, wurde im Laufe der XMCD–Messungen in Grenoble eine Probe (ZG007) im Vakuum der Messkammer mehrfach gesputtert, und dazwischen wurden jeweils weitere Spektren aufgenommen (siehe Abb. 5.42). Obwohl weiterhin der TEY ein kleineres Signal liefert als der FY, nähern sie sich doch einander an (m_S). Außerdem nimmt nach dem ersten Sputtergang das magnetische Signal pro Co–Atom zu. Dies ist zu erwarten, wenn von einer Schicht an der Oberfläche, die magnetisch inaktives Co enthält, Material abgetragen wird. Die $M(H)$ –SQUID–Messungen von der Probe vor und nach dem Sputtern zeigen eine Abnahme der absoluten Magnetisierung, es wurde also Material abgetragen. Die zweite SQUID–Kurve kann nicht mehr in μ_B/Co umgerechnet werden, da nicht bekannt ist, wie dick der Film noch ist. Da es sich um eine Probe auf ZnO–Substrat handelt, kann auch keine Reflektometriemessung zur Schichtdickenbestimmung durchgeführt werden.

Ebenfalls schon angesprochen wurde das Problem der elektrischen Aufladung der gut isolierenden Proben auf ScAlMgO₄ und Saphir. Wenn die emittierten Elektronen nicht schnell genug durch die Erdung des Probenhalters nachgeliefert werden können, lädt sich die Probe während einer Einzelmessung stark auf, so dass das resultierende TEY–Spektrum verzerrt und somit unbrauchbar wird.

Für die Diskussion der XMCD–Messergebnisse beschränken wir uns daher im Folgenden auf die fluorescence yield Daten.

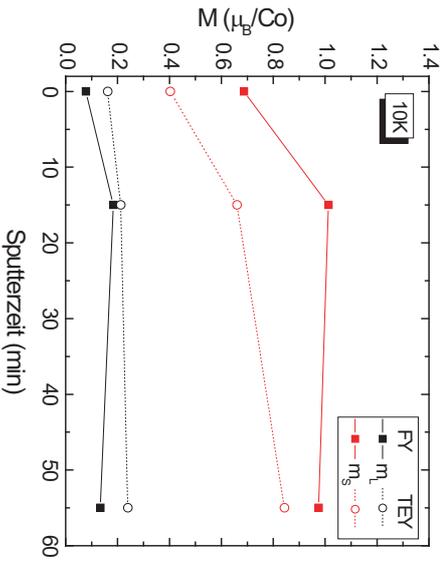
Ein letzter wichtiger Punkt, der bei der Auswertung von XMCD–Messungen betrachtet werden kann, ist das Energiespektrum der emittierten Fluoreszenzphotonen (resonant inelastic x–ray scattering, RIXS) bei unterschiedlicher Energie der anregenden Photonen [155]. Während bei den XMCD–Messungen in Grenoble keine energieauflösende Messung der Fluoreszenzphotonen möglich war, haben Messungen an weiteren Proben in Berkeley Daten produziert, die in einer zukünftigen Publikation diskutiert werden sollen [59]. Aus den RIXS–Spektren lassen sich Informationen über den Oxidationszustand (Co²⁺, Co³⁺) und die kristalline Umgebung der Co–Atome gewinnen. Durch Vergleich mit Spektren von metallischem Co und verschiedenen Cobaltoxiden kann somit überprüft werden, ob das Co im ZnO in Clustern vorliegt oder gleichmäßig verteilt in den Kristall eingebaut ist.

³ Bei 10 K ist der Unterschied zwar noch vorhanden, aber deutlich kleiner, siehe z. B. Abb. 5.42).

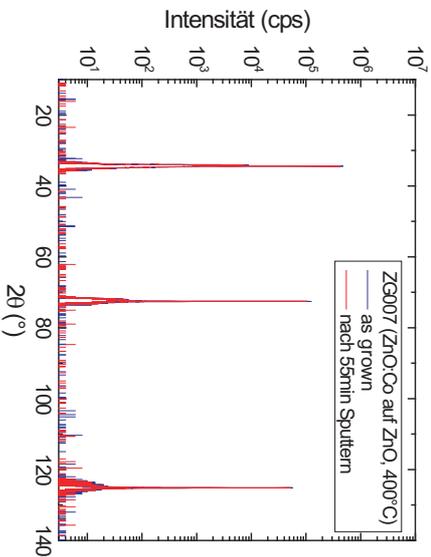


(a) $M(H)$ -SQUID-Messung bei 300 K

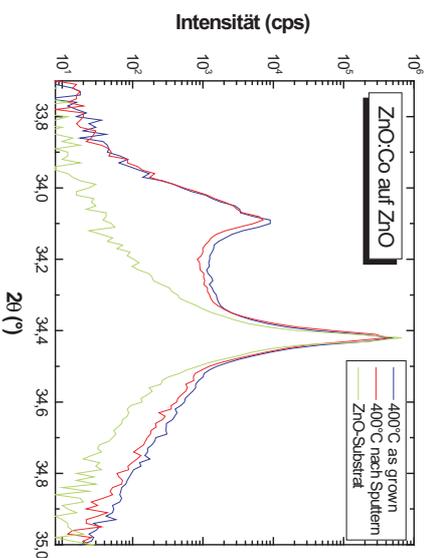
(b) $M(H)$ -SQUID-Messung bei 5 K



(c) Vergleich von TEY-/FY-Signal der Probe ZG007 nach 15 und 55 min Sputtern im Vakuum.



(d) θ - 2θ -Scan vor und nach 55 min Sputtern



(e) Vergrößerung des Bereichs um den (0002)-Peak

Abb. 5.42: Magnetisierung der Probe ZG007 vor und nach dem Sputtern. (a),(b): SQUID-Messungen von $M(H)$ bei 300 bzw. 5 K. Die absolute Magnetisierung der Probe hat abgenommen, d. h. es wurde Material abgetragen. (c): XMCD-Messungen bei 10 K in μ_B/Co . Das Signal pro Co-Atom nimmt zu, wenn Co-Atome abgetragen werden, die wenig zur Magnetisierung beigetragen haben. (d),(e): Röntgendiffraktometrienmessungen vor und nach dem Sputtern. Außer Film- und Substratpeaks sind keine weiteren Fremdphasenpeaks zu erkennen. Die Intensität hat nur marginal abgenommen.

5.3.2 Messergebnisse

Auf den folgenden drei Seiten sind die XMCD- und XAS-Kurven für die bei $T_G = 300^\circ\text{C}$ gewachsenen Proben auf allen drei Substraten dargestellt, zusammen mit den Integralen und den Ablesepunkten für p und q sowie r_1 und r_2 . In den folgenden Tabellen 5.12, 5.14 und 5.13 sind die Skalierungsfaktoren c , die abgelesenen Werte p , q , $r_{1,2}$ und die berechneten Operatorerwartungswerte und Momente zusammengefasst.

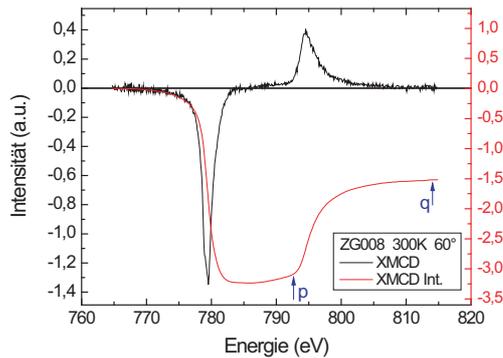
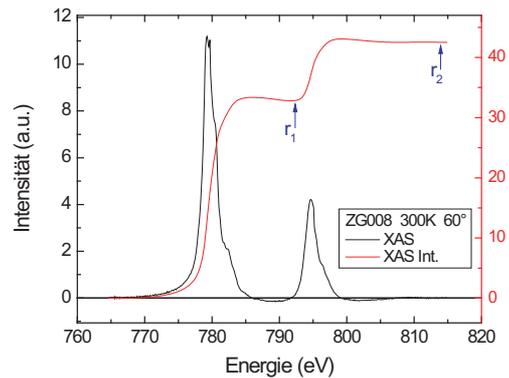
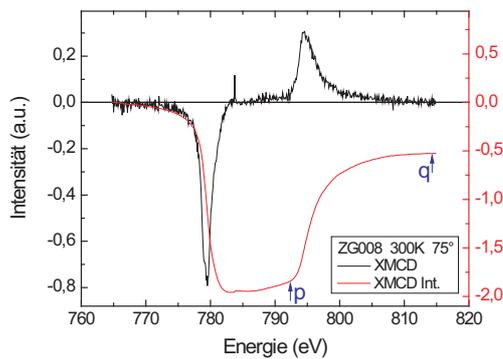
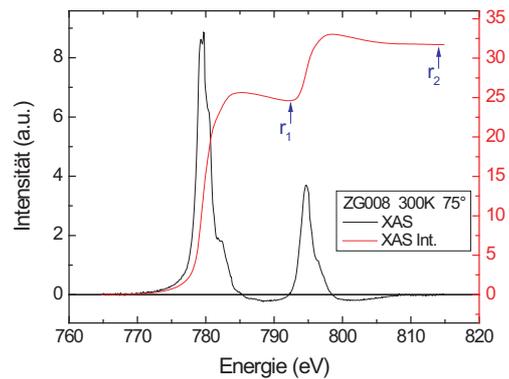
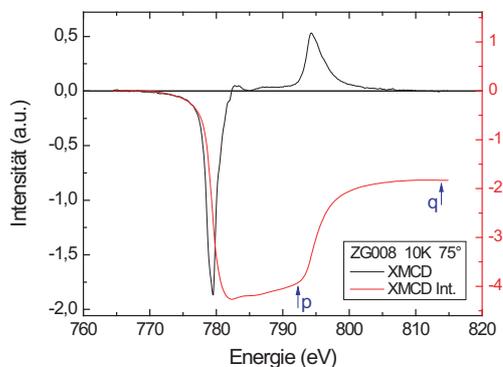
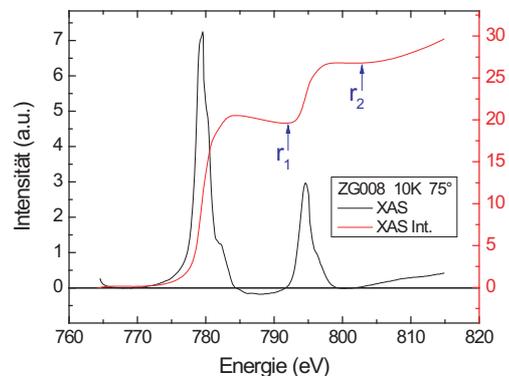
(a) XMCD ZG008 ($T_G = 300^\circ\text{C}$) bei 4 T, 60° , 300 K(b) XAS ZG008 ($T_G = 300^\circ\text{C}$) bei 4 T, 60° , 300 K(c) XMCD ZG008 ($T_G = 300^\circ\text{C}$) bei 4 T, 75° , 300 K(d) XAS ZG008 ($T_G = 300^\circ\text{C}$) bei 4 T, 75° , 300 K(e) XMCD ZG008 ($T_G = 300^\circ\text{C}$) bei 4 T, 75° , 10 K(f) XAS ZG008 ($T_G = 300^\circ\text{C}$) bei 4 T, 75° , 10 K

