



Forschungszentrum Karlsruhe
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 7413

Elektronische Struktur epitaktischer Schichten von undotiertem und elektronendotiertem LaCoO_3

C. Pinta

Institut für Festkörperphysik

Juli 2008

Forschungszentrum Karlsruhe

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 7413

Elektronische Struktur epitaktischer Schichten von
undotiertem und elektronendotiertem LaCoO_3

Dipl. Phys. Christian Pinta

Institut für Festkörperphysik

von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (TH) genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2008

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

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

ISSN 0947-8620

urn:nbn:de:0005-074135

Elektronische Struktur epitaktischer Schichten von undotiertem und elektronendotiertem LaCoO_3

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (TH)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Phys. Christian Pinta
aus Brasov (Rumänien)

Tag der mündlichen Prüfung: 02.05.2008

Referent: Prof. Dr. Hilbert von Löhneysen

Korreferent: Prof. Dr. Elmar Dormann

Zusammenfassung

In-situ synthetisierte epitaktische Dünnschichten von LaCoO_3 und des neuen Materials $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ wurden mit spektroskopischen Methoden untersucht. XAS-Messungen haben den Erfolg der Elektronendotierung bestätigt. Die Multiplett-Struktur wurde berechnet und damit die gemessenen Co-L_{2,3}-Kanten modelliert. Eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Messdaten und Rechnung konnte mit einem Ladungstransfer(LT)-Modell bestehend aus Co^{3+} -Ionen in *low spin*(LS)- und *high spin*(HS)-Zustand und Co^{2+} HS erzielt werden. Dabei konnten für Multiplett-Berechnungen typische Parameter, wie Kristallfeldaufspaltung Δ_{CF} und Ladungstransferenergie Δ_c , sowie Spinzustände und Valenzen der Co-Ionen quantitativ bestimmt werden. Durch die erhaltenen Parameter lassen sich die untersuchten Filme als LT-Isolatoren in dem Zaanen-Sawatzky-Allen(ZSA)-Phasendiagramm einordnen. Die hohen Δ_c -Werte deuten mit ca. 3.8 eV bis 4.1 eV auf eine Reduzierung der Hybridisierung als Folge epitaktischer Verspannung hin. Zusätzlich wird ein mit steigender Ce-Dotierung anwachsendes Δ_c beobachtet. Aus den Fitparametern der Co-L_{2,3}-Kante wurde ein Modell der unbesetzten Zustandsdichte erstellt, welches die gemessene dotierungsabhängige Verschiebung spektralen Gewichtes an der O-K-Kante beschreibt. Eine Messung der besetzten Zustandsdichte mittels resonanter Photoemission hat dieses Bild und die ZSA-Klassifizierung bestätigt.

Während beim undotierten LaCoO_3 epitaktische Verspannungseffekte für das magnetische Verhalten verantwortlich zu sein scheinen, könnte beim elektron-dotierten wie beim loch-dotierten Kobaltat ein Doppelaustausch die Ursache für den Magnetismus sein. Eine vollständige Symmetrie bezüglich Elektronen- und Lochdotierung gibt es bei den Kobaltaten jedoch nicht. Das zeigt sich darin, dass bei den elektron-dotierten Filmen der Doppelaustausch stark gestört ist. Belege dafür sind die sehr niedrige Übergangstemperatur von $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$, aber vor allem, dass der ferromagnetische Übergang nicht von einem Metall-Isolator-Übergang begleitet wird, wie im Falle der Manganaten und loch-dotierten Kobaltaten. Nach den Ergebnissen der *Extended X-Ray Absorption Fine Structure*(EXAFS)-Untersuchung wird eine starke dotierungsinduzierte Erhöhung der Unordnung für die Störung verantwortlich gemacht.

Das unterschiedliche magnetische Verhalten der elektron-dotierten und undotierten Filme wurde durch *Soft X-Ray Magnetic Circular Dichroism*(SXMCD)-Messungen näher untersucht. Diese haben ergeben, dass dotierungsinduzierte Co^{2+} -Ionen die Träger magnetischer Momente im $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ sind, während bei den LaCoO_3 -Schichten die Co^{3+} -HS-Ionen magnetisch aktiv sind.

The electronic structure of epitaxial thin films of undoped and electron doped LaCoO_3

Abstract

In-situ grown epitaxial thin films of LaCoO_3 and of the novel material $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ were studied by means of electron spectroscopies. The success of Ce-induced electron doping was proven by x-ray absorption measurements. The multiplet structure was calculated and with it, the Co $L_{2,3}$ edge was fitted. A very good agreement between data and model could be achieved using a charge transfer multiplet model with low-spin (LS) and high-spin (HS) Co^{3+} ions and HS Co^{2+} ions. Typical parameters like the crystal field splitting and the charge transfer energy but also the spin and valence state of the Co ions were extracted from the model. These parameters identify the materials to be charge transfer insulators in the Zaanen-Sawatzky-Allen (ZSA) phase diagram. The rather high charge-transfer energy with values between 3.8 eV and 4.1 eV was explained in terms of a strain-induced reduction of the Co-O hybridization. The values of Δ_c were observed to increase with Ce doping level. The fit parameters from the Co $L_{2,3}$ edge were inserted into a model of the unoccupied density of states, which allows describing the doping dependent spectral weight shifts measured at the O1s edge. A resonant photoemission measurement of the occupied density of states confirmed this picture and the ZSA classification.

While the magnetic behavior of the undoped LaCoO_3 appears to be induced by strain it is possible that in the electron-doped material, magnetism is driven by a double-exchange interaction, like it is in the hole-doped case. For the cobaltates, electron and hole doping turns out to be surprisingly asymmetric. This is also reflected in the apparent reduction of the double-exchange mechanism for electron doping, shown by the reduced transition temperature of $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ and by the fact that the magnetic transition is not accompanied by an insulator to metal transition, like it is for manganites and hole doped cobaltates. An *Extended X-Ray Absorption Fine Structure* (EXAFS) study explains this suppression in terms of doping-induced disorder. The different magnetic behavior of the undoped and electron doped films was studied by means of *Soft X-Ray Magnetic Circular Dichroism* (SXMCD) in more detail. In the case of $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ the magnetic moment is carried by doping-induced Co^{2+} ions while in the case of LaCoO_3 , HS Co^{3+} ions are magnetically active.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Übergangsmetalloxide	5
2.1	Perowskitstruktur	5
2.2	Elektronische Struktur: theoretische Aspekte	7
2.2.1	Bandstrukturberechnung	7
2.2.2	Ligandenfeldtheorie	8
2.2.3	Molekülorbital-Theorie	11
2.2.4	Ligandenfeld-Multiplett-Theorie	12
2.2.5	Hubbard-Modell	16
2.2.6	Klassifizierung der Übergangsmetalloxide	18
3	Experimentelle Methoden	21
3.1	Röntgenabsorptionsspektroskopie	21
3.1.1	Relevante Grundlagen der Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie	22
3.1.2	Die EXAFS-Gleichung	24
3.1.3	Strahlungsquelle und Strahlrohre	25
3.1.4	Detektionsmethoden der Röntgenabsorption	27
3.1.5	Experimentelle Details	30
3.1.6	Selbstabsorptionskorrekturen der FY-Spektren	33

3.2	Magnetischer Zirkulardichroismus	36
3.2.1	Summenregeln	38
3.3	Proben: Herstellung und Charakterisierung	39
4	Ergebnisse und Diskussion	45
4.1	Charakterisierung der Proben	45
4.1.1	Struktur	45
4.1.2	Magnetische Eigenschaften	48
4.2	Stöchiometrie in PES	52
4.3	Struktur (EXAFS)	55
4.3.1	Motivation der EXAFS-Untersuchung	55
4.3.2	Experimentelle Details	56
4.3.3	Analyse der EXAFS-Spektren	57
4.4	Elektronische Struktur	61
4.4.1	Die NEXAFS-Region der Co-K-Kante	61
4.4.2	Untersuchung elektronendotierter $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ - Dünnschichten	64
4.4.2.1	NEXAFS im Weichröntgenbereich	64
4.4.2.2	SXMCD	73
4.4.2.3	Multipllett-Auswertung	78
4.4.3	Diskussion: Folgerungen für das Gesamtbild	86
5	Zusammenfassung	95
	Anhang	96
A	Strahlrohre	97
B	Photoemissionsspektroskopie	101
C	χ^2 als Maß für die Güte eines Fits	107
	Literaturverzeichnis	111

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung der Kristallstruktur von LaCoO_3	6
2.2	Beispiel einer Bandstruktur-Rechnung.	7
2.3	Schematische Darstellung der $3d$ -Orbitale und ihr Energieschema.	9
2.4	Schematische Darstellung der Molekülorbitale eines Übergangsmetalloxids.	11
2.5	Vergleich der elektronischen Struktur eines TM mit der eines TMO.	16
2.6	Skizze der Aufspaltung eines Bandes unter Elektronen Korrelationseffekte.	17
2.7	Skizze der Energien im Zaanen-Sawatzky-Allen(ZSA)-Modell.	19
3.1	Die Experimentierstationen an der WERA-Beamline.	26
3.2	Normierung der NEXAFS-Spektren.	31
3.3	Die Geometrie eines Fluoreszenzexperimentes.	33
3.4	Prinzip des magnetischen Zirkulardichroismus.	36
3.5	XAS-Komponenten und SXMCD-Signal einer $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{CoO}_3$ -Schicht.	37
3.6	Zur Definition der Summenregeln für XMCD.	38
3.7	Phasendiagramm von La-Co-O-Verbindungen.	40
3.8	Momentaufnahme während des Beschichtungsvorgangs.	41
3.9	Die Beugungsgeometrie.	42
4.1	Entwicklung des c -Gitterparameters dotierter $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$ -Schichten.	47
4.2	Magnetisierung der Ce-dotierten Proben.	49
4.3	Magnetisierungen der LaCoO_3 - und $\text{La}_{1-x}\text{Te}_x\text{CoO}_3$ -Schichtproben.	50

4.4	Vorbereitung der an der Probe WERA 15 gemessenen PES-Daten für die quantitative Analyse.	53
4.5	Darstellung der EXAFS-Daten.	57
4.6	Fourierrücktransformierte EXAFS-Daten.	58
4.7	Zur Definition des Winkels ϕ	60
4.8	NEXAFS an der Co-K-Kante.	62
4.9	NEXAFS an der Ce-M _{4,5} -Kante.	64
4.10	NEXAFS an der Co-L _{2,3} -Kante.	65
4.11	Die Co-L ₃ -Kante für Ce-Dotierungen von 0 - 40 %.	68
4.12	NEXAFS an der O-K-Kante.	69
4.13	Die O-K-Kante von undotiertem und elektronen- und lochdotiertem LaCoO ₃	70
4.14	WERA21: Alterungseffekt.	72
4.15	SXMCD-Messungen.	74
4.16	Erwartungswerte für magnetischen Momente nach den Summenregeln für SXMCD.	76
4.17	Erwartungswerte für die magnetischen Momente feldabhängig gemessen.	77
4.18	Co ³⁺ und Co ²⁺ Multiplett-Berechnung in O _h -Symmetrie.	79
4.19	χ^2 -„Landschaften“ der Raumtemperatur-Fitergebnisse.	80
4.20	χ^2 -„Landschaften“ der Tieftemperatur-Fitergebnisse.	81
4.21	Co-L _{2,3} -Kante: Experiment und Multiplett-Fit.	84
4.22	Anteile von Co ²⁺ und Co ³⁺ LS und HS dotierungsabhängig aufgetragen.	85
4.23	Ladungstrasferenergien für Co ³⁺ LS und HS dotierungsabhängig aufgetragen.	86
4.24	O1s2p- und Co2p3d-resonante Photoemission.	87
4.25	Co2p3d-resonante Photoemission.	88
4.26	Diagramm der unbesetzten Zustände mit O-Charakter.	90
4.27	O1s-SXMCD an einer LaCoO ₃ -Schicht.	92

4.28 Übersicht der gemessenen besetzten und unbesetzten Zustandsdichte. . .	93
A.1 Schematischer Aufbau der WERA-Beamline.	98
A.2 Schema der XAS-Beamline an der Synchrotron-Strahlungsquelle ANKA.	99
B.1 Schema eines Photoemissionsprozesses in einem Ein-Teilchen-Bild. . .	102
B.2 Prinzip eines Photoemissionsspektrometers.	103
B.3 Übersichtsspektrum einer mit 30% Ce dotierten LaCoO ₃ -Schicht. . . .	103
B.4 Transmissionsfunktionen T(E) für PE 200 eV.	105