Abb. 5.43: XMCD- und XAS-Messkurven für ZG008

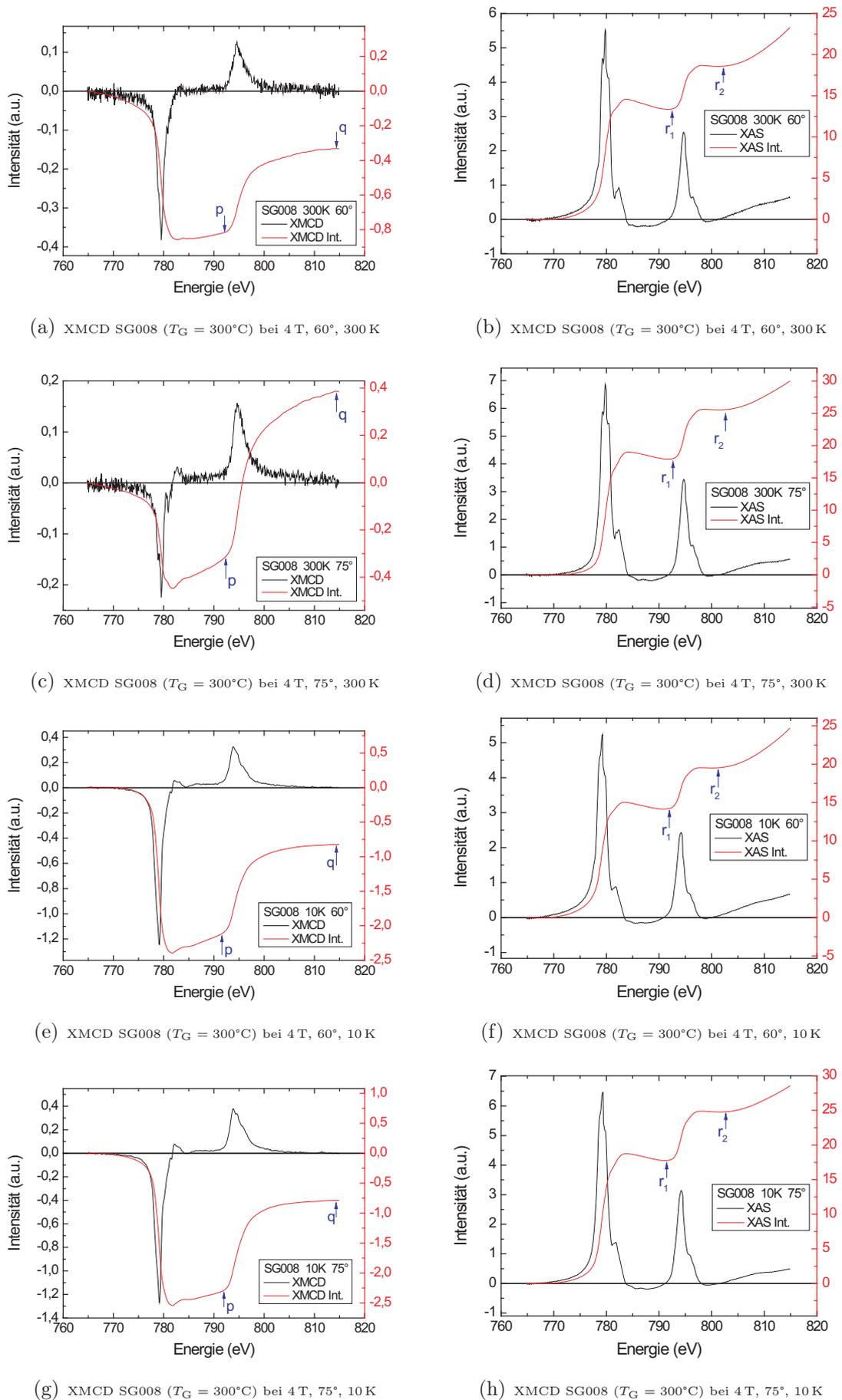


Abb. 5.44: XMCD- und XAS-Messkurven für SG008

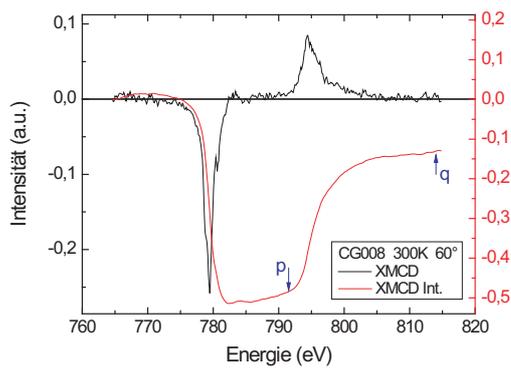
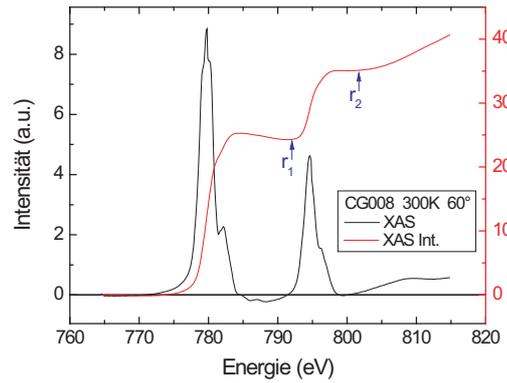
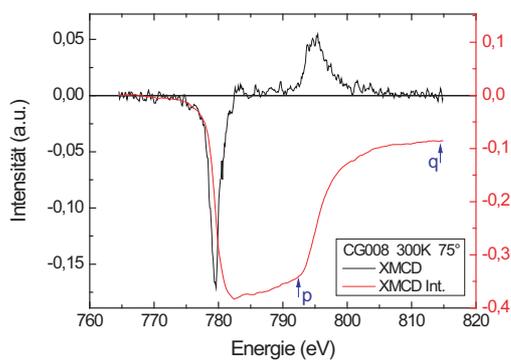
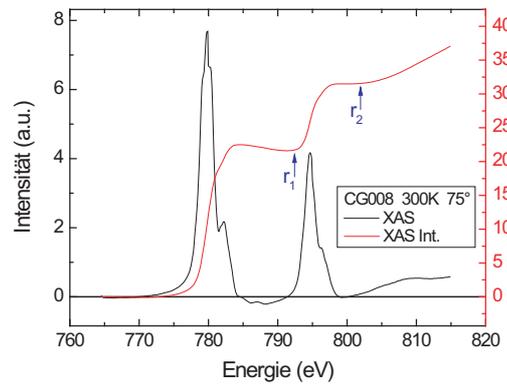
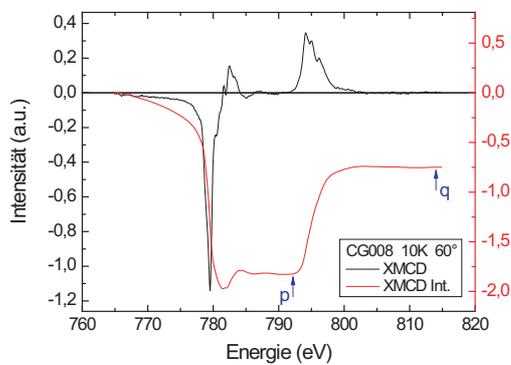
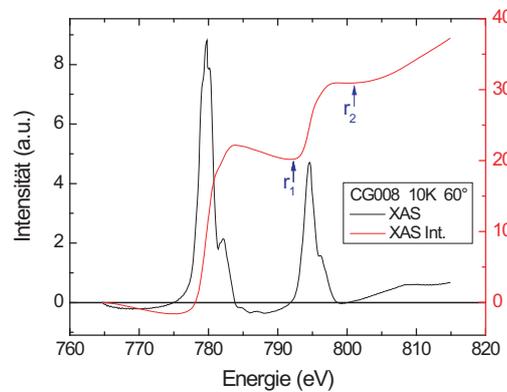
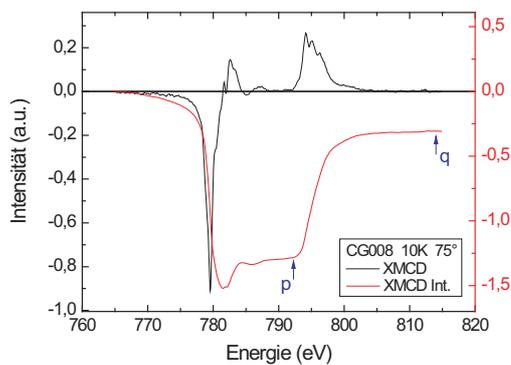
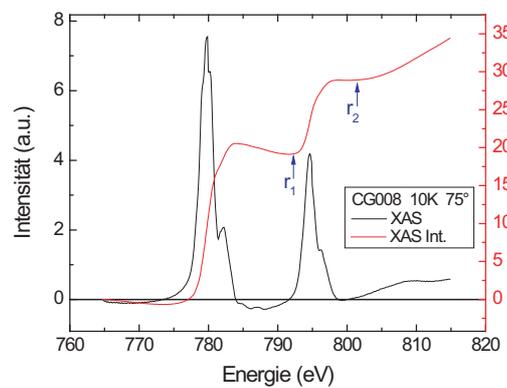
(a) XMCD CG008 ($T_G = 300^\circ\text{C}$) bei 4 T, 60° , 300 K(b) XMCD CG008 ($T_G = 300^\circ\text{C}$) bei 4 T, 60° , 300 K(c) XMCD CG008 ($T_G = 300^\circ\text{C}$) bei 4 T, 75° , 300 K(d) XMCD CG008 ($T_G = 300^\circ\text{C}$) bei 4 T, 75° , 300 K(e) XMCD CG008 ($T_G = 300^\circ\text{C}$) bei 4 T, 60° , 10 K(f) XMCD CG008 ($T_G = 300^\circ\text{C}$) bei 4 T, 60° , 10 K(g) XMCD CG008 ($T_G = 300^\circ\text{C}$) bei 4 T, 75° , 10 K(h) XMCD CG008 ($T_G = 300^\circ\text{C}$) bei 4 T, 75° , 10 K

Abb. 5.45: XMCD- und XAS-Messkurven für CG008

		TEY r_1	TEY r_2	FY r_1	FY r_2	c
ZG008	300 K	59,758	75,910	24,312	31,231	1,053
	10 K	44,873	58,188	16,926	24,056	1,420
ZG007	300 K	41,375	53,439	22,638	32,458	1,488
	10 K	41,116	52,278	19,173	27,175	1,537
ZG006	300 K	—	—	—	—	—
	10 K	—	—	—	—	—
ZG004	300 K	—	—	—	—	$\approx 1,5$
	10 K	37,407	47,811	21,232	29,726	1,438
SG008	300 K	36,906	47,345	18,478	25,886	1,417
	10 K	38,048	48,829	17,810	24,996	1,424
CG008	300 K	220,907	276,165	21,674	31,543	1,820
	10 K	42,405	54,838	19,814	28,604	1,513

Tab. 5.12: Flächenverhältnisse der $L_{2,3}$ -Kanten bei TEY und FY bei kleinen Feldern sowie daraus berechneter Skalierungsfaktor c für die L_3 -Kante des FY-Signals

			$\langle L_P \rangle [\hbar]$	$\langle S_P^{\text{eff}} \rangle [\hbar]$	$m_L [\mu_B/\text{Co}]$	$m_S^{\text{eff}} [\mu_B/\text{Co}]$
ZG008	75°	300 K	-0,076	-0,418	0,076	0,836
		10 K	-0,398	-0,841	0,398	1,682
	60°	300 K	-0,152	-0,439	0,152	0,878
		10 K	—	—	—	—
ZG007	75°	300 K	-0,034	-0,170	0,034	0,341
		10 K	-0,190	-0,503	0,190	1,005
	60°	300 K	—	—	—	—
		10 K	—	—	—	—
ZG004	75°	300 K	-0,018	-0,102	0,018	0,204
		10 K	-0,111	-0,355	0,111	0,709
	60°	300 K	—	—	—	—
		10 K	—	—	—	—
SG008	75°	300 K	0,031	-0,169	-0,031	0,338
		10 K	-0,217	-0,579	0,217	1,157
	60°	300 K	-0,111	-0,263	0,111	0,527
		10 K	-0,267	-0,644	0,267	1,289
CG008	75°	300 K	-0,030	-0,070	0,030	0,139
		10 K	-0,100	-0,302	0,100	0,604
	60°	300 K	-0,038	-0,086	0,038	0,172
		10 K	-0,163	-0,357	0,163	0,713

Tab. 5.13: Aus p' , q' und r' berechnete Momente m_L und m_S^{eff}

		abgelesene Werte				mit c korrigierte Werte				„große“ Stufenfunktion				
		p	q	r_1	r_2	c	p'	q'	r'	\tilde{r}_1	\tilde{r}_2	\tilde{r}'	k	
ZG008	75°	300 K	-1,851	-0,525	24,601	31,723	1,053	-1,950	-0,623	33,028	24,601	31,723	31,723	1,000
		10 K	-3,940	-1,831	19,617	26,776	1,420	-5,594	-3,485	35,010	17,050	20,334	27,490	0,785
	60°	300 K	-3,115	-1,517	32,816	42,520	1,053	-3,280	-1,683	44,260	32,816	42,520	44,260	1,000
		10 K	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ZG007	75°	300 K	-0,711	-0,019	22,484	32,055	1,488	-1,058	-0,365	43,021	18,831	22,777	31,961	0,732
		10 K	-1,688	-0,503	14,222	21,994	1,537	-2,595	-1,410	29,636	8,642	7,666	12,310	0,415
	60°	300 K	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		10 K	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ZG004	75°	300 K	-0,402	0,009	21,696	31,104	1,500	-0,604	-0,192	41,952	17,097	19,705	28,254	0,673
		10 K	-1,522	-0,380	20,132	29,044	1,438	-2,190	-1,047	37,870	15,717	18,171	25,061	0,662
	60°	300 K	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		10 K	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SG008	75°	300 K	-0,318	0,386	17,923	25,569	1,417	-0,451	0,253	33,047	13,494	13,586	19,216	0,581
		10 K	-2,282	-0,787	17,840	24,789	1,424	-3,249	-1,754	32,349	13,779	13,949	19,788	0,612
	60°	300 K	-0,816	-0,333	13,367	18,615	1,417	-1,157	-0,674	24,192	8,255	4,454	7,898	0,326
		10 K	-2,087	-0,824	14,253	19,553	1,424	-2,971	-1,709	25,593	8,668	4,717	8,390	0,328
CG008	75°	300 K	-0,344	-0,085	21,655	31,482	1,820	-0,626	-0,368	49,245	17,017	19,942	33,901	0,688
		10 K	-1,284	-0,308	19,148	28,875	1,513	-1,944	-0,967	38,700	14,462	17,144	24,566	0,635
	60°	300 K	-0,480	-0,129	24,309	35,060	1,820	-0,873	-0,523	55,000	19,697	23,626	39,783	0,723
		10 K	-1,824	-0,749	20,188	30,925	1,513	-2,760	-1,685	41,284	14,813	17,502	25,103	0,608

Tab. 5.14: Aus den XMCD– und XAS–Integralen abgelesene Werte p , q , $r_{1,2}$ und die korrigierten Werte nach Reskalierung der L_3 –Kante mit c . $\tilde{r}_{1,2}$ sind die Werte des XAS–Integrals, wenn die „größere“ Stufenfunktion subtrahiert wird, k der Faktor, um den die Momente dadurch kleiner werden.

Da beim fluorescence yield Signal nur die Messungen bei zwei Winkeln, $\text{srot} = 60^\circ$ und 75° , auswertbar sind, wurden Dipolterm T_{\parallel} und Co-Spin $\langle S_P \rangle$ über die Gleichungen (3.44) und (3.45) auf Seite 64 bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.15 aufgeführt und in Abbildung 5.46(a) dargestellt. Die aus den XMCD-Daten gewonnenen Werte für $\langle S_P^{\text{eff}} \rangle$ haben Fehlerbalken von etwa $\pm 20\%$. Wenn nur zwei Messungen bei verschiedenen Winkeln zur Verfügung stehen, kann dies zu relativen Fehlern von $\pm 90\%$ bei T_{\parallel} und $\pm 30\%$ bei $\langle S_P \rangle$ führen. Abbildung 5.46(b) zeigt mögliche Fitkurven für $\langle S_P^{\text{eff}} \rangle(\text{srot})$, die noch innerhalb der Fehlerbalken der beiden Messwerte liegen, und zu welchem Wertebereich für $\langle S_P \rangle$ diese Fehler führen.