Kapitel 1

Einleitung

Die Oxide der $3d$ -Übergangsmetalle (*Transition metal oxides*–TMO) bieten ein reiches Spektrum an Eigenschaften und Phänomenen im Bereich struktureller, elektronischer und magnetischer Phasen. Dies wird insbesondere durch eine große Anzahl von Wechselwirkungen begründet, die auf einer ähnlichen Energieskala stattfinden. Dazu zählen Hundsche Kopplung, Doppelaustausch, Kristallfeldaufspaltung und Elektronen-Korrelationseffekte. Besonderes Interesse haben in den letzten Jahren solche TMO gefunden, in denen die Übergangsmetallionen gemischtvalent auftreten können und deren Kristallstruktur zu den Perowskiten (ABO_3) oder davon abgeleiteten Schichtstrukturen gehört. Strukturell mit den Manganaten und Kupraten verwandt, weisen Kobaltate einen zusätzlichen Freiheitsgrad bezüglich des Spinzustandes der Kobalt-Ionen auf. Dieser zusätzliche Freiheitsgrad in der Spinanordnung macht die Kobaltate in Vergleich zu anderen TMO noch interessanter, weil er zu drei möglichen Spinzuständen des Kobaltions führen kann. Das Auftreten dieser verschiedenen Spinzustände hängt empfindlich von dem energetischen Gleichgewicht zwischen der magnetischen Austauschwechselwirkung (Hundsche Kopplung) und der Stärke und Symmetrie der Kristallfeldaufspaltung Δ_{CF} innerhalb des CoO_6 -Oktaeders ab. Dabei können die Co^{3+} -Ionen in einem *low spin*-Zustand (LS) mit der elektronischen Konfiguration $t_{2g}^6 e_g^0$, was einen Gesamtspin $S = 0$ ergibt, einem *intermediate spin*-Zustand (IS) $t_{2g}^5 e_g^1$ mit $S = 1$ oder einem *high spin*-Zustand (HS) $t_{2g}^4 e_g^2$ mit $S = 2$ vorliegen [1–3].

Die strukturellen, elektronischen und magnetischen Eigenschaften von $LaCoO_3$ wurden bereits ab 1950 untersucht [4]. Die Substitution des dreiwertigen A -Kations La^{3+} durch ein zweiwertiges Sr^{2+} -Ion, die eine Lochdotierung der Co -Ionen auf dem B -Platz der ABO_3 -Struktur hervorruft, führt bei einem Dotierungsgrad $x \geq 0.2$ zu einem Metall-

Isolator-Übergang und einem Wechsel von para- zu ferromagnetischem Verhalten [5–9]. Die Ursache hierfür liegt in dem Doppelaustausch der nun gemischtvalent vorliegenden Co-Ionen über das dazwischenliegende O-Ion. Die Lochdotierung von LaCoO_3 mit zweiwertigen Metallen, wie das bereits erwähnte Strontium oder auch Kalzium oder Barium, kann wie bei den Kupraten und Manganaten in einem weiten Konzentrationsbereich erfolgen. Die Herstellung von elektronendotiertem Volumenmaterial, also die Substitution des A-Kations mit vierwertigen Ionen, war hingegen bisher nur für Konzentrationen von unter einem Prozent möglich [10]. Eine erfolgreiche Synthese des elektronendotierten Materials $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ und $0 \leq x \leq 0.4$ ist mittels gepulster Laserablation (*Pulsed Laser Deposition*–PLD) auf geeigneten Substraten in Form von epitaktischen dünnen Schichten gelungen [11]. Dabei unterstützt die Epitaxie ein phasenreines Wachstum, was einen klaren Vorteil dieser Präparationsmethode gegenüber anderen Methoden darstellt. Dass die Ce-Ionen vierwertig sind, wurde spektroskopisch nachgewiesen. Wie die verwandten lochdotierten Kobaltoxide zeigen auch die elektronendotierten Filme einen Phasenübergang von Paramagnetismus zu Ferromagnetismus, dessen Curie-Temperatur T_C zwar ebenfalls mit dem Grad der Dotierung variiert, jedoch sehr viel niedriger als bei den lochdotierten Kobaltaten ausfällt. Das T_C der elektronendotierten Schichten liegt bei ca. 30 K für $x = 0.4$, während die lochdotierte Verbindung ein T_C von über 200 K für eine Strontium-Dotierung von $x = 0.2$ aufweist. Im Gegensatz zu den Manganaten, bei denen eine Loch- oder Elektronendotierung zu einer äquivalenten Situation mit fast gleichen magnetischen Eigenschaften bezüglich der hinzugefügten Ladungsträger führt, verhalten sich die Kobaltate „asymmetrisch“ bei Dotierung [2, 11].

Ziel dieser Arbeit ist es, die erfolgreiche Synthese dieses neuen Materials zu dokumentieren und seine elektronische Struktur zu untersuchen. Im Vergleich zu den Manganaten, bei denen die Folgen einer Dotierung überschaubar sind, ist es bei den Kobaltaten nicht a priori klar, in welche Zustände die zusätzlichen Ladungsträger eingebaut werden und in welchem Spinzustand sich die Kobaltionen befinden. Hier bieten elektronenspektroskopische Verfahren ein breites Spektrum an Möglichkeiten zur „Durchleuchtung“ der physikalischen Eigenschaften dieser Materialien. Einerseits können Untersuchungen der Oszillationen der Röntgenabsorption oberhalb einer Absorptionskante (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*–EXAFS) strukturelle Details liefern: mit dieser Methode sollen Bindungslängen und der Ordnungszustand um das Absorberion bestimmt werden. Andererseits kann man aus dem sogenannten Nahkantenbereich (*Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure*–NEXAFS) Informationen über die elektronische Struktur und über Symmetrie- und Valenzzustand der untersuchten Ionen erhalten. Diese Messungen

werden durch Multiplett-Rechnungen begleitet und tragen zur Klärung der beteiligten Valenzen und Spinzustände bei. Die magnetischen Eigenschaften der Filme werden mit magnetischen Zirkulardichroismus im weichen Röntgenbereich (*Soft X-Ray Magnetic Circular Dichroism*–SXMCD) untersucht, um den Ursachen des unterschiedlichen magnetischen Verhaltens des undotierten im Vergleich zum elektronendotierten Kobaltat auf den Grund zu gehen.

Kapitel 2

Übergangsmetalloxide

Als $3d$ -Übergangsmetalle werden Elemente bezeichnet, die sich im Periodensystem zwischen Scandium (Sc) und Zink (Zn) befinden. Diese Elemente besitzen eine Elektronenkonfiguration der Form $[\text{Ar}]3d^n4s^2$, wobei $[\text{Ar}]$ die Edelgaskonfiguration des Argons angibt¹. Die Physik der Übergangsmetalloxide wird durch die Ausdehnung der $3d$ -Radialwellenfunktion bestimmt: durch die endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in Bereichen, die wenig durch die abgeschlossenen „Kern“-Zustände abgeschirmt werden, können sie durch das Kristallfeld im Inneren des Festkörpers beeinflusst werden. Dies führt zu einer Vielzahl interessanter Effekte, wie Kristallfeldaufspaltung, Ausbildung von Mott-Hubbard- und Ladungstransferisolatoren und magnetische Wechselwirkungen. In diesem Kapitel werden Grundlagen beschrieben, die zum Verständnis strukturellen und elektronischen Details der untersuchten Materialien benötigt werden.

2.1 Perowskitstruktur

In der Perowskitstruktur ABO_3 [12–15] befindet sich das Übergangsmetallion B in einem Oktaeder aus Sauerstoffionen, welche sich ihrerseits im Idealfall der kubischen Perowskitstruktur in der Mitte der Flächendiagonalen eines Würfels aus A -Kationen platziert sind. Dieser Idealfall wird zum Beispiel bei SrTiO_3 realisiert. Häufig weichen jedoch die Strukturen von der kubischen Symmetrie ab. Dabei können die Sauerstoffoktaeder verkippen, rotieren, gestaucht oder elongiert werden. Der empirische Toleranzfaktor

¹Chrom und Kupfer stellen eine Ausnahme von dieser Regel dar, weil bei diesen Elementen jeweils ein Elektron mehr in die $3d$ -Schale eingebaut wird. Die $4s$ -Schale ist dann nur einfach besetzt.

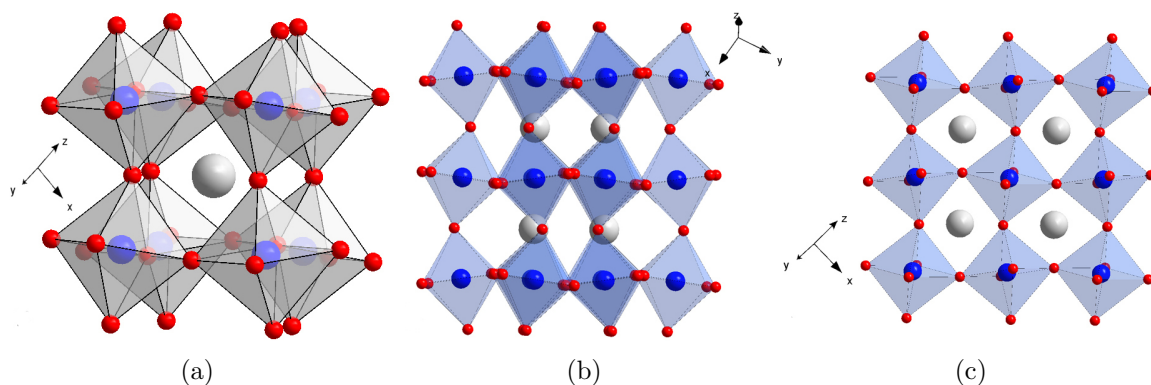


Abbildung 2.1: Die Kristallstruktur von LaCoO_3 mit $R\bar{3}c$ Symmetrie: (a) Würfel von Oktaedern bestehend aus Sauerstoffionen (rot) und einem Co-Ion (blau). In der Mitte eines solchen Würfels befindet sich ein La-Ion (grau). Der Co-O-Bindungsabstand beträgt 1.93 Å. Blick entlang der (111) - Richtung (b) und der (011) - Richtung (c). Die Sauerstoffoktaeder sind gegeneinander verdreht, so dass der Co-O-Co-Bindungswinkel 163° beträgt.

$T^* = (r_O + r_A) / [\sqrt{2}(r_O + r_B)]$, der sich aus dem Radius des Sauerstoffions r_O und den Radien r_A und r_B der beiden Kationen A und B berechnen lässt, gibt an, welche Kristallstruktur angenommen wird [16]. Für $0.78 < T^* < 1.05$ gehören die ABO_3 -Verbindungen zur Familie der Perowskite, und $T^* = 1$ entspricht dem unverzerrten kubischen Idealfall. Für $T^* \leq 0.9$ kristallisiert das System meist in orthorhombischer Symmetrie, während für $T^* > 1$ das System tetragonal wird. In letzterem Fall vergrößert sich das Volumen des Sauerstoffoktaeders und das im Inneren sitzende TMO-Ion erlangt eine gewisse Freiheit, seine Position innerhalb des Oktaeders zu verändern. In manchen Fällen kann dies zu ferroelektrischen Effekten führen.

Für LaCoO_3 ergibt sich ein Wert von T^* , der im Bereich von 0.92 bis 0.96 liegt, je nach dem angenommenen Spinzustand der Co-Ionen². Das Material kristallisiert in einer rhomboedrisch verzerrten Perowskitstruktur [17], deren Hauptmerkmal ein nahezu unverzerrter CoO_6 -Oktaeder ist. Die rhomboedrische Verzerrung erfolgt entlang der (111)-Richtung³ und der Winkel der Co-O-Co-Verbindung beträgt $\approx 163^\circ$ (anstatt 180° im unverzerrten Fall). Die Co-O-Bindungslänge beträgt 1.93 Å. Die Raumgruppe der Einheitszelle ist $R\bar{3}c$ bzw. deren Untergruppe $I2/a$, die unterschiedliche Co-O-Abstände in den unterschiedlichen Raumrichtungen zulässt⁴.