		$T_{\parallel}[\hbar]$	$\langle S_P \rangle[\hbar]$	$m_S[\mu_B/\text{Co}]$
ZG008	300 K	0,011	-0,448	0,897
SG008	300 K	0,049	-0,306	0,613
	10 K	0,034	-0,674	1,349
CG008	300 K	0,008	-0,093	0,186
	10 K	0,028	-0,382	0,763

Tab. 5.15: Aus $\langle S_P^{\text{eff}} \rangle$ bei zwei Winkeln bestimmte Werte vom Dipolterm T_{\parallel} und $\langle S_P \rangle$ sowie m_S .

Leider weisen die Tabellen 5.12–5.15 zunehmend mehr Lücken auf. Dies liegt daran, dass zur vollständigen Rohdatenkorrektur sowohl auswertbare TEY- und FY-Spektren bei $B \approx 0\text{ T}$ als auch FY-Spektren bei mindestens zwei Winkeln $> 45^\circ$ nötig sind. Ist bei einer dieser Messungen ein Problem aufgetreten (z. B. Aufladungseffekt beim TEY-Spektrum, Sättigung des FY-Signals aufgrund zu hohen B -Felds), so kann die Auswertung nicht vollständig durchgeführt werden.

Abbildung 5.47 zeigt die Momente m_L und m_S^{eff} (da m_S aus oben genannten Gründen nicht für alle Proben bestimmt werden kann) der gemessenen Proben im Überblick.

In Abbildung 5.48 sind zusätzlich noch die Magnetisierungswerte aus den SQUID-Messungen mit eingetragen. Im folgenden Abschnitt 5.3.3 werden mögliche Ursachen für die deutlich unterschiedlichen Messwerte diskutiert.

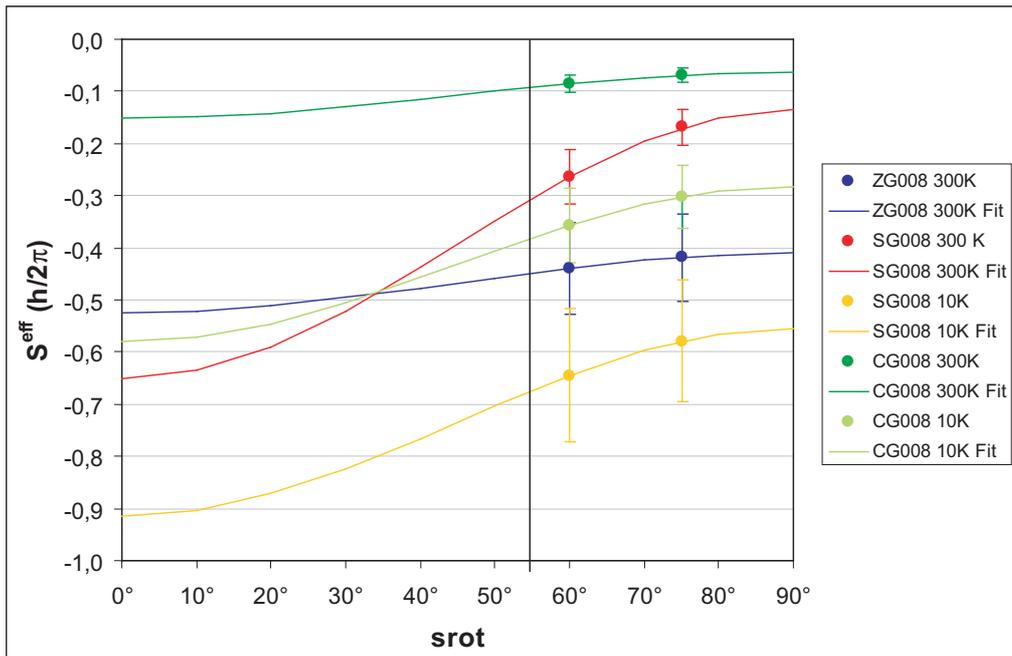
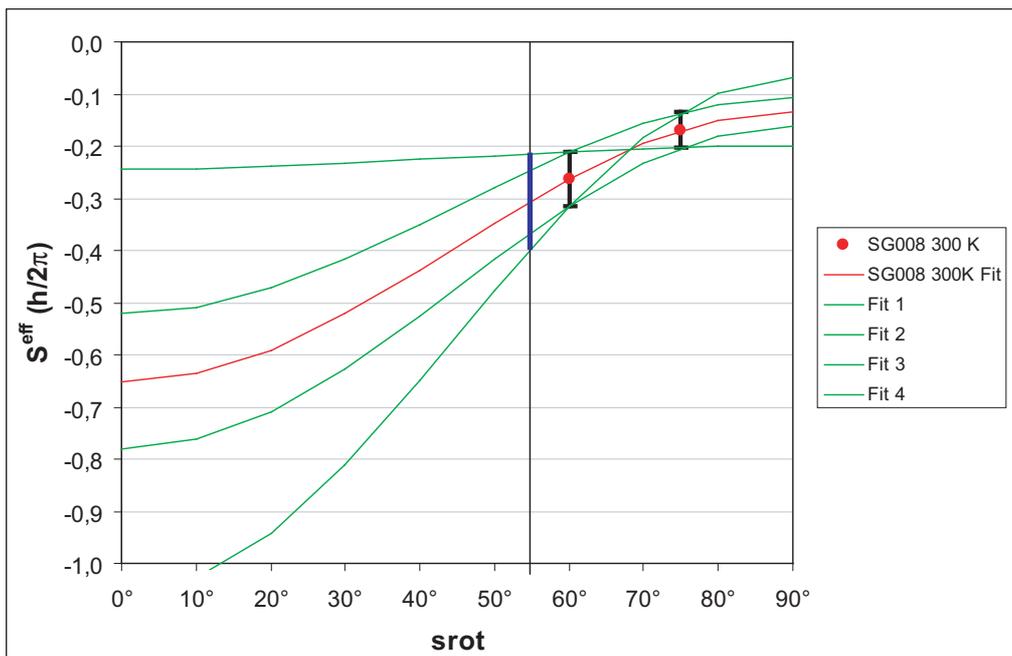
(a) Fitkurven für $\langle S_P^{\text{eff}} \rangle(s_{\text{rot}})$ (nach Gleichung 3.43)(b) Abschätzung des Fehlers von $\langle S_P \rangle$ am Beispiel von Probe SG008

Abb. 5.46: (a) Gemessene Werte für $\langle S_P^{\text{eff}} \rangle$ bei $s_{\text{rot}} = 60^\circ$ und 75° für verschiedene Proben sowie daraus bestimmte Fitkurven. Beim „magischen Winkel“ $s_{\text{rot}} = 54,7^\circ$ (senkrechte Linie) kann $\langle S_P \rangle$ abgelesen werden.

(b) Mögliche extremale Fitkurven $\langle S_P^{\text{eff}} \rangle(s_{\text{rot}})$, die die Fehlerbalken ($\pm 20\%$) der beiden Messwerte bei 60° und 75° ausschöpfen. Der blaue Balken gibt den resultierenden Fehlerbereich von $\langle S_P \rangle$ an.

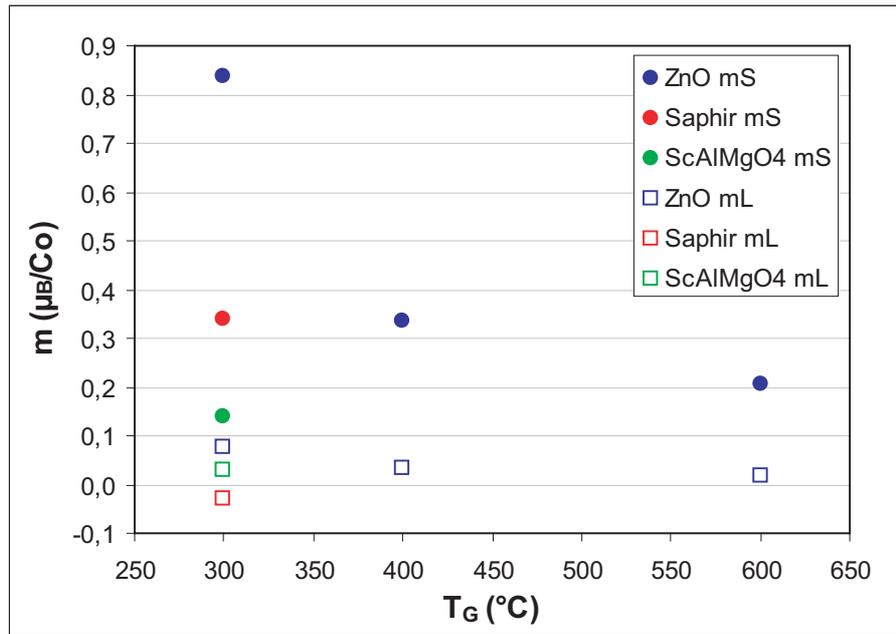


Abb. 5.47: Überblick über die aus den XMCD-Daten bestimmten Momente m_L und m_S^{eff} bei $\mu_0 H = 4 \text{ T}$.

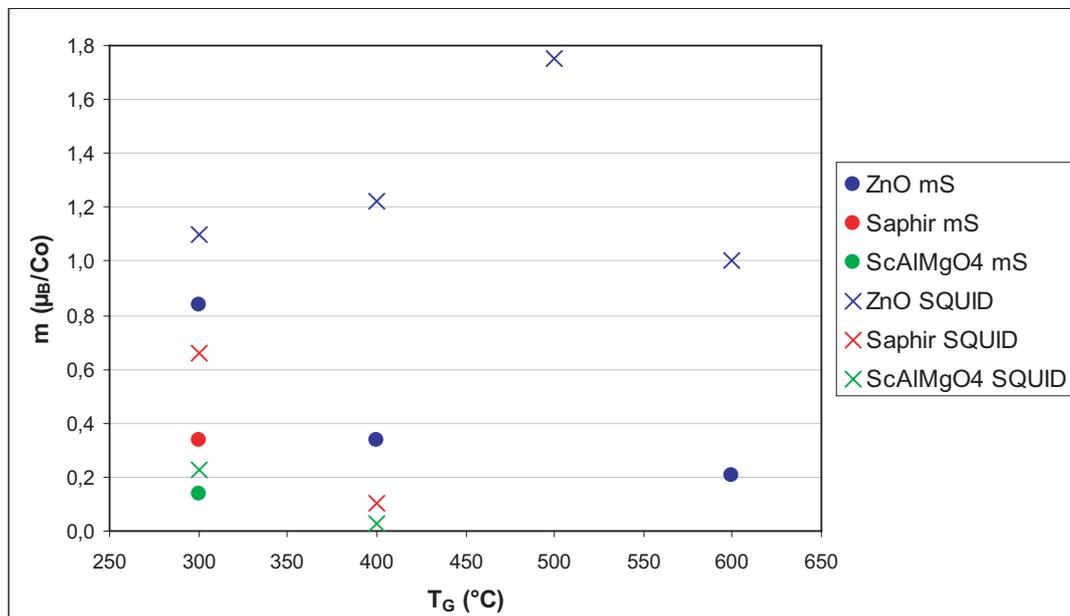


Abb. 5.48: Vergleich der XMCD-Messungen mit den SQUID-Ergebnissen $M(4 \text{ T})$ bei 300 K aus Abb. 5.24.

Für die Probe ZG007 ($\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ auf ZnO bei $T_G = 400^\circ\text{C}$) wurden ausführliche Hystereseschleifen bei 300 K und 10 K aufgenommen. Dazu wurden jeweils acht

XMCD-Spektren von den Co-Kanten bei den Feldern 4, 3, 2, 1,5, 1, 0,5, 0,2, 0,1, 0,05, -0,05, -0,1, -0,2, -0,5, -1, -1,5 und -3 T aufgenommen. Da das B -Feld während der Messung der acht Einzelspektren nicht umgepolt wurde, wurde stattdessen die Polarisation des Röntgenstrahls für die zweiten vier Spektren vertauscht (+ - - + - + + -), um eine symmetrische Verrechnung der Spektren zur Elimination von apparativen Drifteffekten zu ermöglichen.

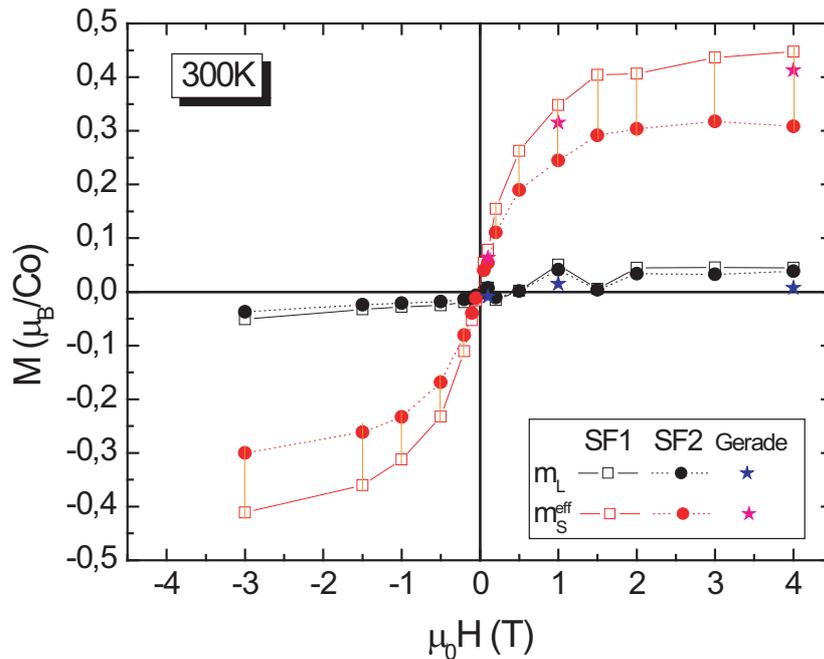


Abb. 5.49: Unterschied der berechneten Momente m_L und m_S^{eff} aufgrund verschiedener Auswertemethoden. SF1 und SF2 stehen für die beiden verschieden großen Stufenfunktionen aus Abb. 5.35 (SF1 = blau, SF2 = grün). Für drei Felder wurden exemplarisch Werte berechnet, wenn vor dem Fit einer Stufenfunktion ein linearer Hintergrund vom XAS-Signal subtrahiert wurde („Gerade“).

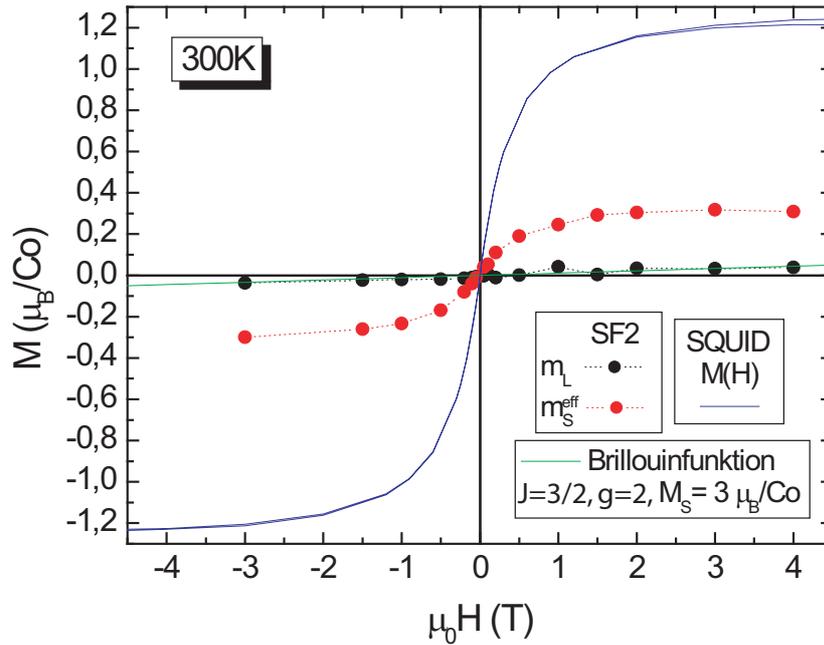
Abbildung 5.49 zeigt die resultierenden Hysteresekurven für m_S und m_L bei der Anwendung der verschiedenen Auswertemethoden. Die Subtraktion einer „großen“ Stufenfunktion (SF1), die zwischen 810 und 815 eV mit dem XAS-Signal zusammenfällt (blau in Abb. 5.35) führt zu größeren Momenten als die kleinere Stufenfunktion (grün in Abb. 5.35, SF2 in Abb. 5.49), die das XAS-Signal zwischen und nach den Kanten besser approximiert. Die Methode der Subtraktion einer Geraden vom XAS-Signal vor dem Fit einer Stufenfunktion wurde repräsentativ bei drei Feldern durchgeführt und liefert für m_S Werte zwischen den beiden vorigen (aber näher an SF1). Für m_L kommen allerdings deutlich kleinere Werte heraus. Die m_S -Werte der beiden Methoden SF1 und SF2 liegen etwa um 40 % des Messwerts auseinander. Es

sei aber betont, dass die verschiedenen Auswertemethoden an der qualitativen Form der Hysteresekurve wenig ändern — sie haben lediglich Einfluss auf die Skalierung und somit die quantitativen Absolutwerte der Momente.

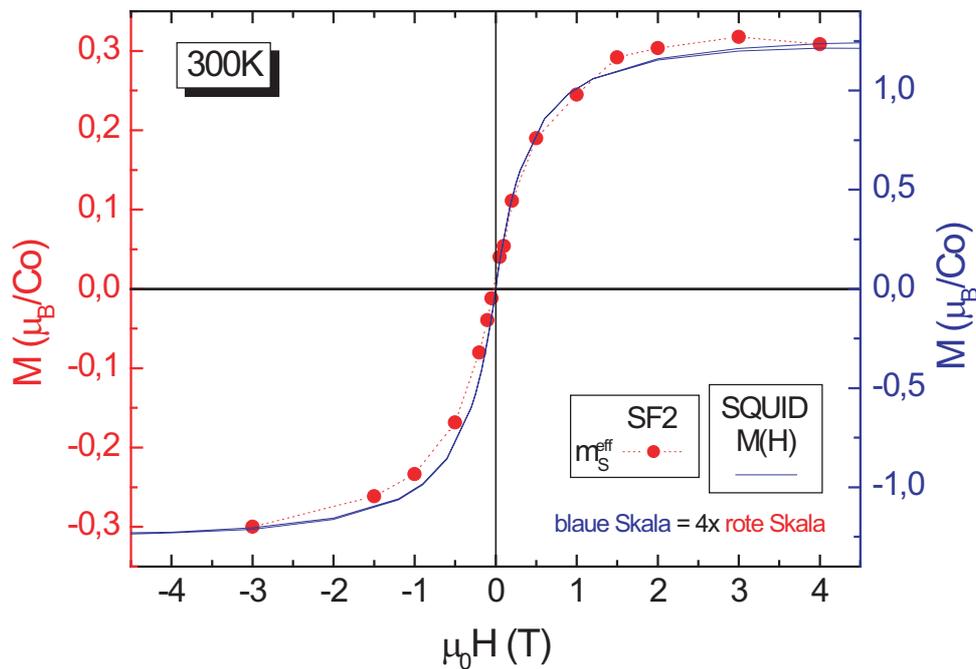
5.3.3 Vergleich von XMCD– und SQUID–Daten

Beim Vergleich der von XMCD und SQUID gemessenen Momente sind folgende Unterschiede zwischen den beiden Messmethoden zu beachten:

- Während beim SQUID die absolute Magnetisierung der Probe gemessen wird (in Einheiten μ_B oder $\frac{A}{m^2}$), wird der XMCD–Wert in den Summenregeln normiert auf die Anzahl der Co–Atome. Das XMCD–Signal ergibt also automatisch eine Magnetisierung in μ_B/Co . Um das SQUID–Signal in μ_B/Co umzurechnen, muss die Schichtdicke und der Cobalt–Dotierungsgrad bekannt sein (vgl. Gleichung 3.24 auf Seite 44).
- XMCD ist elementspezifisch. Es werden also nur Bahn– und Spinnmoment von Cobalt gemessen. Da die Substrate so gut wie kein Co enthalten, tragen sie nicht zum Signal bei. Die vom SQUID gemessene Magnetisierung allerdings kann durch magnetische Fremdatome in Substrat und Film oder sonstige Verunreinigungen an Probe und Messstab verfälscht sein. Dabei kann es sich vor allem auch um dia- und paramagnetische Beiträge handeln, die um Größenordnungen über dem Signal der Co–Atome liegen können.
- TEY „sieht“ nur die ersten paar Atomlagen des Films. Verhalten diese sich anders als der Rest, so können XMCD– und SQUID–Messwert differieren. Das FY–Signal kommt aus allen Tiefen, in die die Röntgenstrahlung noch eindringen kann. In ZnO beträgt die Eindringtiefe für Röntgenstrahlung im betrachteten Energiebereich etwa 500 nm [144]. Durch die starke Absorption an den Co–Kanten ist sie allerdings deutlich kleiner, und bei streifendem Einfall ($\text{srot} = 75^\circ$) reduziert sie sich weiter um einen Faktor $\cos 75^\circ = 0,26$, so dass auch nicht der gesamte Film (350 nm) gesehen wird.
- Das SQUID hat eine Auflösungsgrenze von 10^{-7} emu ($\sim 10^{13} \mu_B$) und eine dadurch bedingte apparative Unsicherheit. Um aus den XMCD–Signalen Momente zu berechnen, sind komplizierte Bearbeitungsschritte der Rohdaten nötig, die große Unsicherheiten im Endergebnis zur Folge haben.
- Wird M in μ_B/Co angegeben, so wird implizit davon ausgegangen, dass jedes Co–Atom gleich viel zum magnetischen Signal beiträgt. Ist allerdings ein Teil der Co–Atome magnetisch inaktiv (z. B. in Form von antiferromagnetischem CoO), so tragen die übrigen Co–Atome ein entsprechend höheres Moment.



(a) m_L und m_S aus XMCD-Messungen sowie $M(H)$ aus einer SQUID-Messreihe bei 300 K. Grün eingezeichnet ist eine mit $M_S = 3\mu_B/\text{Co}$ skalierte Brillouinfunktion ($J = \frac{3}{2}$, $g_J = 2$) bei 300 K zum Größenvergleich.



(b) Stauchung der SQUID-Kurve um den Faktor 4 bringt sie mit den XMCD- m_S -Messwerten in Deckung. Die Skalen rechts und links haben jeweils die gleiche Farbe wie die zugehörige Messreihe.

Abb. 5.50: Vergleich der Hysteresekurven der Probe ZG007 bei 300 K von XMCD und SQUID. Im unteren Graphen ist die SQUID-Messkurve um den Faktor 4 gestaucht worden.

Abbildung 5.50 zeigt die XMCD-Hysterese an der Probe ZG007 ($\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ auf ZnO bei $T_G = 400^\circ\text{C}$) bei 300 K im Vergleich mit der entsprechenden SQUID-Messung $M(H)$. Wenn man die SQUID-Kurve um den Faktor 4 staucht, stimmt sie bemerkenswert gut mit den XMCD- m_S -Werten überein (Abb. 5.50(b)). Genau genommen müsste man die Summe aus m_S und m_L betrachten, allerdings ist m_L kleiner als der Fehlerbalken um m_S und kann somit vernachlässigt werden.

Die Ursache für diesen Skalenfaktor 4 ist derzeit noch unbekannt. Sowohl die SQUID- als auch die XMCD-Daten sind in μ_B/Co angegeben. Eine mögliche Erklärung ist, dass mit XMCD nur ein Teil des Films gemessen wird und die nicht-magnetischen oberen Lagen somit den Durchschnittswert der Magnetisierung pro Cobalt-Atom drücken. Eine weitere Ursache könnten magnetische Fremdatome sein, die im XMCD-Signal nicht zu sehen wären, wohl aber in der SQUID-Messung. Allerdings wurden die Substrate vorher im SQUID gemessen und haben keine derart hohen Signale geliefert, Verunreinigungen durch Eisen und Nickel konnten durch kurze XMCD-Messungen der entsprechenden Absorptionskanten ausgeschlossen werden, und auch die Röntgenuntersuchungen haben keinen Hinweis auf Fremdphasen gezeigt.

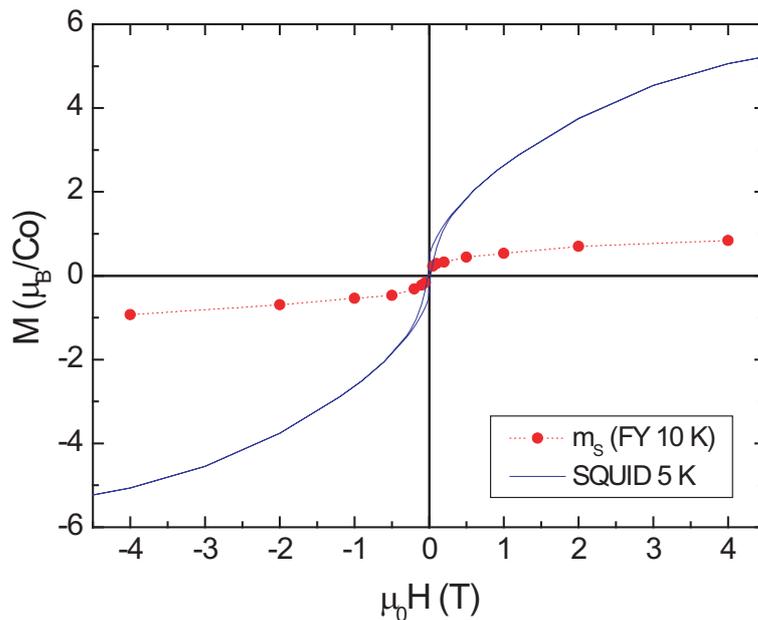
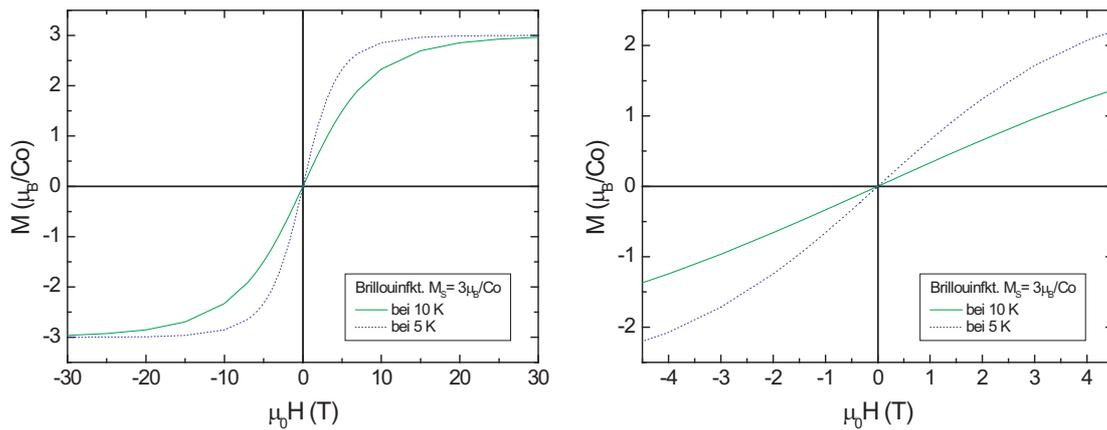


Abb. 5.51: Hysterese der Probe ZG007 bei 10 K (XMCD) und 5 K (SQUID)

Die XMCD-Hysteresekurve bei 10 K konnte nicht direkt mit einer entsprechenden SQUID-Kurve verglichen werden. Vor der Fahrt nach Grenoble wurden nur SQUID-Messungen bei 300 K und 5 K durchgeführt. Mit der Probe ZG007 wurde nach den Hysterese-messungen der Sputterversuch durchgeführt, so dass nun keine 10 K-Messung nachgeholt werden kann. In Abbildung 5.51 sind die XMCD-Hysterese

bei 10 K und die SQUID-M(H)-Messung bei 5 K zusammen dargestellt. Auf einen genauen Vergleich der Kurven wird jedoch verzichtet, da der Unterschied zwischen 5 und 10 K größer ist, als man zunächst annehmen könnte. Abbildung 5.52 zeigt Brillouinfunktionen mit $M_S = 3\mu_B/\text{Co}$ bei 5 und bei 10 K. Man sieht, dass das paramagnetische Signal im Bereich von $-4 \leq \mu_0 H \leq 4 \text{ T}$ einmal eine deutliche Krümmung zeigt, das andere Mal jedoch bereits fast linear verläuft.