² $r_{\text{Co}_{LS}^{3+}} = 0.525 \text{ \AA}$, $r_{\text{Co}_{HS}^{3+}} = 0.61 \text{ \AA}$

³Die Richtungsbezeichnungen beziehen sich auf eine pseudokubische Einheitszelle.

⁴Tritt im Falle des Jahn-Teller-Effekts auf.

2.2 Elektronische Struktur: theoretische Aspekte

Eine einheitliche Theorie zur Beschreibung der elektronischen Struktur der TMO, die in der Lage ist, korrekte Vorhersagen über die makroskopischen Eigenschaften dieser Materialien zu liefern, gibt es immer noch nicht. Verschiedene Gesichtspunkte werden unter Verwendung unterschiedlicher Ansätze unterschiedlich gut wiedergegeben. In den folgenden Abschnitten sollen einige dieser Ansätze kurz skizziert werden.

2.2.1 Bandstrukturberechnung

Seit der Einführung des Dichtefunktional-Theorems im Rahmen der gleichnamigen Theorie (DFT), die eine Beschreibung der Grundzustandsenergie als Funktional der Elektronendichte $n(\mathbf{r})$ gibt [19], und seit dessen praktischen Umsetzung im Rahmen der Lokaldichte-Näherung (*local density approximation*–LDA) durch Kohn und Sham [20], haben Berechnungen der Bandstruktur auf der Basis dieser Methoden an Bedeutung gewonnen. Der Vorteil der DFT liegt darin, dass es nicht notwendig ist, die vollständige Schrödingergleichung für ein Vielelektronensystem zu lösen, was im Festkörper nicht möglich ist. Das Problem wird durch Einführung eines effektiven Potentials $V_{eff}(n(\mathbf{r})) = V_{Kin}(n(\mathbf{r})) + V_K(n(\mathbf{r})) + V_H(n(\mathbf{r})) + V_{xc}(n(\mathbf{r}))$ auf die Kenntnis der Teilpotenziale reduziert, wobei $V_{Kin}(n(\mathbf{r}))$ die Bewegung der Elektronen, $V_K(n(\mathbf{r}))$ ihre Wechselwirkung mit dem Kern und $V_H(n(\mathbf{r}))$, das Hartree-Potenzial, die elektrostatischen Wechselwirkungen der Elektronen untereinander berücksichtigen. Das Austausch-Korrelationspotenzial $V_{xc}(n(\mathbf{r}))$ beinhaltet alle „Komplikationen“ durch die nicht korrekte Behandlung des Vielelektronensystems. Damit wird das Problem des Vielelektronensystems zwar zunächst nur auf den Austausch-Korrelationsterm verlagert und noch nicht gelöst. Es zeigt sich aber, dass es oft ausreicht, eine Näherungslösung für diesen Term zu finden. Eine gängige Methode dafür ist die bereits erwähnte LDA, bei der davon ausgegangen wird,

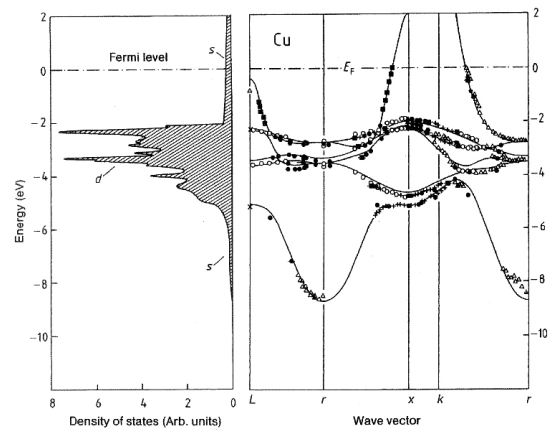


Abbildung 2.2: Bandstruktur-Rechnung für metallisches Kupfer und die daraus resultierende projizierte Zustandsdichte [18].

Das Problem wird durch Einführung eines effektiven Potentials $V_{eff}(n(\mathbf{r})) = V_{Kin}(n(\mathbf{r})) + V_K(n(\mathbf{r})) + V_H(n(\mathbf{r})) + V_{xc}(n(\mathbf{r}))$ auf die Kenntnis der Teilpotenziale reduziert, wobei $V_{Kin}(n(\mathbf{r}))$ die Bewegung der Elektronen, $V_K(n(\mathbf{r}))$ ihre Wechselwirkung mit dem Kern und $V_H(n(\mathbf{r}))$, das Hartree-Potenzial, die elektrostatischen Wechselwirkungen der Elektronen untereinander berücksichtigen. Das Austausch-Korrelationspotenzial $V_{xc}(n(\mathbf{r}))$ beinhaltet alle „Komplikationen“ durch die nicht korrekte Behandlung des Vielelektronensystems. Damit wird das Problem des Vielelektronensystems zwar zunächst nur auf den Austausch-Korrelationsterm verlagert und noch nicht gelöst. Es zeigt sich aber, dass es oft ausreicht, eine Näherungslösung für diesen Term zu finden. Eine gängige Methode dafür ist die bereits erwähnte LDA, bei der davon ausgegangen wird,

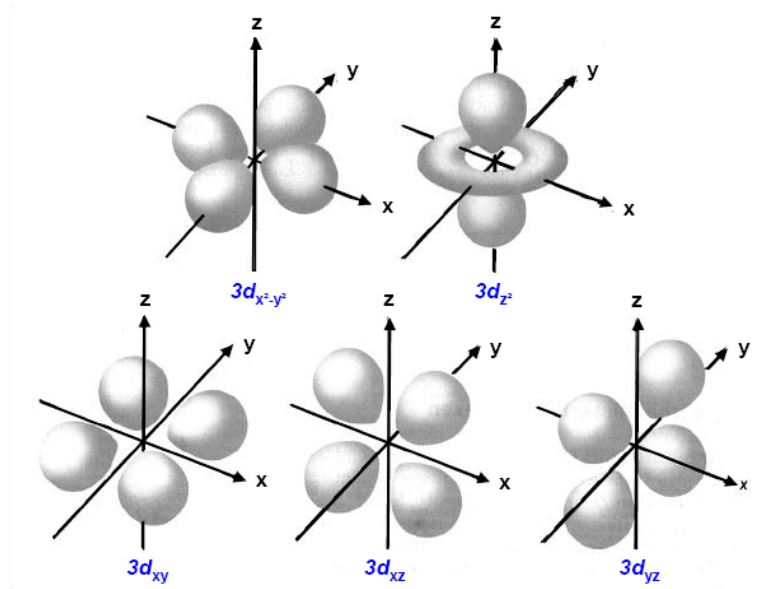
dass $V_{xc}(n(\mathbf{r}))$ ein Funktional der lokalen Elektronendichte ist. Vor allem dann, wenn diese nahezu räumlich konstant ist, stellt dies eine ausreichend gute Näherung dar, z. B. für die Leitungselektronen in einem Metall. Ein Problem der LDA-Rechnungen zeigt sich darin, dass diese oft zu einer Unterschätzung der Bandlücken führen, da angeregte Zustände sich nur ungenau im Rahmen der LDA beschreiben lassen [18].

Eine Methode, die sich zur Beschreibung von TMO mit geringer elektronischer Bandbreite (z. B. Isolatoren) eignet, ist die *Tight-Binding*-Näherung, die zur Berechnung der Wellenfunktionen im periodischen Kristallpotenzial von Linearkombinationen atomarer Wellenfunktionen ϕ_n (*Linear combinations of atomic orbitals*–LCAO) ausgeht. Die Wellenfunktion lautet $\psi_k = \sum_n e^{ikna} \phi_n$ für den eindimensionalen Fall, wobei im eindimensionalen Fall für den Wellenvektor k die Randbedingungen $-\pi/a < k \leq \pi/a$ (1. Brillouin-Zone) gelten und a die Gitterkonstante ist. Es wird über n Einheitszellen aufsummiert und dabei entstehen gleich viele Funktionen ψ_k wie atomare Orbitale ϕ_n eingesetzt wurden. Diese bilden beim Mischen bindende, antibindende und nichtbindende Kombinationen, wobei sich die antibindenden und die bindenden Kombinationen bei $k = \pm\pi/a$ und die nichtbindenden bei $k = 0$ befinden.

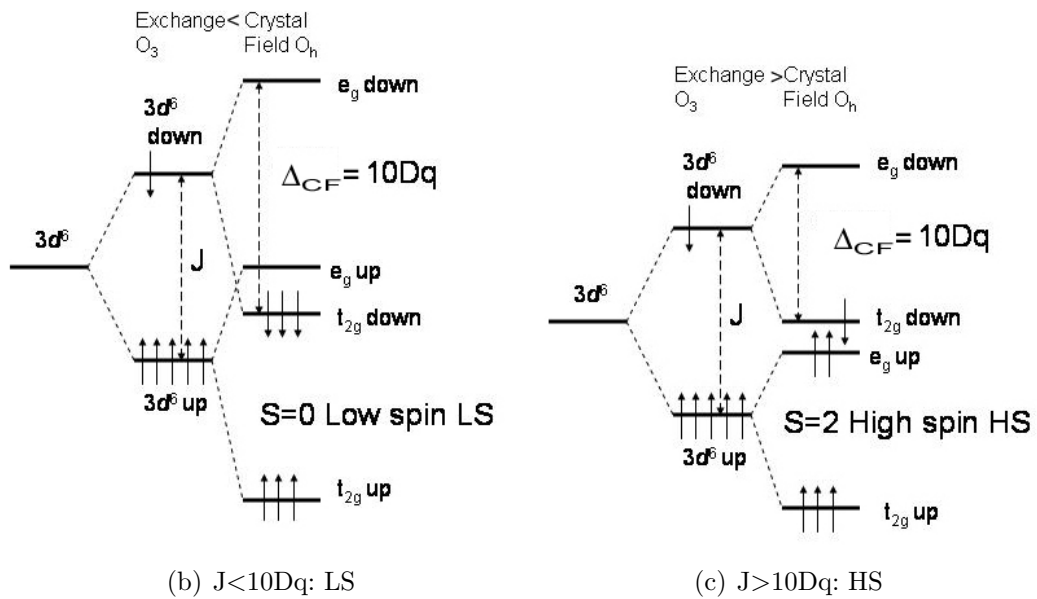
Wenn man nun die Summe über alle möglichen k -Werte aus der Brillouin-Zone in einem Energieintervall $(E, E+dE)$ bildet, erhält man die Zustandsdichte (*density of states*–DOS), welche zur Analyse der in spektroskopischen Experimenten gewonnenen Daten verwendet werden kann. In solchen Experimenten kann die unbesetzte Zustandsdichte durch Röntgenabsorption, die besetzte durch Photoemission untersucht werden. Die DOS ist dort maximal, wo die Energiebänder flach sind, weil dort viele k -Punkte pro Energieintervall beitragen (siehe Abbildung 2.2).

2.2.2 Ligandenfeldtheorie

Die Ligandenfeldtheorie (LF) beschreibt, wie die $3d$ -Zustände eines TM-Ions durch die umgebenden Sauerstoffionen, den so genannten Liganden, beeinflusst werden. Die Orbitale der Liganden werden in dieser Theorie gar nicht direkt berücksichtigt; es wird lediglich die Aufspaltung der Zustände des Zentralatoms untersucht. Die Entartung der $3d$ -Orbitale, deren Bahndrehimpuls $L = 2$ ist und die im atomaren Fall fünffach pro Spin entartet sind ($L_z = -2, -1, 0, 1, 2$), wird unter dem Einfluss des anisotropen Kristallfeldes, verursacht durch die sechs O^{2-} -Ionen, die das TM-Ion umgeben, zum Teil aufgehoben. Wegen der Elektronegativität der Liganden werden die $3d$ -Orbitale, welche in Richtung der Liganden zeigen, energetisch angehoben, während diejenigen die zwischen die Sauerstoffliganden zeigen, energetisch abgesenkt werden. Die Verteilung



(a) Die 3d-Orbitale.



(b) $J < 10Dq$: LS

(c) $J > 10Dq$: HS

Abbildung 2.3: Energieniveaus der 3d-Orbitale (a) eines Co^{3+} -Ions (aus Ref. [21]), aufgespalten in Folge der Austauschwechselwirkung J und durch die Wirkung eines oktaedrischen Kristallfeldes der Stärke $10Dq$.

der sechs Elektronen eines Co^{3+} -Ions auf die $3d$ -Zustände erfolgt im Falle eines freien Ions gemäß den Hundschen Regeln (HRn):

1. HR: Der Gesamtspin S wird maximiert, um die Coulombenergie zu minimieren.
2. HR: Der Bahndrehimpuls L wird unter Beachtung der 1. HR maximiert.
3. HR: Der Gesamtdrehimpuls ist $J = |L \pm S|$ bei geringerer ($-$) oder größerer ($+$) als halber Füllung.

Unter Einfluss eines oktaedrischen Kristallfeldes innerhalb eines Festkörpers spalten die $3d$ -Zustände in die sechsfach entarteten t_{2g} - und die vierfach entarteten e_g -Zustände auf. Die Elektronen können nun je nach Stärke der Kristallfeldaufspaltung⁵ Δ_{CF} im Vergleich zur Stärke der Hundschen Kopplung J_H auf drei verschiedene Weisen auf diese Zustände verteilt werden (Vgl. Abb. 2.3b und 2.3c). Ist $\Delta_{CF} > 3J_H$, befinden sich alle sechs Elektronen in den t_{2g} -Zuständen⁶ [22]. Dieser Zustand, bei dem die Spins entgegen der 1. HR verteilt werden, hat einen Gesamtspin $S = 0$ und wird als *low spin*-Zustand (LS) bezeichnet. Ist $2J_H < \Delta_{CF} < 3J_H$, so werden erst die *spin up*-Zustände in den t_{2g} -Orbitalen mit je einem Elektron gefüllt, wonach zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin in die t_{2g} -Zustände, ein weiteres *spin up*-Elektron in die e_g -Zustände eingebaut werden. Dieser Zustand mit dem Gesamtspin $S = 1$ wird *intermediate spin*-Zustand (IS) genannt. Da die zwei zur Verfügung stehenden e_g -Zustände energetisch entartet sind, wird bei ungradzahliger Besetzung durch Erniedrigung der Symmetrie in Form einer Verzerrung des O^{2-} -Oktaeders eine Aufhebung dieser Entartung angestrebt⁷ (als Jahn-Teller-Effekt bekannt). Schließlich, wenn $J_H < \Delta_{CF} < 2J_H$ ist, werden zuerst alle *spin up*-Zustände aufgefüllt und ein letztes Elektron wird in einem *spin down*- t_{2g} -Orbital eingebaut, womit sich der *high spin*-Zustand (HS) mit einem Gesamtspin $S = 2$ ergibt. Dieser Zustand entspricht der Aufteilung im Fall des freien Ions, wie sie sich nach Anwendung der HR ergibt.

⁵ $\Delta_{CF} = 10Dq$ im Fall eines oktaedrischen Kristallfeldes (O_h -Symmetrie).

⁶Der Faktor drei kommt daher, dass für alle drei Elektronen, die mit entgegengesetzten Spin eingebaut werden, die Energie J_H aufgewendet wird.

⁷Dies ist eine Folge des *Jahn-Teller-Theorems*, das besagt, dass alle Entartungen eines Quantensystems mit Ausnahme der Kramers-Entartung (die mit der Zeitumkehrinvarianz zusammenhängt) durch Symmetrierniedrigung aufgehoben werden, falls dadurch ein Energiegewinn möglich ist.

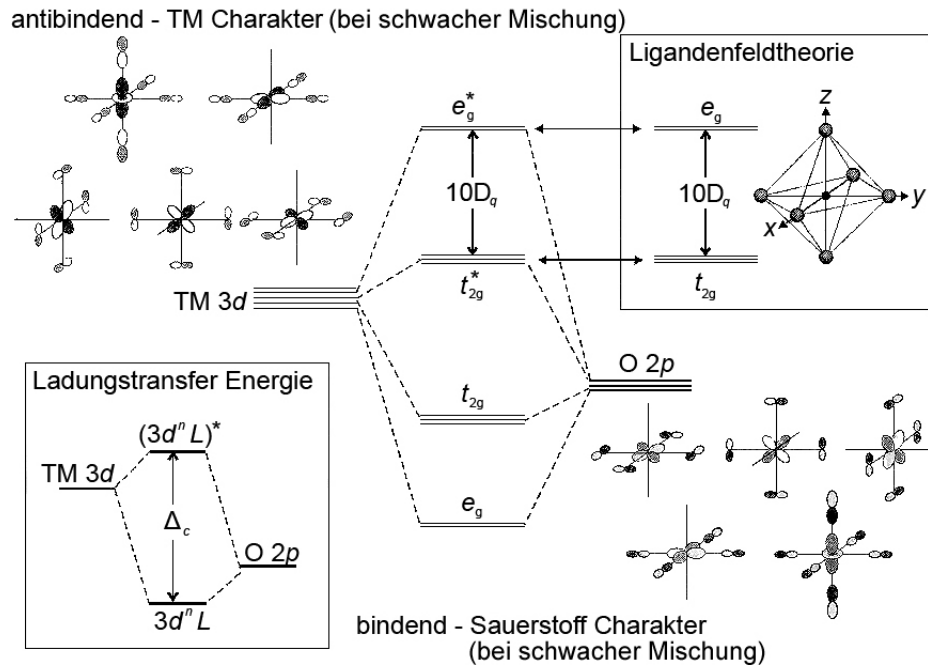


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der MO eines TMs in einem O-Okttaeder. Links unten ist die Definition der Ladungstransferenergie unter Vernachlässigung der Kristallfeldaufspaltung dargestellt. Rechts oben ist die Entsprechung der MO mit den LF-Niveaus dargestellt (nach Ref. [18]).

2.2.3 Molekülorbital-Theorie

Im Gegensatz zu der empirischen LF-Theorie ist die Molekülorbital-Theorie (MO) eine *ab-initio*-Theorie, die den Überlapp und die Mischung der Wellenfunktionen der gebundenen Atome einbezieht und beschreibt. Die MO berücksichtigt die fünf d_i -Atomorbitale des TM-Ions und je drei p_i -Orbitale an jedem Sauerstoff-Nachbarion, wie in Abbildung 2.4 gezeigt wird. Ein vollständigeres Bild bezieht auch die 4s- und 4p-Orbitale des TM-Ions ein. Davon wird in der anschließenden Darstellung zugunsten der Übersichtlichkeit abgesehen. Ein Schema aller sich ergebenden MO findet man z. B. bei Cox [23].

Da nur Orbitale überlappen können, die zur gleichen Symmetriegruppe gehören, können Linearkombinationen eines d_i -Orbitals mit den passenden Kombinationen der p_i -Orbitale gebildet werden. In jedem Fall muss die Gesamtsymmetrie einer p_i -Kombination e_g - oder t_{2g} -Symmetrie besitzen, passend zur Symmetrie des d_i -Orbitals des zentralen Ions. Die e_g -Orbitale bilden σ -, die t_{2g} -Orbitale π -Bindungen, abgeleitet von der Ausrichtung der p_i -Orbitale parallel (σ) bzw. senkrecht (π) zur TM-O-Achse. Sind die Wellenfunktionen des d_i -Orbitals und der p_i -Orbitale in Phase, dann werden bindende, sonst antibindende

Orbitale (in Abb. 2.4 mit * gekennzeichnet) gebildet. Es gibt auch Symmetrien der p -Orbitale, die nicht bindend sind, wenn die p -Orbitale weder in noch ausser Phase zu den $3d$ -Orbitalen sind. Es entstehen sogenannte nichtbindende Orbitale, deren Energien sich zwischen den bindenden und antibindenden MO befinden. Die genaue Zusammensetzung der bindenden und antibindenden Wellenfunktionen hängt von der Stärke der Hybridisierung der d -Orbitale des TM-Ions mit den Orbitalen der Sauerstoffionen ab. Wenn die Mischung zwischen $2p$ und $3d$ Zuständen schwach ist, so haben die tiefer liegenden bindenden Zustände mehr Sauerstoffcharakter, während die höher liegenden antibindenden Zustände eher TM- $3d$ Charakter haben.

Die Ladungstransferenergie Δ_c gibt die Energie an, die aufgewendet werden muss, um ein Elektron von einem sauerstoffartigen Zustand in einen Zustand mit TM-Charakter anzuheben. Links unten in Abbildung 2.4 ist Δ_c im MO-Bild als energetischer Abstand zwischen bindenden und antibindenden MO unter Vernachlässigung der Kristallfeldaufspaltung eingezeichnet.

2.2.4 Ligandenfeld-Multiplett-Theorie

Eine weitere Verfeinerung der LF-Theorie stellt die Ligandenfeld-Multiplett-Theorie (LFM) dar. Sie ermöglicht Multipletteffekte zu berücksichtigen, die bei der Form der Röntgenabsorptions-L-Kanten der TM eine große Rolle spielen. Des Weiteren erlaubt sie die Berechnung von Elektronenkorrelationen eines Zentralatoms in einem Cluster, ohne langreichweitige k -abhängige Details der Bandstruktur zu berücksichtigen. Sie kann verstanden werden als ein Modell flacher Bänder, die nur sehr schwach am Rand der Brillouin-Zone dispergieren, mit stark lokalisierten Bindungswechselwirkungen. Diese Vereinfachung erlaubt die detaillierte Betrachtung der intraatomaren d - d -Wechselwirkungen im Valenzband, um dann die Bindungseffekte als Mischung und Aufspaltung der freien ionischen Zustände ^{2S+1}L unter Einfluss des Ligandenfeldes zu beschreiben. Dies geschieht unter Verwendung gruppentheoretischer Konzepte. Unter einem Term versteht man ein Energielevel, welcher durch $^{2S+1}L_J$ bezeichnet wird, wobei $2S + 1$ die Multiplizität abhängig vom Gesamtspin S , und L den Drehimpuls angibt. Ohne Spin-Bahn-Kopplung sind alle Terme mit gleichen L und S $(2L + 1)(2S + 1)$ -fach entartet. Die Multiplettberechnungen im Rahmen dieser Arbeit wurden durchgeführt mit Hilfe eines von Thole entwickelten Programms [24, 25], welches Cowans atomares Hartree-Fock-Programm [26, 27] mit dem gruppentheoretischen Code von Butler [28] kombiniert. Eine ausführliche Beschreibung der theoretischen Hintergründe findet man

bei de Groot [29].

Im folgenden Absatz werden die Vorgehensweise und die wichtigsten Merkmale einer Multiplett-Rechnung dargestellt. Als Ausgangspunkt dienen die atomaren Multipletts. In diesem Fall lautet die Schrödingergleichung:

$$H = \sum_N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_N \frac{-Ze^2}{r_i} + \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_N \xi(r_i) l_i \cdot s_i. \quad (2.1)$$

Der erste Beitrag in Gleichung 2.1 gibt die kinetische Energie der Elektronen, der zweite ihre elektrostatische Wechselwirkung mit dem Kern wieder. Beide sind für alle Elektronen einer atomaren Konfiguration gleich und geben die durchschnittliche Energie H_{AV} dieser Konfiguration an. Die letzten zwei Beiträge stehen für die Elektron-Elektron-Abstoßung H_{ee} und die Spin-Bahn-Kopplung H_{ls} und sind für die relativen Positionen der einzelnen Terme innerhalb einer Konfiguration verantwortlich. Die große Schwierigkeit beim Lösen dieser Gleichung ist, dass die Stärke der Coulomb-Abstoßung der Elektronen zu groß ist, als dass H_{ee} störungstheoretisch behandelt werden könnte. In der *Zentralfeldnäherung* wird der kugelsymmetrische Teil von H_{ee} getrennt und sein Mittelwert zu H_{AV} addiert. Übrig bleibt für die Bestimmung der Energie $H'_{ee} = H_{ee} - \langle H_{ee} \rangle$ und H_{ls} .