(a) Die Brillouinfunktion ($J = \frac{3}{2}$, $g_J = 2$) geht bei 5 K bereits früher in Sättigung als bei 10 K.

(b) Im Bereich $-4 \leq \mu_0 H \leq 4 \text{ T}$ ist die Brillouinfunktion bei 10 K annähernd linear, bei 5 K ist sie jedoch noch sichtbar S-förmig.

Abb. 5.52: Mit $M_S = 3\mu_B/\text{Co}$ skalierte Brillouinfunktion bei 5 und 10 K im Vergleich

Allerdings kann man versuchen, das XMCD-Signal aufzutrennen in eine Summe aus paramagnetischem und ferromagnetischem Cobalt. Im Abschnitt 3.4 wurde dies bereits für die SQUID-Kurven bei 5 K angesprochen, allerdings ist die Situation dort ungleich komplizierter, da alle Fremdatome in der Probe ebenfalls zum Signal beitragen. Da bei XMCD elementspezifisch gemessen wird, besteht das Signal hier nur aus ferromagnetischem und paramagnetischem Cobalt. Ein Teil der Co-Atome könnte zudem antiferromagnetisch angeordnet sein und netto gar nichts zum magnetischen Moment beitragen.

Die 10 K-Hysterese in Abbildung 5.53 besteht also aus einer Summe

$$M_a A(H) + M_b B(H) , \quad (5.12)$$

wobei $A(H)$ eine ferromagnetische Stufenfunktion mit Hysterese und $B(H)$ die paramagnetische Brillouinfunktion darstellen. M_a und M_b sind die jeweiligen Sättigungsmagnetisierungen. Aus dem Verhältnis von $M_{a,b}$ zu $3\mu_B/\text{Co}$ kann man schließen, welcher Anteil der Co-Atome sich ferro- bzw. paramagnetisch verhält.

Durch Vergleich der Steigung der Brillouinfunktion mit der Steigung der gemessenen Hysteresekurve zwischen 3 und 4 T wurde M_b zu $0,3 \cdot 3\mu_B/\text{Co}$ bestimmt (grün

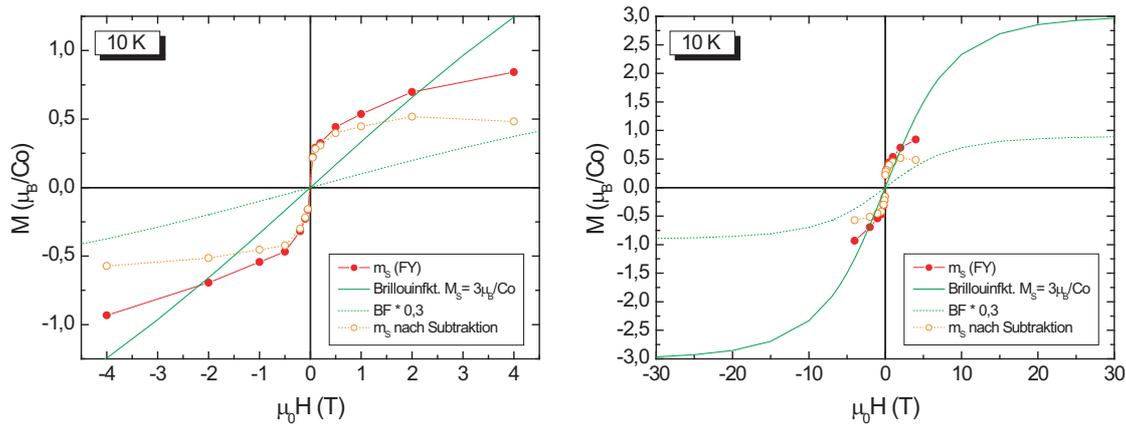


Abb. 5.53: 10 K–Hysterese von m_S . Von den Messdaten (rot) wird eine Brillouinfunktion mit $J = \frac{3}{2}$, $g_J = 2$ (grün) subtrahiert, die so skaliert ist, dass sie an den Enden des Messsignals parallel zu diesem verläuft (grün gestrichelt). Man erhält das ferromagnetische Signal (orange gestrichelt).

gestrichelte Linie in Abb. 5.53). Dies würde bedeuten, dass 30 % der Co–Atome sich paramagnetisch verhalten.

Subtrahiert man nun diese skalierte Brillouinfunktion von den Messdaten, so erhält man die in Abb. 5.53 orange gestrichelt eingezeichnete Kurve. Sie hat ungefähr die erwartete Stufenform und eine Sättigungsmagnetisierung $M_a = 0,5\mu_B/\text{Co} = \frac{1}{6} \cdot 3\mu_B/\text{Co}$. Somit verhält sich offensichtlich $\frac{1}{6}$ der Co–Atome ferromagnetisch (17 %).

Die restlichen 53 % des Cobalts tragen nicht zum magnetischen Moment der Probe bei. Wie bereits erwähnt könnten sie beispielsweise antiferromagnetisch angeordnet sein.

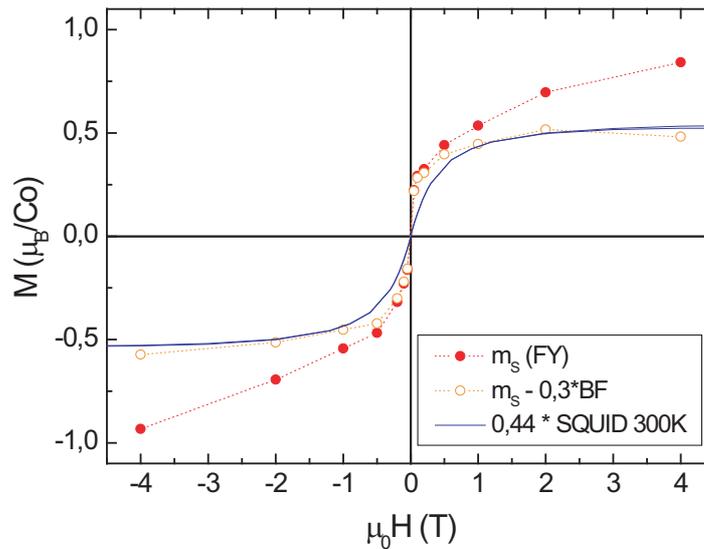


Abb. 5.54: Vergleich des 10 K–XMCD–Signals nach Subtraktion des paramagnetischen Anteils mit der ferromagnetischen SQUID–Kurve bei 300 K

Abbildung 5.54 zeigt noch einmal einen Vergleich der resultierenden Kurvenform des 10 K-XMCD-Signals nach Subtraktion des paramagnetischen Anteils mit der SQUID-Kurve bei 300 K, die ebenfalls lediglich ein ferromagnetisches Signal darstellen sollte. Die SQUID-Kurve muss dazu mit einem Faktor 0,44 multipliziert werden. Wie man sieht, passen die beiden Kurven gut aufeinander, auch wenn die XMCD-Stufe etwas steiler ist als die des SQUID-Signals.

Die oben angegebenen Werte für die para- und ferromagnetischen Cobalt-Anteile in der Probe sind vorerst als grobe Abschätzung zu verstehen. Durch Verfeinern der Auswertemethoden des XMCD-Signals lässt sich der mögliche Fehler sicher noch deutlich reduzieren. Es bleibt aber festzuhalten, dass sich dadurch lediglich quantitativ leicht andere Werte ergeben mögen, die qualitative Aussage und die wesentliche Physik jedoch nicht von der Auswertungsweise abhängt.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$ -Filme mittels gepulster Laserdeposition (PLD) bei verschiedenen Temperaturen T_G auf drei verschiedenen Substraten aufgewachsen: ZnO , Al_2O_3 und ScAlMgO_4 . Es wurden zwei Filmserien hergestellt, eine Temperaturserie 1 ($T_G = 300^\circ\text{C}$, 400°C , 500°C , 600°C) von 100 nm dicken $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$ -Filmen auf ZnO und Al_2O_3 sowie eine Temperaturserie 2 von 350 nm dicken Filmen auf ZnO , Al_2O_3 und ScAlMgO_4 . Alle Proben wurden mittels Röntgendiffraktometrie auf ihre kristalline Qualität und ihre Gitterkonstanten hin untersucht. Die magnetischen Momente wurden einerseits mittels SQUID-Messungen (alle Proben) und andererseits mit XMCD (eine Auswahl aus Serie 2) bestimmt.

Die homoepitaktisch auf ZnO -Substraten gewachsenen Filme zeigen eine außergewöhnlich hohe kristalline Qualität (geringe rocking curve Halbwertsbreite im Bereich von $0,03^\circ$ und somit geringe Mosaizität). Nichtsdestotrotz weisen sie offensichtlich eine hohe Defektdichte auf, so dass flache Störstellen für die Vermittlung des Ferromagnetismus zur Verfügung stehen.

Die rocking curves der Filme auf Al_2O_3 -Substraten setzen sich aus zwei gaußförmigen Kurven mit unterschiedlicher Breite zusammen. Eine plausible Erklärung wäre, dass die Filme ihre Wachstumsmoden nach kurzem Lagen- hin zu Säulenwachstum ändern. Sie zeigen kleinere Magnetisierungssignale als die gleichzeitig gewachsenen Filme auf ZnO , was darauf hindeuten kann, dass die einzelnen Kristallite geringere Defektdichten aufweisen als die epitaktischen Schichten auf den ZnO -Substraten.

Die c -Gitterkonstanten der $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$ -Filme auf ZnO sind bei niedrigen Wachstumstemperaturen größer als die von ZnO -Substraten, bei steigendem T_G nähern sie sich aber dem ZnO -Substrat-Wert an. Auf Al_2O_3 ist c nur bei $T_G = 300^\circ\text{C}$ etwas größer als der ZnO -Substrat-Wert, für die übrigen Temperaturen wächst der Film mit der Gitterkonstante von undotiertem ZnO . Auf ScAlMgO_4 ist der Wert der Gitterkonstanten c offensichtlich unabhängig von T_G im betrachteten Temperaturbereich.

Die SQUID-Magnetisierungskurven zeigen keinen eindeutigen Trend. Die Filme auf ZnO mit Wachstumstemperaturen zwischen 400°C und 500°C besitzen die höchste Sättigungsmagnetisierung von bis zu $1,7 \mu_B/\text{Co}$, Filme auf Al_2O_3 und ScAlMgO_4 haben für $T_G = 300^\circ\text{C}$ das höchste M_S ($0,7$ bzw. $0,2 \mu_B/\text{Co}$), es handelt sich also um Filme, die eine leicht erhöhte Gitterkonstante c besitzen.

Die $M(H)$ -Kurven bei 300 K haben eine ferromagnetische Stufenform und zeigen Hysterese bei kleinen Feldern. Die $M(T)$ -Messungen im Nullfeld zeigen auch bei $T > 300$ K noch eine endliche Remanenz. Beides spricht für Ferromagnetismus, allerdings weiß man bei den SQUID-Messungen nicht, welches Element für das Signal verantwortlich ist.

Daher wurden XMCD-Messungen an einigen Proben durchgeführt. XMCD hat den großen Vorteil, dass es elementspezifisch nur das Signal der uns interessierenden Co-Atome misst. Auch wenn die quantitative Auswerteprozedur der XMCD-Daten noch nicht eindeutig feststeht, lässt sich dennoch qualitativ schon mit Sicherheit sagen, dass das Co in den Proben bei 300 K ferromagnetisch ist. Dabei handelt es sich um den ersten experimentellen Beweis für Raumtemperatur-Ferromagnetismus von Co in ZnO durch XMCD!

Nach diesem Erfolg bleibt für die Zukunft trotzdem noch eine Menge zu tun: Es wird weiter an der Auswertung der XMCD-Rohdaten gearbeitet, um verlässliche und vergleichbare quantitative Werte für Spin- und Bahnmomente in den Filmen zu erhalten. In der Literatur existieren verschiedene teilweise widersprüchliche Verfahren zur Auswertung der Spektren, diese werden aktuell verglichen, um den jeweiligen Einfluss der Methoden auf die Ergebnisse zu sehen und zu einer eigenen konsistenten Methode zu gelangen.