Unter dem Einfluss der Spin-Bahn-Wechselwirkung werden die Zustände ihrem J -Wert entsprechend aufgespalten, wobei die sich ergebenden Terme $(2J + 1)$ -fach entartet sind. Für L werden die Bezeichnungen S, P, D, F, G, H, I, K... entsprechend den Werten $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7...$ verwendet. Die Bezeichnung eines einzelnen s -Elektrons lautet $^2S_{1/2}$, für ein p -Elektron lauten die Terme $^2P_{1/2}$ und $^2P_{3/2}$. Im Falle eines Co^{3+} -Ions, ergeben sich für seine sechs $3d$ -Elektronen die Singulettts $^1S_0, ^1S_0, ^1D_2, ^1D_2, ^1F_3, ^1G_4, ^1G_4, ^1I_6$, die Triplettts $^3P_{012}, ^3P_{012}, ^3D_{1,2,3}, ^3F_{2,3,4}, ^3F_{2,3,4}, ^3G_{3,4,5}, ^3H_{4,5,6}$ und das Quintett $^5D_{0,1,2,3,4}$. Die Gesamtentartung kann entweder durch Aufsummieren der Entartungen, oder allgemein für ein $3d^N$ -System nach der Formel $\binom{10}{N} = \frac{10!}{(10-N)!N!}$ berechnet werden. Im Falle der $3d^6$ -Konfiguration beträgt sie 210.

Die Term-Symbole einer bestimmten Konfiguration beschreiben ihre Symmetrie, jedoch nicht die relativen Energien der einzelnen Terme. Um diese zu berechnen, müssen die Matrixelemente der jeweiligen Zustände mit H_{ee} und H_{ls} bestimmt werden. Die Matrixelemente der effektiven Elektron-Elektron-Wechselwirkung können in der *bra-ket* Schreibweise geschrieben werden:

$$\left\langle {}^{2S+1}L_J \left| \frac{e^2}{r_{12}} \right| {}^{2S+1}L_J \right\rangle = \sum_k f_k F^k + \sum_k g_k G^k.$$

Tabelle 2.1: Werte für die Slater-Condon-Parameter F_{dd}^i , F_{pd}^i und G_{pd}^i und für die Spin-Bahn-Kopplungskonstanten ξ_{3d} und ξ_{2p} für den Grund und den ersten angeregten Zustand eines Co^{3+} -Ions berechnet in der Hartree-Fock-Näherung mit Cowans Programm RCN2 [27]. Alle Werte sind in eV angegeben.

Co^{3+}	F_{dd}^2	F_{dd}^4	ξ_{3d}	ξ_{2p}	F_{pd}^2	G_{pd}^1	G_{pd}^3
$2p^6 3d^6$	12.663	7.917	0.074				
$2p^5 3d^7$	13.422	8.395	0.092	9.746	7.900	5.951	3.386

Tabelle 2.2: Regeln für die Übersetzung der Orbitalsymmetrien von sphärischer (SO_3) in oktaedrische (O_h) bzw. tetragonale (D_{4h}) Symmetrie in den irreduziblen Darstellungen.

SO_3	O_h	D_{4h}
S	A_1	A_1
P	T_1	$E + A_2$
D	$E + T_2$	$A_1 + B_1 + E + B_2$
F	$A_2 + T_1 + T_2$	$B_1 + E + A_2 + E + B_2$
G	$A_1 + E + T_1 + T_2$	$A_1 + A_1 + B_1 + E + A_2 + E + B_2$

Die $F^i(f_i)$ und $G^i(g_i)$ sind die Slater-Condon-Parameter für den radialen (winkelabhängigen) Teil der direkten Coulomb-Abstoßung bzw. Coulomb-Austauschwechselwirkung. Eine ausführliche theoretische Herleitung kann dem Buch von J. S. Griffith [30] entnommen werden.

Für die $2p$ -Absorption von Röntgenstrahlen sind Übergänge der Form $3d^6 \rightarrow 2p^5 3d^7$ zu betrachten. Um die Termsymbole für die Endzustandskonfiguration zu berechnen, multipliziert man die sechs Dubletts und die zwei Quartetts der $3d^7$ -Konfiguration mit dem Dublett-Term der p^5 -Konfiguration, welches identisch mit dem Term für ein p -Elektron ist. Die Gesamtentartung des Endzustands ergibt sich aus der Entartung der $2p^5$ - und der $3d^7$ -Konfiguration zu $6 \times 120 = 720$. Insgesamt ergeben sich 110 Termsymbole, welche prinzipiell mögliche Endzustände darstellen. Die Hundschen Regeln bestimmen im Grundzustand den Term mit der niedrigsten Energie, der bei einer $3d^6$ -Konfiguration 5D_2 ist. Nicht alle Endzustände können durch einen Dipolübergang erreicht werden. Die Auswahlregeln des Dipolübergangs sind $\Delta J = \pm 1$ oder 0, wobei ein Übergang von $J = 0$ zu $J' = 0$ verboten ist (bei LS-Kopplung gilt zusätzlich $\Delta L = 1$ und $\Delta S = 0$). Der Dipoloperator hat demnach 1P_1 -Symmetrie und reduziert

die Anzahl der möglichen Übergänge auf 68. Die Werte der Slater-Condon-Parameter F_{dd}^i , F_{pd}^i und G_{pd}^i sowie der Spin-Bahn-Kopplungs-Konstanten ξ_{3d} und ξ_{2p} wurden für den oben genannten Übergang im Falle des Co^{3+} Ions mit Cowans Programm RCN2 [27] berechnet und können der Tabelle 2.1 entnommen werden.

Die Ergebnisse der atomaren Multipllett-Rechnung müssen bezüglich des Einflusses der ionischen Umgebung angepasst werden. Eine gute Übereinstimmung zwischen Messdaten und berechneten Spektren zeigt sich, wenn die atomaren Slater-Condon-Parameter auf ca. 80 % ihrer berechneten Stärke reduziert werden. Ausgangspunkt des Kristallfeld-Multipllett-Modells ist die Annahme eines isolierten TM-Atoms, umgeben von einer Punktladungsverteilung, welche den Festkörper um das betrachtete Atom simuliert. Der Grund für den Erfolg dieses einfachen Modells liegt darin, dass die dadurch erklärten Phänomene stark von der Symmetrie des Systems abhängen. Dies erlaubt den Einsatz gruppentheoretischer Methoden, um die Ergebnisse der Berechnungen in atomarer Symmetrie (sphärische Symmetriegruppe SO_3) auf niedrigere Symmetrien zu übertragen. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen können in kubischer Symmetrie beschrieben werden. Die sechs Punktladungen sitzen auf den Flächen eines Würfels, der das TM-Atom umgibt. Sie erzeugen ein oktaedrisches Feld, das zur O_h -Punktgruppe gehört. Verzerrungen des Oktaeders werden in der tetragonalen Punktgruppe D_{4h} behandelt. Die Tabelle 2.2 fasst die Übersetzungsregeln für den Übergang von SO_3 über O_h zur D_{4h} -Symmetrie zusammen.

Falls bei einer Multipllett-Berechnung Ladungstransfer-Effekte berücksichtigt werden, müssen zusätzlich zu den Termen des Übergangs (für Co^{3+}) $2p^63d^6 \rightarrow 2p^53d^7$ auch die Terme für $2p^63d^7\underline{L} \rightarrow 2p^53d^8\underline{L}$ hinzugezogen werden. \underline{L} repräsentiert ein Loch mit Sauerstoff- $2p$ -Charakter. Es werden Mischterme für den Ausgangszustand zwischen $2p^63d^6$ und $2p^63d^7\underline{L}$ und für den Endzustand zwischen $2p^53d^7$ und $2p^53d^8\underline{L}$ gebildet. Theoretisch können weitere Terme der Form $2p^63d^{6+n}\underline{L}^n \rightarrow 2p^53d^{6+n+1}\underline{L}^n$ berücksichtigt werden. Ob die Berücksichtigung weiterer Terme sinnvoll ist, muss von Fall zu Fall entschieden werden. In dieser Arbeit wurden Rechnungen mit $n = 1$ durchgeführt. Eine Rechnung mit $n = 2$ hat gezeigt, dass keine Verbesserung der Übereinstimmung zwischen Daten und Simulation erzielt wird.

Die Ladungstransferenergie Δ_c (siehe Abbildung 2.4), definiert als Differenz der Grundzustandsenergien der berücksichtigten Konfigurationen, bestimmt die Mischungsstärke der zwei Konfigurationen im Anfangs- und Endzustand. Sie stellt einen Parameter dar, der an die Messdaten angepasst wird. Von der Stärke von Δ_c im Verhältnis zur

Coulomb-Energie U hängt ab welche makroskopische Eigenschaften das Material hat (siehe Abschnitt 2.2.6). Die Form der berechneten Spektren ist für die verschiedenen Valenzen sehr unterschiedlich und sie verändert sich auch empfindlich bei einer Spinzustandsänderung. Im Vorgriff auf Kapitel 4 kann man in Abbildung 4.18 sehen, dass der Spinübergang von LS nach HS für Co^{3+} bei $\Delta_{CF} \approx 1.7 \text{ eV}$ und für Co^{2+} bei $\Delta_{CF} \approx 1.5 \text{ eV}$ stattfindet. Damit können durch Vergleiche der Form gemessener und berechneter Spektren sowohl Valenz- als auch Spinzustand eines untersuchten Ions bestimmt werden (siehe Abschnitt 4.4.2.3).

2.2.5 Hubbard-Modell

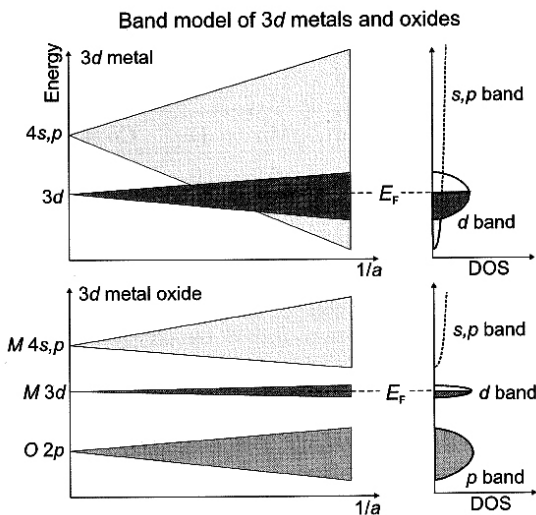


Abbildung 2.5: Skizze der bei einer bandtheoretischer Berechnung erwarteten elektronischen Struktur eines TM verglichen mit der Struktur eines TMO [18].

Abschirmung richtig. Selbst modernste *ab-initio* Bandstrukturberechnungen, die die verschiedenen Wechselwirkungen in den TMO berücksichtigen, geben nicht die wahre Größe dieser Bandlücke korrekt wieder, die experimentell gemessen werden kann und einige eV für diese Materialien beträgt.

Ein empirischer Ansatz, der gezielt den Aspekt starker Korrelation hervorhebt und zu beschreiben versucht, verbindet das Bild lokalisierter Elektronen mit den dynamischen Eigenschaften des Bändermodells. Der Grundgedanke des Hubbard-Modells basiert auf

Die Erfolge bandtheoretischer Beschreibungen der wichtigsten Eigenschaften von 3d-Übergangsmetallen könnten dazu verleiten, die gleiche Theorie zur Beschreibung der Eigenschaften von Oxiden von Übergangsmetallen zu verwenden. Das Problem ist jedoch, dass die Theorie für die meisten TMO metallischen Charakter vorhersagt, während es sich häufig um Isolatoren handelt. Dieser Umstand liegt daran, dass die Fermienergie in dem halb gefüllten d -Band liegt (siehe Abbildung 2.5), was zu dieser Interpretation leitet. Korrelationseffekte führen zur Ausbildung einer Bandlücke. Die Verwendung effektiver Potenziale zur Behandlung der Coulomb-Abstoßung der Elektronen ist streng genommen nur bei guter

der Untersuchung der Rolle zweier gegensinnig wirkender Energien bei der Bildung der elektronischen Struktur eines Vielelektronen und -atom-Systems. Gemeint sind die elektrostatische Coulomb-Energie und die Hüpfenergie eines Elektrons von einem Atom zum nächsten, wobei im einfachsten Fall die intraatomare Coulomb-Abstoßung nur für Elektronen, die sich am gleichen Atom befinden, berücksichtigt wird. Der Spin der Elektronen wird durch Einhaltung des Pauli-Prinzips einbezogen, das besagt, dass der Zustand zweier benachbarter Elektronen sich mindestens in einer Quantenzahl unterscheiden muss.