Genauere Analyse der Form der XMCD-Spektren und Vergleiche mit Signalen von metallischem Co und Cobaltoxiden können Aufschluss darüber geben, ob das ferromagnetische Co wirklich in die Halbleitermatrix eingebettet ist oder in Form von Clustern vorliegt. Erste RIXS-Untersuchungen wurden bereits durchgeführt und sahen vielversprechend aus. Dies wird ein zentraler Punkt in der weiteren Diskussion der $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ -Proben sein.

Nachdem nun feststeht, mit welchen XMCD-Messungen man den Ferromagnetismus am besten erkennt, würde es sich natürlich anbieten, weitere Proben mit dieser Methode zu analysieren, um Informationen über den Einfluss der Wachstumsparameter und der Substrate auf den Ferromagnetismus der Co-Atome zu erhalten. Beispielsweise könnten die Versuche des Filmwachstums in anderen Wachstumsatmosphären oder mit verschiedenen Co-Konzentrationen ausgeweitet werden.

Ein weiterer Punkt in den XMCD-Daten ist der Unterschied in den Ergebnissen aus dem oberflächensensitiven total electron yield und dem weiter aus der Tiefe der Probe stammenden fluorescence yield Signal. Die Hypothese einer unmagnetischen Schicht (magnetic dead layer) an der Oberfläche der Probe ist noch nicht bestätigt und könnte beispielsweise durch Messung von Filmdickenserien oder weitere Sputterversuche weiter untersucht werden.

Außerdem könnte man versuchen, das SQUID-Signal bei tiefen Temperaturen ana-

log zu der in Abschnitt 5.3.3 verwendeten Methode als Summe aus para- und ferromagnetischen Signalen zu parametrisieren, um so mehr Informationen aus den Messkurven zu gewinnen. Allerdings ist hier das SQUID klar im Nachteil gegenüber XMCD, da das Signal aus vielen verschiedenen Beiträgen bestehen kann, im Gegensatz zum XMCD-Signal, das nur von Co stammt. Besonders der Beitrag der Substrate kann die Auswertung kompliziert machen.

Zur Klärung, welche strukturellen Unterschiede die Ursache für das unterschiedliche magnetische Verhalten der Filme auf den verschiedenen Substraten sind, wurden bereits einige Proben zur Analyse mittels TEM (Transmissionselektronenmikroskopie) geschickt.

Das Gebiet rund um den Raumtemperatur-Ferromagnetismus in Cobalt-dotiertem Zinkoxid bietet somit sicherlich noch genügend Stoff für zahlreiche Diplom- und Doktorarbeiten.

Literaturverzeichnis

- [1] G. E. Moore, *Cramming more components onto integrated circuits*, Electronics, **38** (1965).
URL <ftp://download.intel.com/research/silicon/moorespaper.pdf>
- [2] Wikipedia, *Mooresches Gesetz* (2006).
URL http://de.wikipedia.org/wiki/Mooresches_Gesetz
- [3] R. Gross und A. Marx, *Spinelektronik*, Vorlesungsskript zur Vorlesung im SS 2004, Walther-Meißner-Institut, Technische Universität München (2004).
- [4] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert and D. Ferrand, *Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors*, Science, **287**, 1019 (2000).
- [5] K. Ueda, H. Tabata and T. Kawai, *Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films*, Appl. Phys. Lett., **79**, 988 (2001).
- [6] H.-J. Lee, S.-Y. Jeong, C. Ryong Cho and C. Hong Park, *Study of diluted magnetic semiconductor: Co-doped ZnO*, Appl. Phys. Lett., **81**, 4020 (2002).
- [7] K. Rode, A. Anane, R. Mattana, J.-P. Contour, O. Durand and R. LeBourgeois, *Magnetic semiconductors based on cobalt substituted ZnO*, J. Appl. Phys., **93**, 7676 (2003).
- [8] D. P. Norton, S. J. Pearton, A. F. Hebard, N. Theodoropoulou, L. A. Boatner and R. G. Wilson, *Ferromagnetism in Mn-implanted ZnO:Sn single crystals*, Appl. Phys. Lett., **82**, 239 (2003).
- [9] K. Ando, H. Saito, Z. Jin, T. Fukumura, M. Kawasaki, Y. Matsumoto and H. Koinuma, *Large magneto-optical effect in an oxide diluted magnetic semiconductor $Zn_{1-x}Co_xO$* , Appl. Phys. Lett., **78**, 2700 (2001).
- [10] T. Fukumura, Z. Jin, M. Kawasaki, T. Shono, T. Hasegawa, S. Koshihara and H. Koinuma, *Magnetic properties of Mn-doped ZnO*, Appl. Phys. Lett., **78**, 958 (2001).

- [11] D. P. Norton, M. E. Overberg, S. J. Pearton, K. Pruessner, J. D. Budai, L. A. Boatner, M. F. Chisholm, J. S. Lee, Z. G. Khim, Y. D. Park and R. G. Wilson, *Ferromagnetism in cobalt-implanted ZnO*, Appl. Phys. Lett., **83**, 5488 (2003).
- [12] Z. Jin, T. Fukumura, M. Kawasaki, K. Ando, H. Saito, T. Sekiguchi, Y. Z. Yoo, M. Murakamu, Y. Matsumoto, T. Hasegawa and H. Koinuma, *High throughput fabrication of transition-metal-doped epitaxial ZnO thin films: A series of oxide-diluted magnetic semiconductors and their properties*, Appl. Phys. Lett., **78**, 3824 (2001).
- [13] J. M. D. Coey, M. Venkatesan and C. B. Fitzgerald, *Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides*, Nat. Mater., **4**, 173 (2005).
- [14] Wikipedia, *Zinkoxid* (2006).
URL <http://de.wikipedia.org/wiki/Zinkoxid>
- [15] M. Luebbe, *Kobalt-dotiertes Zinkoxid*, Diplomarbeit, TU München (2005).
- [16] S. J. Pearton, W. H. Heo, M. Ivill, D. P. Norton and T. Steiner, *Dilute magnetic semiconducting oxides*, Semicond. Sci. Technol., **19**, R59 (2004).
- [17] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S. F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma and M. Kawasaki, *Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO*, Nat. Mater., **4**, 42 (2005).
- [18] S. J. Jiao, Z. Z. Zhang, Y. M. Lu, D. Z. Shen, B. Yao, J. Y. Zhang, B. H. Li, D. X. Zhao, X. W. Fan and Z. K. Tang, *ZnO p-n junction light-emitting diodes fabricated on sapphire substrates*, Appl. Phys. Lett., **88**, 031911 (2006).
- [19] M. Venkatesan, C. B. Fitzgerald, J. G. Lunney and J. M. D. Coey, *Anisotropic Ferromagnetism in Substituted Zinc Oxide*, Phys. Rev. Lett., **93**, 177206 (2004).
- [20] S. Yan, C. Ren, X. Wang, Y. Xin, Z. X. Zhou, L. M. Mei, M. J. Ren, Y. X. Chen, Y. H. Liu and H. Garmestani, *Ferromagnetism and magnetoresistance of Co-ZnO inhomogeneous magnetic semiconductors*, Appl. Phys. Lett., **84**, 2376 (2004).
- [21] J. Anthony, S. Pendyala, A. Sharma, X. B. Chen, J. Morrison, L. Bergman and Y. Qiang, *Room temperature ferromagnetic and ultraviolet optical properties of Co-doped ZnO nanocluster films*, J. Appl. Phys., **97**, 10D307 (2005).

- [22] J. H. Kim, H. Kim, D. Kim, Y. E. Ihm and W. K. Choo, *Magnetic properties of epitaxially grown semiconducting $Zn_{1-x}Co_xO$ thin films by pulsed laser deposition*, J. Appl. Phys., **92**, 6066 (2002).
- [23] A. C. Tuan, J. D. Bryan, A. B. Pakhomov, V. Shutthanandan, S. Thevuthasan, D. E. McCready, D. Gaspar, M. H. Engelhard, J. W. Rogers, Jr., K. Krishnan, D. R. Gamelin and S. A. Chambers, *Epitaxial growth and properties of cobalt-doped ZnO on $\alpha-Al_2O_3$ single-crystal substrates*, Phys. Rev. B, **70**, 054424 (2004).
- [24] C. Song, K. W. Geng, F. Zeng, X. B. Wang, Y. X. Shen, F. Pan, Y. N. Xie, T. Liu, H. T. Zhou and Z. Fan, *Giant magnetic moment in an anomalous ferromagnetic insulator: Co-doped ZnO*, Phys. Rev. B, **73**, 024405 (2006).
- [25] S. Kolesnik, B. Dabrowski and J. Mais, *Structural and magnetic properties of transition metal substituted ZnO*, J. Appl. Phys., **95**, 2582 (2004).
- [26] G. Lawes, A. S. Risbud, A. P. Ramirez and R. Seshadri, *Absence of ferromagnetism in Co and Mn substituted polycrystalline ZnO*, Phys. Rev. B, **71**, 045201 (2005).
- [27] T. Wakano, N. Fujimura, Y. Morinaga, N. Abe, A. Ashida and T. Ito, *Magnetic and magneto-transport properties of ZnO:Ni films*, Physica E, **10**, 260 (2001).
- [28] S.-J. Han, J. W. Song, C.-H. Yang, S. H. Park, J.-H. Park, Y. H. Jeong and K. W. Rhie, *A key to room-temperature ferromagnetism in Fe-doped ZnO:Cu*, Appl. Phys. Lett., **81**, 4212 (2002).
- [29] S. W. Jung, S.-J. An, G.-C. Yi, C. U. Jung, S.-I. Lee and S. Cho, *Ferromagnetic properties of $Zn_{1-x}Mn_xO$ epitaxial thin films*, Appl. Phys. Lett., **80**, 4561 (2002).
- [30] P. Sharma, A. Gupta, K. V. Rao, F. J. Owens, R. Sharma, R. Ahuja, J. M. Osorio Guillen, B. Johansson and G. A. Gehring, *Ferromagnetism above room temperature in bulk and transparent thin films of Mn-doped ZnO*, Nat. Mater., **2**, 673 (2003).
- [31] M. S. Park and B. I. Min, *Ferromagnetism in ZnO codoped with transition metals: $Zn_{1-x}(FeCo)_xO$ and $Zn_{1-x}(FeCu)_xO$* , Phys. Rev. B, **68**, 224436 (2003).
- [32] S.-J. Han, T.-H. Jang, Y. B. Kim, B.-G. Park, J.-H. Park and Y. H. Jeong, *Magnetism in Mn-doped ZnO bulk samples prepared by solid state reaction*, Appl. Phys. Lett., **83**, 920 (2003).

- [33] X. M. Cheng and C. L. Chien, *Magnetic properties of epitaxial Mn-doped ZnO thin films*, J. Appl. Phys., **93**, 7876 (2003).
- [34] J. M. D. Coey, *High-temperature ferromagnetism in dilute magnetic oxides*, J. Appl. Phys., **97**, 10D313 (2005).
- [35] K. R. Kittilstved, N. S. Norberg and D. R. Gamelin, *Chemical Manipulation of High- T_C Ferromagnetism in ZnO Diluted Magnetic Semiconductors*, Phys. Rev. Lett., **94**, 147209 (2005).
- [36] K. R. Kittilstved and D. R. Gamelin, *Activation of High- T_C Ferromagnetism in Mn^{2+} -Doped ZnO using Amines*, J. Am. Chem. Soc., **127**, 5292 (2005).
- [37] D. A. Schwartz and D. R. Gamelin, *Reversible 300 K Ferromagnetic Ordering in a Diluted Magnetic Semiconductor*, Adv. Mater., **16**, 2115 (2004).
- [38] R. Gross, M. Opel und S. T. B. Goennenwein, *Magnetismus*, Vorlesungsskript zur Vorlesung im WS 2004/2005, Walther-Meißner-Institut, Technische Universität München (2005).
- [39] K. Sato and H. Katayama-Yoshida, *Material Design for Transparent Ferromagnets with ZnO-Based Magnetic Semiconductors*, Jpn. J. Appl. Phys., **39**, L555 (2000).
- [40] K. Sato and H. Katayama-Yoshida, *Ferromagnetism in a transition metal atom doped ZnO*, Physica E, **10**, 251 (2001).
- [41] K. Sato and H. Katayama-Yoshida, *First principles materials design for semiconductor spintronics*, Semicond. Sci. Technol., **17**, 367 (2002).
- [42] N. A. Spaldin, *Search for ferromagnetism in transition-metal-doped piezoelectric ZnO*, Phys. Rev. B, **69**, 125201 (2004).
- [43] M. H. F. Sluiter, Y. Kawazoe, P. Sharma, A. Inoue, A. R. Raju, C. Rout and U. V. Waghmare, *First Principles Based Design and Experimental Evidence for a ZnO-Based Ferromagnet at Room Temperature*, Phys. Rev. Lett., **94**, 187204 (2005).
- [44] Q. Wang, Q. Sun, P. Jena and Y. Kawazoe, *Carrier-mediated ferromagnetism in N codoped (Zn,Mn)O (10 $\bar{1}$ 0) thin films*, Phys. Rev. B, **70**, 052408 (2004).
- [45] L. Petit, T. C. Schulthess, A. Svane, Z. Szotek, W. M. Temmerman and A. Jannotti, *Electronic structure of transition-metal impurities in p-type ZnO*, Phys. Rev. B, **73**, 045107 (2006).