Der Hamilton-Operator des 1-Band-Hubbard-Modells beschreibt die Elektronen auf einem Gitter mit je einem Orbital pro Atom, das einfach besetzt vorliegt:

$$\mathcal{H} = \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\sigma} n_{i-\sigma}. \quad (2.2)$$

Das Band-Verhalten wird repräsentiert durch den ersten Term. Elektronen hüpfen zwischen den benachbarten Atomen ij mit der Hüpfamplitude t_{ij} , ohne ihre Spinausrichtung zu ändern. Quantenmechanisch wird dieser Hüpfprozess mit Hilfe von Operatoren realisiert. Der Vernichtungsoperator $c_{j\sigma}$ entfernt ein Elektron mit Spin σ von dem j -ten Atom, während der Erzeugungsoperator

$c_{i\sigma}^\dagger$ ein Elektron mit der gleichen Spinausrichtung σ in dem i -ten Atom erzeugt. In einem *tight-binding*-Modell hängt t_{ij} mit dem Wert der Hybridisierungsintegrale und damit mit der Größe der Bandbreite W zusammen. Für $U = 0$ ergibt das Hubbard-Modell die Bandstruktur des *tight-binding*-Modells.

Der zweite Term beschreibt die Coulomb-Abstoßung von Elektronen, die sich im gleichen Orbital befinden, als Funktion des Hubbard-Parameters U . Das hat zur Folge, dass ein $3d$ -Band für $U > W$ in einer Einteilchendarstellung in zwei Teilbänder aufspaltet (siehe Abb. 2.6): das untere (*lower Hubbard band*–LHB), das die Einfachbesetzung des $3d$ -Bands widerspiegelt, und das obere Hubbard-Band (*upper*

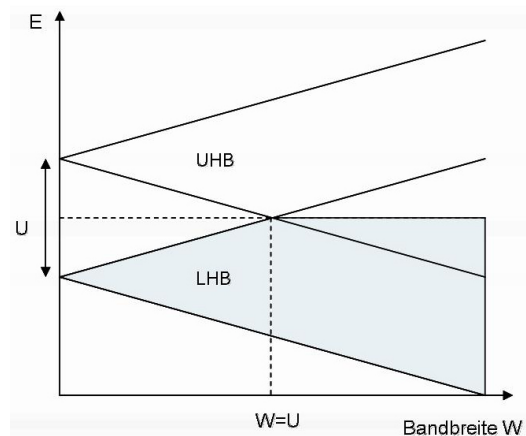


Abbildung 2.6: Aufspaltung eines Bandes unter Einfluss von Elektronenkorrelationen (nach Cox [23]).

Hubbard band–UHB), das die Doppelbesetzung wiedergibt (mit zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin). Bei Halbfüllung hat man nun einen Isolator, weil die Fermienergie sich jetzt in der Bandlücke mit der Breite $E_{gap} = U - W$ befindet. Um $U \approx W$ befindet sich ein Metall-Isolator-Übergang und für $U < W$ hat man metallischen Charakter.

Der Hamilton-Operator 2.2 behandelt die $3d$ -Elektronen des TM-Ions unter Vernachlässigung der Freiheitsgrade, die durch die p -artigen Sauerstoff-Bänder in einem TMO eingefügt werden. Um diese einzubeziehen, muss der Hamilton-Operator des Drei-Band-Hubbard-Modells aufgestellt werden [31]:

$$\mathcal{H} = \sum_{i,j,\sigma} \epsilon_{ij} a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{i,j,\sigma,\sigma'} U_{ij} a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} a_{i\sigma'}^\dagger a_{j\sigma'}. \quad (2.3)$$

Die Indizes i, j bezeichnen nun TM $3d$ - und O $2p$ -Zustände, und der $a_{i\sigma}^\dagger$ ($a_{i\sigma}$) Operator erzeugt ein Loch (Elektron) mit Spin σ in den genannten Zuständen. Die diagonalen Matrixelemente (ϵ_{dd}, U_{dd}) und (ϵ_{pp}, U_{pp}) gehören zu TM $3d$ - und O $2p$ -Zuständen, und die einzigen nicht verschwindenden nicht diagonalen Elemente sind die Hüpfintegrale $\epsilon_{ij} = \pm t$ und U_{ij} zwischen benachbarten TM- und O-Atomen. In diesem Modell können Hüpfprozesse zwischen d -Orbitalen $d^n d^n \leftrightarrow d^{n-1} d^{n+1}$ und Ladungstransferprozesse von einem O- an einem TM-Platz $d^n \leftrightarrow d^{n+1} \underline{L}$ beschrieben werden, wobei \underline{L} ein Loch in einem Sauerstoff p -Orbital bezeichnet. Die Größe der Energielücke ist $E_{gap} = E(d^{n+1}) + E(d^{n-1}) - 2E(d^n)$ und die Ladungstransferenergie $\Delta_c = E(d^{n+1} \underline{L}) - E(d^n)$ [32].

2.2.6 Klassifizierung der Übergangsmetalloxide

Übergangsmetalloxide werden basierend auf den Arbeiten von Zaanen et al. [32] und Imada et al. [33] entsprechend dem Verhältnis der Coulomb-Energie U , Ladungstransferenergie Δ_c und Bandbreite W klassifiziert. In Abbildung 2.7 werden die verschiedenen sich ergebenden Situationen in einem Bandmodell skizziert. Dabei ist W die halbe Bandbreite des p -Bandes und w die halbe Bandbreite des d -Bandes. Ist die Ladungstransferenergie $\Delta_c < U$ und $\Delta_c > w + W$, so liegt ein Ladungstransfer-Isolator vor. Die Energielücke E_{gap} in der das Fermi-Niveau sich befindet ist hier von der Größenordnung von Δ_c ⁸. Ist $\Delta_c < U$, aber $\Delta_c < w + W$, so ist das Material ein p -Band-Metall. In

⁸Genauer $E_{gap} = \Delta_c - (w + W)$.

diesen beiden Fällen hat das Band unterhalb der Fermi-Energie E_F Sauerstoffcharakter. Ist dagegen $\Delta_c > U$, so haben die Zustände unterhalb E_F TM-Charakter. Ist nun $U < 2w$, so liegt ein d -Band-Metall vor, für $U > 2w$ spricht man von einem Mott-Hubbard(MH)-Isolator. Die Energielücke ist hier $E_{gap} = U - 2w$.

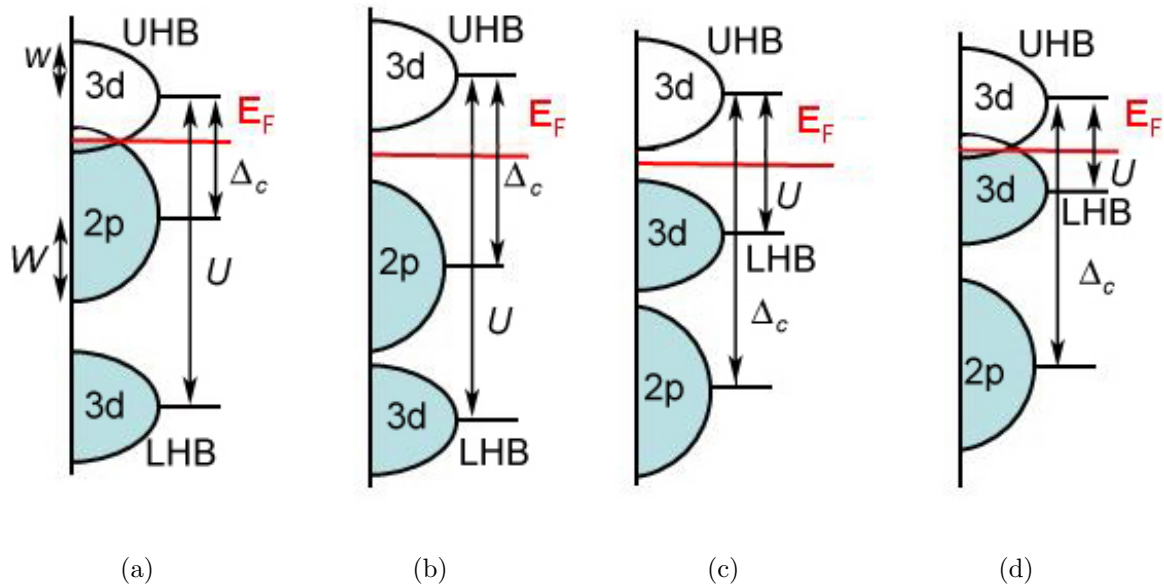


Abbildung 2.7: Skizze der Energien im Zaanen-Sawatzky-Allen(ZSA)-Modell.
 (a) p -Band Metall: $\Delta_c < w + W < U$ und $E_{gap} = 0$. (b) Ladungstransferisolator (LTI): $w + W < \Delta_c < U$ und $E_{gap} = \Delta_c - (w + W)$. (c) Mott-Hubbard-Isolator: $2w < U < \Delta_c$ und $E_{gap} = U - 2w$. (d) d -Band Metall: $U < 2w < \Delta_c$ und $E_{gap} = 0$.

Kapitel 3

Experimentelle Methoden

Die rasante Entwicklung der Synchrotronstrahlungsquellen in den letzten Jahrzehnten hat die Methoden der Röntgenabsorptionsspektroskopie zu einem der wichtigsten Instrumente bei der Untersuchung der elektronischen Struktur von Festkörpern gemacht. Gleichzeitig bietet die Herstellung von epitaktischen dünnen Schichten mit unterschiedlichen Verfahren die Möglichkeit einer gezielten Materialmodifikation, die eine Änderung der physikalischen Eigenschaften des Materials erwarten lässt. Der erste Teil dieses Kapitels befasst sich mit den für diese Arbeit nötigen experimentellen und theoretischen Grundlagen der verwendeten spektroskopischen Methoden. Im zweiten Teil werden die verwendeten Schichtherstellungs- und Charakterisierungsmethoden eingeführt.

3.1 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Bei der Röntgenabsorptionsspektroskopie werden Rumpfelektronen angeregt und gehen in freie Valenzzustände über. Dabei wechselt ein Elektron von einem Rumpfniveau (z. B. Co und $O1s$, $Co2p$) in einen unbesetzten Zustand oberhalb der Fermi-Energie (z. B. $O2p$, $Co3d$). Für $2p$ -Elemente wie O, N und C liegen die Anregungsenergien der K-Kanten ($1s-2p$) im Bereich von 300 eV–700 eV. Für TM-Elemente liegen die $2p-3d$ Anregungsenergien (L-Kanten) zwischen 350–950 eV. NEXAFS im Weichröntgenbereich (ca. 100 eV–1500 eV) ist daher ideal für TMO, vor allem weil damit elementspezifisch die an den Bindungen beteiligten elektronischen Zustände um E_F untersucht werden. Die K-Kanten von TM-Elementen, die Übergänge von $1s-4p$ repräsentieren, können mit harter Röntgenstrahlung (1.5 keV–100 keV) angeregt werden.

Der gemessene Absorptionskoeffizient ist in erster Näherung eine Faltung zwischen der Zustandsdichte des atomaren Rumpfniveaus und der unbesetzten Zustandsdichte. Im einfachen Fall der O-K-Kante sieht man in der Röntgenabsorptionsspektroskopie deshalb die projizierte unbesetzte Zustandsdichte mit $O2p$ -Charakter durch die Lebensdauer des Rumpflochs verbreitert. Das gilt nicht für die TM- $L_{2/3}$ -Kanten, deren Struktur vielmehr von atomaren Multipletteffekten dominiert wird (siehe Abschnitt 2.2.4). Dieses abweichende Verhalten wird durch die unterschiedliche Abschirmung des bei der Anregung entstandenen Rumpflochs erklärt. Das $1s$ -Loch wird durch die übrigen Elektronen nach außen hin gut abgeschirmt, so dass die Neutralität der abgeschlossenen Schalen nahezu vollständig gewahrt bleibt. Ganz anders verhält es sich bei einem Loch in einem $2p$ -Zustand. Dessen Radialwellenfunktion überlappt stark mit den entsprechenden Wellenfunktionen der $3d$ -Zustände, weshalb eine starke Wechselwirkung zwischen dem Rumpfloch und den Valenzzuständen auftritt. Somit fällt die Zustandsdichte zusammen, und die Absorptionskanten werden von Spin-Bahn-Aufspaltung und Multipletteffekten geprägt.