- [46] T. Dietl, A. Haury and Y. Merle d'Aubigné, *Free carrier-induced ferromagnetism in structures of diluted magnetic semiconductors*, Phys. Rev. B, **55**, R3347 (1997).
- [47] T. Dietl, H. Ohno and F. Matsukura, *Hole-mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors*, Phys. Rev. B, **63**, 195205 (2001).
- [48] T. Dietl, *Ferromagnetic semiconductors*, Semicond. Sci. Technol., **17**, 377 (2002).
- [49] T. Dietl, M. Sawicki, L. V. Khoi, J. Jaroszyski, P. Kossacki, J. Cibert, D. Ferrand, S. Tatarenko and A. Wasiela, *Ferromagnetism in II-VI Compounds*, phys. stat. sol. (b), **229**, 665 (2002).
- [50] T. Dietl, *Dilute magnetic semiconductors: Functional ferromagnets*, Nat. Mater., **2**, 646 (2003).
- [51] C. Zener, *Interaction Between the d Shells in the Transition Metals*, Phys. Rev., **81**, 440 (1951).
- [52] M. Linnarsson, E. Janzén, B. Monemar, M. Kleverman and A. Thilderkvist, *Electronic structure of the GaAs:Mn_{Ga} center*, Phys. Rev. B, **55**, 6938 (1997).
- [53] A. Kaminski and S. Das Sarma, *Polaron Percolation in Diluted Magnetic Semiconductors*, Phys. Rev. B, **88**, 247202 (2002).
- [54] S. Das Sarma, E. W. Hwang and A. Kaminski, *Temperature-dependent magnetization in diluted magnetic semiconductors*, Phys. Rev. B, **67**, 155201 (2003).
- [55] M. Berciu and R. N. Bhatt, *Effects of Disorder on Ferromagnetism in Diluted Magnetic Semiconductors*, Phys. Rev. Lett., **87**, 107203 (2001).
- [56] D. E. Angelescu and R. N. Bhatt, *Effective interaction Hamiltonian of polaron pairs in diluted magnetic semiconductors*, Phys. Rev. B, **65**, 075211 (2002).
- [57] A. C. Durst, R. N. Bhatt and P. A. Wolff, *Bound magnetic polaron interactions in insulating doped diluted magnetic semiconductors*, Phys. Rev. B, **65**, 235205 (2002).
- [58] A. K. Bhattacharjee, *Interaction between band electrons and transition-metal ions in diluted magnetic semiconductors*, Phys. Rev. B, **46**, 5266 (1992).
- [59] D. Schmeisser, K.-W. Nielsen, S. Bauer, S. T. B. Goennenwein, M. Opel and R. Gross (2006), to be published.

- [60] M. Kobayashi, Y. Ishida, J. I. Hwang, T. Mizokawa, A. Fujimori, K. Mamiya, J. Okamoto, Y. Takeda, T. Okane, Y. Saitoh, Y. Muramatsu, A. Tanaka, H. Saeki, H. Tabata and T. Kawai, *Characterization of magnetic components in the diluted magnetic semiconductor $Zn_{1-x}Co_xO$ by x-ray magnetic circular dichroism*, Phys. Rev. B, **72**, 201201 (2005).
- [61] K.-W. Nielsen, S. Bauer, M. Lübke, S. T. B. Goennenwein, M. Opel, J. Simon, W. Mader and R. Gross, *Ferromagnetism in epitaxial $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ films grown on ZnO and Al_2O_3* (2006), to be published.
- [62] D. C. Look, D. C. Reynolds, J. R. Sizelove, R. L. Jones, C. W. Litton, G. Cantwell and W. C. Harsch, *Electrical properties of bulk ZnO*, Solid State Commun., **105**, 399 (1998).
- [63] D. C. Look, J. W. Hemsky and J. R. Sizelove, *Residual Native Shallow Donor in ZnO*, Phys. Rev. Lett., **82**, 2552 (1999).
- [64] D. C. Look, G. C. Farlow, P. Reunchan, S. Limpijumnong, S. B. Zhang and K. Nordlund, *Evidence for Native-Defect Donors in n-Type ZnO*, Phys. Rev. Lett., **95**, 225502 (2005).
- [65] N. F. Mott, *Conduction in Noncrystalline Materials*, Oxford University Press, Oxford (1987).
- [66] C. H. Patterson, *Magnetic defects promote ferromagnetism in $Zn_{1-x}Co_xO$* , arXiv:cond-mat/0512101 (2005).
URL http://arxiv.org/PS_cache/cond-mat/pdf/0512/0512101.pdf
- [67] Z. Yin, N. Chen, C. Chai and F. Yang, *Structural and magnetic properties of insulating $Zn_{1-x}Co_xO$ thin films*, J. Appl. Phys., **96**, 5093 (2004).
- [68] W. K. Liu, G. M. Salley and D. R. Gamelin, *Spectroscopy of Photovoltaic and Photoconductive Nanocrystalline Co^{2+} -Doped ZnO Electrodes*, J. Phys. Chem. B, **109**, 14486 (2005).
- [69] *Website der Firma Surface*.
URL http://www.surface-tec.com/pld_heater_laser.php
- [70] *Datenblatt zum Pyrometer IGA 120-TV der Impac Electronic GmbH*.
URL http://www.impacinfrared.com/uploads/Datenblaetter_pdf/Pyrometer/is_iga_ip_ipe_120d.pdf
- [71] *iTools Website der Firma Eurotherm Limited*.
URL <http://www.eurotherm.com/itools/>

- [72] *Website der Firma LambdaPhysik.*
URL <http://www.coherent.com/Lasers/index.cfm?fuseaction=show.page&id=1027&loc=834>
- [73] *Website der Firma Adimec.*
URL <http://www.adimec.com/main.php?cm=p262>
- [74] *Website der Firma k-Space Associates, Inc.*
URL <http://www.k-space.com/HTML/Products/rheed/intro.html>
- [75] R. L. Johnson, *Prinzipieller Aufbau eines Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED) Systems*, Poster der Arbeitsgruppe Rastertunnelmikroskopie, Hamburger Synchrotronstrahlungslabor, DESY (1998).
URL <http://www.desy.de/~hasunihh/poster/RHEED/RHEED.html>
- [76] J. Klein, *Epitaktische Heterostrukturen aus dotierten Manganaten*, Dissertation, Universität Köln (2001).
- [77] W. Braun, *Applied RHEED, Reflection High Energy Diffraction During Crystal Growth*, no. 154 in Springer Tracts in Modern Physics, Springer, Berlin (1999).
- [78] M. Lippmaa, *Monitoring growth modes: RHEED*, Institute for Solid State Physics, University of Tokyo (2002).
URL <http://lippmaa.issp.u-tokyo.ac.jp/projects/dynamics/monitoring.html>
- [79] A. Boger, *Magnetische Tunnelkontakte mit Sr_2CrWO_6* , Diplomarbeit, TU München (2004).
- [80] *Website der Firma Bruker.*
URL <http://www.bruker-axs.de/index.php?id=42&L=1>
- [81] *Website der Firma Bruker.*
URL http://www.bruker-axs.de/uploads/tx_linkselectorforpdfpool/D8_DISCOVER_Material_Research_Brochure_English_B88-E00003_01.pdf
- [82] *Website des Erich Schmid Instituts für Materialwissenschaft (Österreichische Akademie der Wissenschaften).*
URL <http://www.oeaw.ac.at/esi/deutsch/forschung/einrichtungen/ro/goebel-spiegel.html>
- [83] B. D. Cullity and S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, third edn., Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ (2001).

- [84] S. Franzka, *Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen zur Reibung von Silicium- und Al_2O_3 -Einkristalloberflächen im Kontakt mit Silicium*, Dissertation, Institut für Werkstoffkunde II, Universität Karlsruhe (1999).
URL <http://www.ubka.uni-karlsruhe.de/cgi-bin/psview?document=1999/maschinenbau/1&search=%2f1999%2fmaschinenbau%2f1&format=1&page=23>
- [85] A. Ohtomo, K. Tamura, K. Saikusa, K. Takahashi, T. Makino, Y. Segawa, H. Koinuma and M. Kawasaki, *Single crystalline ZnO films grown on lattice-matched $ScAlMgO_4$ (0001) substrates*, Appl. Phys. Lett., **75**, 2635 (1999).
- [86] *Website der Firma Crystec*.
URL <http://www.crystec.de/oxide-d.html>
- [87] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, 12. Aufl., R. Oldenbourg Verlag, München (1999).
- [88] K. Kopitzki und P. Herzog, *Einführung in die Festkörperphysik*, 5. Aufl., Teubner, Wiesbaden (2004).
- [89] L. Spieß, *Röntgenografische Bestimmungsmethoden der Einkristallorientierung und der Textur*, Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik, TU Ilmenau (2005).
URL http://www.werkstoff.tu-ilmenau.de/PDF-Files/rontg_orient.pdf
- [90] H. Kiessig, *Interferenz von Röntgenstrahlen an dünnen Schichten*, Ann. Phys., **402**, 769 (1931).
- [91] M. Kehr, *Optimierung des XRD 3000PTS für Diffraktometrie und Reflektometrie an dünnen Schichten*, Diplomarbeit, TU Chemnitz (2003).
URL <http://archiv.tu-chemnitz.de/pub/2004/0062/data/diplomarbeit.pdf>
- [92] Wikipedia, *Josephson-Effekt* (2006).
URL <http://de.wikipedia.org/wiki/Josephson-Kontakt>
- [93] R. Kleiner, D. Koelle, F. Ludwig and J. Clarke, *Superconducting Quantum Interference Devices: State of the Art and Applications*, Proc. IEEE, **92**, 1534 (2004).

- [94] V. Bange, *Einrichtung des Versuches „SQUID“*, Wissenschaftliche Arbeit für die Zulassung zur Prüfung für das Lehramt an Gymnasien, Albert–Ludwigs–Universität, Freiburg im Breisgau (2000).
URL <http://frzsun.physik.uni-freiburg.de:8080/staatsarb/bange/squid.ps.gz>
- [95] O. Waldmann, *Intramolekulare antiferromagnetische Kopplung in supramolekularen Gitterstrukturen*, Dissertation, Friedrich–Alexander–Universität Erlangen–Nürnberg (1998).
URL http://dcbwww.unibe.ch/groups/guedel/members/ow2/theses/drarbeit_1998_waldmann.pdf
- [96] *Website der Firma Quantum Design*.
URL <http://www.qdusa.com/products/mpms.html>
- [97] *Website der Firma Marabu*.
URL <http://www.marabu-kreativ.de/brd/02mfarben/produkte/fixogum.php>
- [98] J. L. Erskine and E. A. Stern, *Calculation of the M_{23} magneto-optical absorption spectrum of ferromagnetic nickel*, Phys. Rev. B, **12**, 5016 (1975).
- [99] G. Schütz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm and G. Materlik, *Absorption of Circularly Polarized X Rays in Iron*, Phys. Rev. Lett., **58**, 737 (1987).
- [100] A. C. Thompson and D. Vaughan, *X-Ray Data Booklet*, Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, Berkeley (2001).
URL <http://xdb.lbl.gov/>
- [101] F. Wilhelm, *Magnetic Properties of Ultrathin Films, Coupled Trilayers and 3d/5d Multilayers studied by X-ray Magnetic Circular Dichroism*, Dissertation, Freie Universität Berlin (2000).
- [102] P. Majewski, *Magnetischer Austauschmechanismus und Magnetotransport in ferromagnetischen Doppelperowskiten $A_2BB'O_6$* , Dissertation, TU München (2006).
- [103] R. Claessen, *Vorlesungsskript Experimentalphysik III, Kapitel 5.4: Röntgenspektren und Anregungen innerer Schalen*, Universität Augsburg (WS 2004/05).
URL [http://www.physik.uni-augsburg.de/exp2/claessen/lehrveranstaltungen/Kapitel%205.4%20\(Physik%20III\).ppt](http://www.physik.uni-augsburg.de/exp2/claessen/lehrveranstaltungen/Kapitel%205.4%20(Physik%20III).ppt)

- [104] *ID08 Specifications* (2004).
URL <http://www.esrf.fr/UsersAndScience/Experiments/XASMS/ID08/Spec/>
- [105] T. Funk, A. Deb, S. J. George, H. Wang and S. P. Cramer, *Review: X-ray magnetic circular dichroism — a high energy probe of magnetic properties*, *Coord. Chem. Rev.*, **249**, 3 (2005).
- [106] J. Chavanne, C. Penel and P. van Vaerenbergh, *Construction of Apple II and In-Vacuum Undulators at ESRF*, Tech. Rep., ESRF Grenoble (2001).
URL <http://www.esrf.fr/Accelerators/Reports/PAC01/wpph005.pdf>
- [107] H. Wende, *Recent advances in x-ray absorption spectroscopy*, *Rep. Prog. Phys.*, **67**, 2105 (2004).
- [108] T. Fließbach, *Elektrodynamik, Lehrbuch zur Theoretischen Physik III*, 4. Aufl., Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg (2005).
- [109] *ID08 Users Guide* (2004).
URL <http://www.esrf.fr/UsersAndScience/Experiments/XASMS/ID08/UsersGuide/>
- [110] J. Cezar, *private Mitteilung*, local contact Beamline ID08, ESRF Grenoble (2006).
- [111] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*, 5th Aufl., Macmillan, New York (1974).
- [112] E. Goering, A. Fuss, W. Weber, J. Will and G. Schütz, *Element specific x-ray magnetic circular dichroism magnetization curves using total electron yield*, *J. Appl. Phys.*, **88**, 5920 (2000).
- [113] Wikipedia, *XAS* (2006).
URL <http://de.wikipedia.org/wiki/XAS>
- [114] J. Lüning, F. Nolting, A. Scholl, H. Ohldag, J. W. Seo, J. Fompeyrine, J.-P. Locquet and J. Stöhr, *Determination of the antiferromagnetic spin axis in epitaxial LaFeO₃ films by x-ray magnetic linear dichroism spectroscopy*, *Phys. Rev. B*, **67**, 214433 (2003).
- [115] J. B. Goedkoop, N. B. Brookes, M. van Veenendaal and B. T. Thole, *Soft X-ray fluorescence yield XMCD sum rules*, *J. Elec. Spec. Rel. Phen.*, **86**, 143 (1997).

- [116] F. M. F. de Groot, M. A. Arrio, P. Saintavit, C. Cartier and C. T. Chen, *Distortions of X-ray absorption spectra measured with fluorescence yield*, Physica B, **208-209**, 84 (1995).
- [117] M. Pompa, A. M. Flank, P. Lagarde, J. C. Rife, I. Stekhin, M. Nakazawa, H. Ogasawara and A. Kotani, *Experimental and theoretical comparison between absorption, total electron yield, and fluorescence spectra of rare-earth M_5 edges*, Phys. Rev. B, **56**, 2267 (1997).
- [118] P. Strange, P. J. Durham and B. L. Gyorffy, *Dichroic X-Ray Fluorescence*, Phys. Rev. Lett., **67**, 3590 (1991).
- [119] R. Gross, *Physik IV – Atome, Moleküle, Wärmestatistik*, Vorlesungsskript zur Vorlesung im SS 2003, Walther-Meißner-Institut, Technische Universität München (2003).
- [120] H. König, *Absorption polarisierter Röntgenstrahlung als Probe lokaler Festkörpereigenschaften*, Dissertation, Universität Stuttgart (1996).
- [121] T. Fließbach, *Quantenmechanik; Lehrbuch zur Theoretischen Physik III*, 3. Aufl., Spektrum Verlag, Heidelberg (2000).
- [122] H. Ebert, *Magneto-optical effects in transition metal systems*, Rep. Prog. Phys., **59**, 1665 (1996).
- [123] W. Kuch, *Abbildende magnetische Mikrospektroskopie*, Habilitation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2002).
- [124] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette and G. van der Laan, *X-Ray Circular Dichroism as a Probe of Orbital Magnetization*, Phys. Rev. Lett., **68**, 1943 (1992).
- [125] P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli and X. Wang, *X-Ray Circular Dichroism and Local Magnetic Field*, Phys. Rev. Lett., **70**, 694 (1993).
- [126] P. Carra, H. König, B. T. Thole and M. Altarelli, *Magnetic X-ray dichroism: General features of dipolar and quadrupolar spectra*, Physica B, **192**, 182 (1993).
- [127] G. van der Laan, *Relation between the angular dependence of magnetic x-ray dichroism and anisotropic ground-state moments*, Phys. Rev. B, **57**, 5250 (1998).
- [128] C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H.-J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin and F. Sette, *Experimental Confirmation of the X-Ray*

- Magnetic Circular Dichroism Sum Rules for Iron and Cobalt*, Phys. Rev. Lett., **75**, 152 (1995).
- [129] C. Ederer, *Theorie magneto-optischer Effekte im Röntgenbereich und Anwendung auf niedrigdimensionale magnetische Systeme*, Dissertation, Universität Stuttgart (2003).
- [130] J. P. Crocombette, B. T. Thole and F. Jollet, *The importance of the magnetic dipole term in magneto-circular x-ray absorption dichroism for 3d transition metals*, J. Phys.: Condens. Matter, **8**, 4095 (1996).
- [131] J. Stöhr and H. König, *Determination of Spin- and Orbital-Moment Anisotropies in Transition Metals by Angle-Dependent X-Ray Magnetic Circular Dichroism*, Phys. Rev. Lett., **75**, 3748 (1995).
- [132] H. A. Dürr and G. van der Laan, *Magnetic circular x-ray dichroism in transverse geometry: Importance of noncollinear ground state moments*, Phys. Rev. B, **54**, R760 (1996).
- [133] H. A. Dürr, G. van der Laan and B. T. Thole, *Comment on "Microscopic Origin of Magnetic Anisotropy in Au/Co/Au Probed with X-Ray Magnetic Circular Dichroism"*, Phys. Rev. Lett., **76**, 3464 (1996).
- [134] G. van der Laan and H. A. Dürr, *Magnetic anisotropy and exchange biasing in heterojunctions studied by transverse magnetic circular X-ray dichroism*, Physica B, **248**, 121 (1998).
- [135] D. Weller, J. Stöhr, R. Nakajima, A. Carl, M. G. Samant, C. Chappert, R. Mégy, P. Beauvillain, P. Veillet and G. A. Held, *Microscopic Origin of Magnetic Anisotropy in Au/Co/Au Probed with X-Ray Magnetic Circular Dichroism*, Phys. Rev. Lett., **75**, 3752 (1995).
- [136] A. Brüner, *Die Methode der kleinsten Fehlerquadrate* (2002).
URL <http://www.arndt-bruenner.de/mathe/scripts/regr2.htm>
- [137] Buturi.
URL http://www.hokudai.ac.jp/science/science/H12_08/buturi/topics.html
- [138] *Website der Firma Crystec, ZnO-Spezifikationen*.
URL <http://www.crystec.de/zno-d.html>
- [139] Wikipedia, *Epitaxie* (2006).
URL <http://de.wikipedia.org/wiki/Epitaxie>

- [140] V. Srikant and D. R. Clarke, *On the optical band gap of zinc oxide*, J. Appl. Phys., **83**, 5447 (1998).
- [141] *Website der Firma Crystec, Al₂O₃-Spezifikationen.*
URL <http://www.crystec.de/al2o3saphir-d.html>
- [142] Y. Chen, D. M. Begnall, H.-J. Koh, K.-T. Park, K. Hiraga, Z. Zhu and T. Yao, *Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on c-plane sapphire: Growth and characterization*, J. Appl. Phys., **84**, 3912 (1998).
- [143] G. Boisset, *Luxpop — Index of refraction values and photonics calculations.*
URL <http://www.luxpop.com/>
- [144] E. Gullikson, *X-Ray Interactions With Matter* (2006).
URL http://www-cxro.lbl.gov/optical_constants/
- [145] R. D. Shannon, *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*, Acta Cryst. A, **32**, 751 (1976).
- [146] A. Fouchet, W. Prellier, P. Padhan, C. Simon, B. Mercey, V. N. Kulkarni and T. Venkatesan, *Structural and magnetic properties of a series of low-doped Zn_{1-x}Co_xO thin films deposited from Zn and Co metal targets on (0001) Al₂O₃ substrates*, J. Appl. Phys., **95**, 7187 (2004).
- [147] A. Dinia, G. Schmerber, C. Mény, V. Pierron-Bohnes and E. Beaurepaire, *Room-temperature ferromagnetism in Zn_{1-x}Co_xO magnetic semiconductors prepared by sputtering*, J. Appl. Phys., p. 123908 (2005).
- [148] J. Y. Park, C. H. Chang and S. S. Kim, *Early stage growth behavior of laser-deposited heteroepitaxial ZnO films on Al₂O₃ (0001)*, J. Cryst. Growth, **281**, 440 (2005).
- [149] A. S. Risbud, N. A. Spaldin, Z. Q. Chen, S. Stemmer and R. Seshadri, *Magnetism in polycrystalline cobalt-substituted zinc oxide*, Phys. Rev. B, **68**, 205202 (2003).
- [150] M. G. Samant, J. Stöhr, S. S. P. Parkin, G. A. Held, B. D. Hermsmeier, F. Herman, M. van Schilfgaarde, L.-C. Duda, D. C. Mancini, W. N. and R. Nakajima, *Induced Spin Polarization in Cu Spacer Layers in Co/Cu Multilayers*, Phys. Rev. Lett., **72**, 1112 (1994).
- [151] F. M. F. de Groot, M. A. Arrio, P. Sainctavit, C. Cartier and C. T. Chen, *Fluorescence yield detection: Why it does not measure the x-ray absorption cross section*, Solid State Comm., **92**, 991 (1994).

- [152] D. Schmeisser, *private Mitteilung* (2006).
- [153] F. M. F. de Groot, *X-ray absorption and dichroism of transition metals and their compounds*, J. Elec. Spec. Rel. Phen., **67**, 529 (1994).
- [154] V. Pérez Dieste, J. N. Crain, A. Kirakosian, J. L. McChesney, E. Arenholz, A. T. Young, J. D. Denlinger, D. L. Ederer, T. A. Callcott, S. A. Lopez-Rivera and F. J. Himpsel, *Unoccupied orbitals of 3d transition metals in ZnS*, Phys. Rev. B, **70**, 085205 (2004).
- [155] M. Magnuson, S. M. Butorin, J.-H. Guo and J. Nordgren, *Electronic structure investigation of CoO by means of soft x-ray scattering*, Phys. Rev. B, **65**, 205106 (2002).

Danksagung

Als erstes gilt mein Dank natürlich Prof. Dr. Rudolf Gross für die Möglichkeit, diese Diplomarbeit am Walther–Meißner–Institut anfertigen zu können, und für die hilfreichen Diskussionen und schnellen Lösungen, die er zu allen Fragen findet.

Bei Dr. Matthias Opel möchte ich mich für die sehr gute und persönliche Betreuung während meiner Zeit am Walther–Meißner–Institut bedanken. Er hatte jederzeit ein offenes Ohr für Fragen und Probleme und konnte mir wie kein anderer den Spaß an der Forschung vermitteln.

Ebenfalls danken möchte ich Dr. Sebastian T. B. Goennenwein für seine zahlreichen Anregungen und Hilfestellungen. Er diente mir als Vorbild für wissenschaftliche Gründlichkeit bei der Datenauswertung.

Mein besonderer Dank gilt Karl Nielsen für seine Geduld und Hilfsbereitschaft bei meiner Einarbeitung, für die Freiräume, die er mir bei meiner Arbeit gelassen hat und für seine Anleitungen und Hilfestellungen, die sehr zum Vorankommen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herzlichen Dank an Stephan Geprägs für die Erste Hilfe im reziproken Raum, für die Betreuung der Röntgen– und PLD–Anlage und dafür, dass er immer gute Laune verbreitet.

Vielen Dank auch an Petra Majewski, die mir mit ihren detaillierten Anleitungen die Einarbeitung im Transportlabor und in die Theorie des XMCD sehr erleichterte. Sie war eine der wichtigsten Anlaufstellen für Fragen und hatte immer Zeit für mich.

Dem Ingenieur ist nichts zu schwör — dieses Motto trifft besonders auf Thomas Brenninger zu. Er ließ sich durch keine Katastrophe aus der Ruhe bringen, sei es das Aushängen oder gar Verbiegen des Roboterarms oder heruntergefallene Zahnräder in der Vakuumkammer... und er schien für alles eine Lösung parat zu haben. Vielen Dank!

Bei Gabrielle Görblich möchte ich mich besonders für das Polieren unserer alten ZnO–Substrate bedanken, aber auch für die vielen kleinen Dinge wie die Herstellung von Belichtungsmasken oder die Beratung bei der Pinzettenwahl.

Vielen Dank ans Walter–Schottky–Institut, namentlich an Christoph Bihler und Priv.-Doz. Dr. Martin Brandt für die hilfreichen Diskussionen beim Walt(h)er–Stammtisch und für die Einführung in UV–VIS, DEKTAK und FMR.

Ein Dankeschön gebührt Andrea Boger für die Unterstützung bei vielen kleinen Fragen, die Betreuung im Transportlabor und dass sie mir einige Male das Helium–Heben abgenommen hat.

Bei der Besetzung unseres Bürozimmers, Matthias Kath, Simone Bago und Edwin Menzel möchte ich mich für die nette Arbeitsatmosphäre bedanken, für die aufmunternden kleinen Gespräche zwischendurch, für die L^AT_EX–Tipps und für die Hilfe oder das Beileid bei Origin–Problemen.

Ebenfalls danken möchte ich meinen Diplomandenkollegen Andreas Brandlmaier, Sebastian Schink und Wolfgang Kaiser für die moralische Unterstützung bei so manchen Höhen und Tiefen des Arbeitsalltags. Viel Erfolg beim Zusammenschreiben eurer Arbeiten wünsche ich euch — es ist nicht mehr lange hin!

Meinen „Vorgängern“ Maike Lübbe und Amilcar Bodoja sei gedankt für ihre Vorarbeiten, Skript–Vorlagen, Anleitungen und hilfreiche Hinweise und Diskussionen.

Bei Prof. Dr. Schmeißer von der Universität Cottbus möchte ich mich bedanken für die Unterstützung bei unseren XMCD–Messungen in Grenoble sowie bei deren Auswertung.

Ein großes Dankeschön geht an Julio Cezar, unseren „Local Contact“ an der Beamline ID08 am ESRF in Grenoble. Er hat uns in kürzester Zeit fit für XMCD–Messungen gemacht und war stets mit Rat und Tat zur Seite, auch nachts um zwei Uhr, wenn es Probleme mit der Anlage gab.

Schließlich möchte ich mich noch bei Tim Barnes-Lee bedanken für die Erfindung des world wide web im Jahre 1989/90. Ich kann mir kaum vorstellen, wie kompliziert die Recherche in wissenschaftlichen Publikationen noch vor 10 Jahren gewesen sein muss, als es noch keine hilfreichen Webseiten und Datenbanken wie den Web-OPAC der Uni oder das ISI Web of Knowledge gab, ganz zu schweigen von den vielen online erhältlichen Skripten, Einheitenrechnern, Wörterbüchern (dict.leo.org) und Enzyklopädien (Wikipedia).

Unserer Fußballnationalmannschaft und ihrem Trainer Jürgen Klinsmann möchte ich für die kurzweilige Abwechslung danken, die mir ihre Spiele bei der diesjährigen WM während des Zusammenschreibens dieser Diplomarbeit verschafft haben.

Zu guter Letzt möchte ich mich ganz herzlich bei meinen Eltern bedanken, die mir durch ihre finanzielle und moralische Unterstützung das Studium der Physik ermöglicht haben. Ohne sie wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Schon allein, weil ich dann nicht auf der Welt wäre.