3.1.1 Relevante Grundlagen der Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie

Die Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit der Materie soll im Folgenden skizziert werden. Die Beschreibung ist an die Ausführungen von Stöhr [34] angelehnt. Fermis Goldene Regel gibt die Übergangswahrscheinlichkeit W_{if} an, von einem Anfangszustand $|i\rangle$, der den Grundzustand des Systems repräsentiert, zu einem Endzustand $|f\rangle$, bestehend aus einem Loch in einem Rumpfniveau und einem angeregten Elektron. Im Falle eines Dipolübergangs, beschrieben durch den Hamiltonoperator $\mathcal{H}_d = i\hbar q/mc \cdot A \cdot \mathbf{e} \cdot \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \cdot \nabla^1$ ergibt sie:

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \mathcal{H}_d | i \rangle|^2 \cdot \delta(E_i - E_f - \hbar\omega). \quad (3.1)$$

Die Deltafunktion, die die Energieerhaltung für Zustände unendlicher Lebensdauer beschreibt, muss für Zustände mit endlicher Lebensdauer durch eine Lorentz-Funktion ersetzt werden.

In der Dipolnäherung kann die Exponentialfunktion in \mathcal{H}_d durch den ersten Term der

¹Hier wurde ein Ansatz ebener Wellen gemacht. q gibt die Ladung an, A ist der Betrag des Vektorpotenzials, \mathbf{e} ist ein Einheitsvektor in Richtung der Polarisation.

Potenzreihenentwicklung substituiert werden. Die Voraussetzung für diese Näherung verlangt, dass $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} \ll 1$, was gleichbedeutend mit $|\mathbf{r}| \ll \lambda/2\pi$ ist, wobei λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung angibt. Für die Sauerstoff-K-Kante gilt $\hbar\omega \approx 550$ eV, was für die Wellenlänge $\lambda \approx 2\pi \cdot 3.6 \text{ \AA}$ ergibt. $|\mathbf{r}|$ kann aus dem Radius der K-Schale des Bohrschen Atommodells mit der Formel $|\mathbf{r}| \simeq 2a_0/Z = 0.13 \text{ \AA}$ abgeschätzt werden, wobei $a_0 = 0.53 \text{ \AA}$ den Bohrschen Atomradius angibt. Für die Co-L-Kante mit $\hbar\omega \approx 780$ eV ergibt die Abschätzung $\lambda/2\pi \approx 2.5 \text{ \AA}$ und $|\mathbf{r}| \simeq 2a_0/Z = 0.04 \text{ \AA}$. Damit ist gezeigt, dass die Dipolnäherung für die gemessenen Kanten zulässig ist.

Der Wirkungsquerschnitt für Röntgenabsorption ist definiert als Anzahl der angeregten Elektronen (gegeben durch die Übergangswahrscheinlichkeit W_{if}) geteilt durch die Anzahl einfallender Photonen (repräsentiert durch den Photonenfluss F_{ph}) [34]:

$$\sigma = \frac{W_{if}}{F_{ph}}. \quad (3.2)$$

Mit der Beziehung $\mu = n \cdot \sigma$, wobei n die Anzahl der Atome pro Volumeneinheit angibt, erhält man aus 3.1 und 3.2 für den Absorptionskoeffizienten

$$\mu(\hbar\omega) \propto |\langle f | \mathcal{H}_d | i \rangle|^2 \cdot \delta(E_i - E_f - \hbar\omega). \quad (3.3)$$

Die Zustände $|i\rangle$ und $|f\rangle$ können in nichtrelativistischer Näherung durch Einteilchenzustände, d. h. unter Vernachlässigung von Abschirmung und Vielteilcheneffekten, im Koordinatensystem des Atoms τ dargestellt werden [35]:

$$\begin{aligned} |i\rangle &= \Phi_{c,\tau,l_c,m_c}(\mathbf{r}) = R_{c,n_c,l_c}(r) \cdot Y_{l_c,m_c}(\theta, \phi), \\ |f\rangle &= \Psi_{\mathbf{k},\lambda}(\mathbf{r}, \tau) = \sum_{l,m} a_{\tau,\mathbf{k},\lambda,l,m} \cdot R_{\tau,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \phi). \end{aligned} \quad (3.4)$$

Dabei wird der Grundzustand Φ_c durch die Haupt- und Drehimpulsquantenzahlen n_c , l_c und m_c des Rumpfzustandes charakterisiert, während der Endzustand als Blochzustand $\Psi_{\mathbf{k},\lambda}$ mit Wellenvektor \mathbf{k} und Bandindex λ angegeben wird. Der Endzustand ist also die Summe der Zustände mit verschiedenen Quantenzahlen l und m , gewichtet mit den Blochkoeffizienten $a_{\tau,\mathbf{k},\lambda,l,m}$. Beide Zustände wurden in Radial- und Winkelanteil getrennt. Einsetzen von 3.4 in 3.3 ergibt:

$$\mu(\hbar\omega) \propto \left| \int d\mathbf{r} \Psi_{\mathbf{k},\lambda}^*(\mathbf{r}, \tau) \cdot \mathcal{H}_d \cdot \Phi_{c,\tau,l_c,m_c}(\mathbf{r}) \right|^2 \cdot \delta(\epsilon_{\mathbf{k},\lambda} - \epsilon_c - \hbar\omega) \cdot (1 - f(\epsilon_{\mathbf{k},\lambda})). \quad (3.5)$$

$\epsilon_{\mathbf{k},\lambda}$ und ϵ_c geben die Energie des Blochzustandes bzw. des Rumpfniveaus an. Die Fermi-Verteilungsfunktion $f(\epsilon_{\mathbf{k},\lambda})$ sorgt dafür, dass nur Übergänge in unbesetzte Zustände zugelassen sind.

3.1.2 Die EXAFS-Gleichung

Die Auswertung der EXAFS-Daten wurde mit der Software FEFF6 durchgeführt. In diesem Abschnitt wird die Theorie, die dem Software-Paket zugrunde liegt, zusammengefasst. Die EXAFS-Oszillationen sind eine Folge der Endzustandsänderung des Photoelektrons durch Streuung an den Nachbaratomen im Festkörper. Wiederum ausgehend von Fermis Goldener Regel (Gleichung 3.1), und dem daraus abgeleiteten Absorptionsquerschnitt, haben Sayers et al. [36] eine Formel für den normierten oszillierenden Teil des Absorptionsspektrums entwickelt. Der oszillierende Anteil $\chi(\mathbf{k})$ wird dabei durch Abziehen eines langsam variierenden Untergrunds μ_0 von dem Absorptionskoeffizienten μ erhalten:

$$\chi(k) = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0} = \frac{1}{k} \sum_j \frac{N_j}{R_j^2} S(k) \sin \left[2kR_j + 2\delta'_1(k) \right] e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-\gamma R_j}. \quad (3.6)$$

$S(k)$ ist die Rückstreuamplitude von jedem der N_j Nachbaratome in der j -ten Schale, die sich in der Entfernung R_j vom zentralen angeregten Atom befindet. Thermische Vibrationen oder Abweichungen in den Atompositionen werden in dem Debye-Waller-artigen-Term $e^{-2\sigma_j^2 k^2}$ berücksichtigt und $e^{-\gamma R_j}$ beschreibt den Zerfall des Photoelektrons. $\delta'_1(k)$ ist die Phasenverschiebung des Photoelektrons für $l = 1$, verursacht durch das Potenzial des absorbierenden Atoms. Dabei wird der Grundzustand $|i\rangle$ als s Welle angenommen, der durch die Dipolauswahlregel $\Delta l = \pm 1$ einzig erlaubte Endzustand hat p -Charakter. Zur Herleitung der Formel wurden mehrere Annahmen gemacht. Die vom Zentralatom ausgehende Welle kann als Kugelwelle betrachtet werden. Die atomaren Potentiale werden in der *Muffin-tin*-Näherung gerechnet, bei der die Potentiale innerhalb einer Kugel um die Kerne als kugelsymmetrisch angenommen werden. Außerhalb dieser Kugeln wird ein gemittelt konstantes Potenzial angesetzt. Alle Atome werden als genügend klein angesehen, so dass die Krümmung der ankommenden Kugelwelle vernachlässigt werden kann. Im Fall der FEFF6-Software werden nur dominante Vorwärtsstreuungsprozesse berücksichtigt, wobei damit kompatible Mehrfachstreuungsprozesse nicht vernachlässigt werden.

Lee und Pendry [37] haben gezeigt, wie die atomaren Phasenverschiebungen berechnet und in die Formel eingegliedert werden können. Eine ausführliche Herleitung der Formel

findet man etwa im Übersichtsartikel von Stern [38]. Die allgemeine Formel für eine Probe unbekannter räumlicher Ausrichtung mit gaußförmiger Unordnungsverteilung und eingegliederten Korrekturen für Vielteilcheneffekte lautet:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j}{kR_j^2} S_0^2(k) F_j(k) \sin[2kR_j + \delta_j(k)] e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2R_j/\lambda}. \quad (3.7)$$

S_0^2 gibt die Korrektur bezüglich Vielteilchenrelaxationseffekten an, und hat immer einen Wert $S_0^2 < 1$ [38]. Die Rückstreuamplitude $F_j(k)$ und die Phasenverschiebung $\delta_j(k)$ müssen numerisch berechnet oder mittels Referenzsubstanzen ermittelt werden. λ ist die mittlere freie Weglänge und ist ein Maß für die Lebensdauererweiterung des angeregten Zustandes. Die Breite einer Resonanz Γ hängt durch die Heisenbergsche Unschärferelation mit der Lebensdauer τ zusammen: $\Gamma \simeq \hbar/\tau$. Für die mittlere freie Weglänge gilt $\lambda = v \cdot \tau$, wobei $v = \hbar k/m$ die Geschwindigkeit des Elektrons ist. Die Lebensdauer τ setzt sich aus der Lebensdauer des Rumpflochs τ_h und der Lebensdauer des angeregten Photoelektrons τ_f zusammen $1/\tau = 1/\tau_h + 1/\tau_f$. Die Fourier-Transformation

$$F(r) = \frac{1}{2\pi} \int dk \exp(-i2kr) \cdot \chi(k) \quad (3.8)$$

besitzt Peaks in den Abständen $r = R_j$ und liefert somit Informationen über die Struktur des untersuchten Festkörpers in der Nachbarschaft des absorbierenden Zentralatoms. Durch die Wahl eines geeigneten Integrationsbereichs lassen sich die Daten filtern. Dies wird insbesondere bei der selektiven Rücktransformation getan: hier wird ein Integrationsfenster über einem Peak eingeschränkt, der zu einer speziellen Koordinationsschale gehört. Dadurch lassen sich die Eigenschaften der ausschließlich zu dieser Schale beitragenden k -Oszillationen untersuchen, woraus Aussagen über den Unordnungszustand oder der Koordinationszahl der betreffenden Schale gemacht werden können.

3.1.3 Strahlungsquelle und Strahlrohre

Um hochaufgelöste spektroskopische Messungen des Absorptionskoeffizienten durchführen zu können, wird eine Quelle für monochromatische Strahlung benötigt, die in einem weiten Energiebereich kontinuierlich durchgestimmt werden kann. Also braucht man eine Röntgenstrahlungsquelle mit einem kontinuierlichen Spektrum und einem nachgeschalteten Monochromator. Für die Aufnahme von XAS-Spektren mit ausreichendem Signal-zu-Rausch-Verhältnis ist die einzige in Frage kommende Strahlungsquelle das Synchrotron [35]. Für die theoretische Behandlung der Synchrotronstrahlung und Speicherringphysik sei an dieser Stelle auf die Fachliteratur verwiesen (z. B. [39–41]).

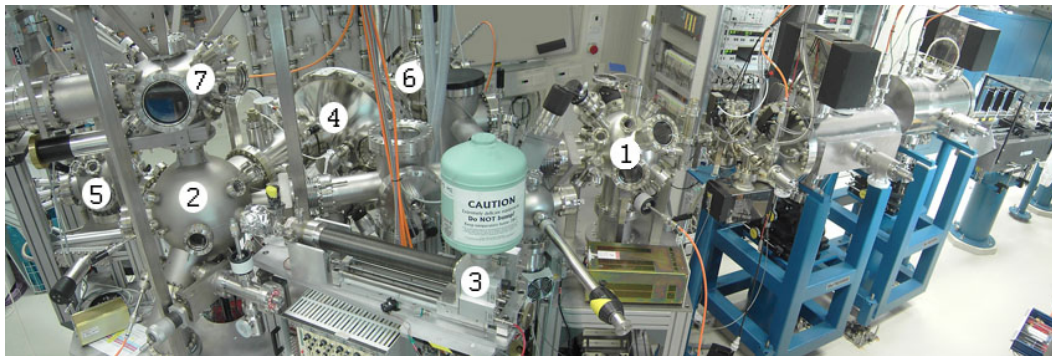


Abbildung 3.1: Die Experimentier- und Präparationskammern an der WERA-Beamline. 1: PEEM, 2: NEXAFS- und PES-Station mit 3: Fluoreszenzdetektor und 4: Photoelektronen Energieanalysator, 5: PLD-Kammer, 6: Präparationskammer für organische Verbindungen, 7: Präparationskammer für Festkörperproben.

Als Strahlungsquellen an einem Speicherring eines Synchrotrons kommen Ablenkmagneten, Wiggler und Undulatoren in Frage. Die am Ort der Quelle entstehende Strahlung muss zum Ort der Experimente transportiert und monochromatisiert werden, um schließlich fokussiert auf die Probe gerichtet zu werden. Diese Aufgaben werden von sogenannten Strahlrohren erfüllt. Im Rahmen dieser Arbeit kamen zwei Strahlrohre an der Karlsruher Synchrotronstrahlungsquelle ANKA zum Einsatz: WERA und XAS. Die Eigenschaften und der Aufbau dieser Strahlrohre werden im Anhang A vorgestellt.

Die WERA-Beamline verfügt derzeit über die in der Abbildung 3.1 gezeigten Mess- und Präparationsmethoden:

- PHOTOEMISSIONSELEKTRONENMIKROSKOP (PEEM) - Spektromikroskopie: topographische (max. 25 nm lateraler Auflösung mit der Hg-Lampe $h\nu=4.9$ eV), chemische (elementsensitiv mit ca. 100 nm lateraler Auflösung mit Synchrotronlicht) und magnetische Kontrastaufnahmen.
- NAHKANTENABSORPTIONSSPEKTROSKOPIE (NEXAFS): Untersuchung der elektronischen Struktur, insbesondere der unbesetzten Zustandsdichte von Festkörpern. Ein Fluoreszenzdetektor bietet dabei aufgrund der höheren Reichweite der Fluoreszenzphotonen im Vergleich zu der viel geringeren freien Weglänge der Elektronen eine Messart die „volumenempfindlich“ ist. Eine detaillierte Beschreibung der verschiedenen Methoden zur Messung der Absorption folgt im Abschnitt 3.1.4.
- PHOTOEMISSIONSSPEKTROSKOPIE (PES): Für Untersuchungen der elektronischen Struktur, insbesondere der besetzten Zustandsdichte und der Valenzband-

struktur von Festkörpern.

- WEICHRÖNTGENZIRKULARDICHROISMUS (SXMCD)²: Elementsensitive und orientierungsabhängige Messung der magnetischen Eigenschaften von Festkörpern. Erlaubt elementspezifisch die Bestimmung der Werte des Spin- und Orbitalmoments.
- PROBENPRÄPARATIONEN: Laserablations-Anlage (PLD³): Aufgrund der hohen Oberflächenempfindlichkeit der Messmethoden wurde eine *in-situ*-Präparation der Schichten angestrebt. Diesbezüglich wurde bei WERA eine PLD-Anlage mit einem *in-situ*-Proben-transport zur PES-/NEXAFS- sowie zur PEEM-Kammer aufgebaut. Des Weiteren befinden sich an der WERA-Beamline eine Präparationskammer für die Herstellung organischer Schichten, und eine weitere Präparationskammer, in die neben den vorhandenen Oberflächen-Behandlungsmethoden⁴ auch weitere Sputter- oder MBE⁵-Zellen eingebaut werden können.

Alle an der WERA-Beamline verfügbaren Methoden wurden bei der Untersuchung der Filme eingesetzt. Im Rahmen dieser Arbeit werden die wichtigsten Ergebnisse vorgestellt.

3.1.4 Detektionsmethoden der Röntgenabsorption

Die Messung der Absorptionsspektren kann auf verschiedene Weise erfolgen. Im Folgenden werden die drei in dieser Arbeit verwendeten Methoden beschrieben, und ihre Vor- und Nachteile im Einzelnen erläutert.

Messung der Transmission

Bei dieser Messart handelt es sich um eine direkte Methode, da bei bekannter Probendicke d im Prinzip der Absorptionskoeffizient bei der Energie der eingestrahlten Photonen direkt gemessen wird. Die Schwächung durch die Absorption des einfallenden Strahls mit der Intensität I_0 beim Durchgang durch die Probe wird durch das Lambert-Beersche Gesetz beschrieben $I(E) = I_0 \cdot \exp[-\mu_t(E) \cdot d]$, wobei $I(E)$ die Intensität des

²Beigestellte Apparatur des MPI für Metallforschung Stuttgart.

³*Pulsed Laser Deposition.*

⁴Einkristall Spalter (*cleaver*), Feile für polykristalline Proben, Sputterkanone.

⁵*Molecular beam epitaxy.*

Strahls nach der Probe angibt. Nach Umstellung der Gleichung erhält man für den Absorptionskoeffizienten:

$$\mu_t(E) = \frac{1}{d} \cdot \ln \left(\frac{I_0}{I(E)} \right). \quad (3.9)$$

Die Messung der Intensitäten vor und nach der Probe kann entweder durch die Verwendung von teildurchlässigen Goldnetzchen oder mit Ionisationskammern erfolgen. Für eine gute Auswertbarkeit des Signals sollte die Probendicke im Bereich der Absorptionslänge liegen ($\mu_T \cdot d \lesssim 1$). Theoretisch stellt diese Bedingung kein Problem dar, da Filme mit einer Dicke von der Größenordnung der Absorptionslänge, die im Fall von Weichröntgenstrahlung ca. 100 nm beträgt, hergestellt werden können. Praktisch müssten diese Filme allerdings für eine Transmissionsmessung vom Substrat getrennt werden, da sonst die gesamte Intensität darin absorbiert werden würde. Bei der Messung polykristalliner Materialien und unter Verwendung von Hartröntgenstrahlen, deren Absorptionslänge wegen der in diesem Bereich kleineren Absorptionskoeffizienten viel größer ist, können brauchbare Proben viel leichter hergestellt werden, da man die gewünschte Substanz mit einem für die Strahlung durchsichtigen Zusatz verdünnt (z. B. Cellulose) in relativ dünnen Pellets ($d \approx 500 \mu\text{m}$) pressen kann.

Messung des Probenstroms (TEY)

Die Messung des Probenstroms ist eine indirekte Methode. Die bei der Absorption entstandenen Löcher in den Rumpfniveaus können strahlungslos unter Aussendung von Augerelektronen rekombinieren. Diese Elektronen werden beim Durchgang durch die Probe meistens mehrfach gestreut und verursachen eine Elektronenlawine, die ein messbares Signal erzeugt. Das Signal kann durch zwei Methoden bestimmt werden. Es kann entweder durch aus der Probenoberfläche austretende Elektronen mittels eines Sekundärelektronenvervielfachers (*Channeltron*) nachgewiesen werden, oder durch Messung des Nachladestroms. Die Ausbeute an Augerelektronen ist gemäß Augereffizienz proportional zum Absorptionskoeffizienten [42]. Näherungsweise gilt dies auch für den Nachladestrom [43]. Wegen der geringen mittleren freien Weglänge der Elektronen, welche im Energiebereich der Weichröntgenstrahlung wenige Nanometer beträgt, ist diese Methode oberflächenempfindlich, weshalb eine *in-situ*-Präparation erforderlich ist. Die Messung des TEY mit der Nachladestrom Methode erfordert im Falle isolierender Schichten, dass diese auf leitfähigen Substraten hergestellt werden oder, wenn dies nicht möglich ist, dass eine nachträgliche Kontaktierung der Oberfläche erfolgt. In der Praxis wird dazu z. B. Leitsilber oder graphithaltiges *Aquadac* verwendet. Bei zu

dicken, isolierenden Filmen kann es lokal auf der Oberfläche durch Aufladungseffekte zu Potenzialdifferenzen kommen, was zu unerwünschten Artefakten in den Spektren führen kann, wie etwa einer energieabhängigen Drift der Intensität von Teilen oder des gesamten Messsignals. Dadurch wird eine quantitative Auswertung unmöglich gemacht. In Ausnahmefällen können leitfähige, wenige Monolagen dünne Deckschichten verwendet werden, die diese Aufladungseffekte verhindern oder zumindest verringern sollen. Die austretenden Elektronen werden allerdings dadurch zusätzlich gestreut, was zu einer Verringerung des Messsignals führt, weshalb diese Methode nur in wenigen Fällen angewendet wird.

Fluoreszenzmessung (FY)

Bei der letzten hier beschriebenen Messmethode des Absorptionskoeffizienten handelt es sich erneut um eine indirekte Methode. Das bei der Absorption eines Röntgenquants entstandene Rumpfloch kann auf zwei Arten zerfallen: strahlungslos, wie im letzten Abschnitt beschrieben, durch Rekombination eines Elektrons aus dem Valenzband unter Aussendung eines Augerelektrons, oder auch strahlend, durch Emission eines Fluoreszenzphotons. Ähnlich wie bei den Augerelektronen ist hier die Zahl der Fluoreszenzphotonen gemäß der Fluoreszenzeffizienz [42] wieder proportional zum Absorptionskoeffizienten. Ein klarer Vorteil dieser Methode gegenüber den bereits beschriebenen Methoden ist die viel höhere Informationstiefe: sie beträgt im Weichröntgenbereich zwischen 50 nm und 150 nm. Aufgrund dieser Tatsache ist diese Methode besonders für die Messung von Volumenproben geeignet. Schichten mit einer Dicke größer als ca. 20 nm bis 40 nm können damit auch sehr gut gemessen werden. Je dünner aber die Schicht, desto schwerer wird die Trennung von Schicht- und Substratsignal, wenn die verwendeten Substrate ebenfalls ein Element enthalten, dessen Kanten gemessen werden sollen. Bis zu der obengenannten Schichtdicke besteht das Signal überwiegend aus Anteilen der Substratelemente und eine Trennung und Korrektur im Sinne des Abschnitts 3.1.5 wird dadurch unmöglich.

Zur Detektion der Fluoreszenzphotonen können Halbleiterdetektoren mit Dioden aus hochreinem Germanium (HPGe⁶) oder aus Silizium mit Lithium-Implantationen (Si(Li)) verwendet werden. Durch Anlegen einer Gegenspannung wird die Ladungsträger-Verarmungszone der Dioden verbreitert. Auf der Oberfläche der Dioden ist eine Elektrode aufgedampft. Bei Detektoren, die für den Einsatz im Weichröntgenbereich gebraucht werden, muss diese hinreichend dünn sein, damit die Photonen darin nicht absorbiert

⁶High purity Ge.

werden, aber gleichzeitig ausreichend dick sein, um einen geringen Widerstand zu haben und damit rauscharm zu sein. Unter der Elektrode befindet sich eine Diffusionsbarriere zum Schutz der Verarmungszone. Im Betrieb wird die Stabilität der Verarmungszone durch das Anlegen einer Spannung von mehreren hundert Volt erreicht. Wenn ein Photon in der Verarmungszone absorbiert wird, entsteht ein Elektron-Loch-Paar, das durch die angelegte Spannung getrennt wird. Auf dem Weg zu den Elektroden entstehen durch inelastische Stöße weitere Elektron-Loch-Paare. Die Gesamtzahl der erzeugten Paare ist proportional zur Energie des einfallenden Photons. So entstehen von der Energie des Photons abhängige Ladungspulse (ca. 100 bis 350 Elektronen im Weichröntgenbereich), die von der Elektronik des Detektors in Spannungspulse umgewandelt werden. Durch Pulshöhenanalyse ist ein selektiver Nachweis der Photonen möglich, was zu einem weit geringeren Untergrund führt. In modernen Detektorsystemen werden die Pulshöhen digital analysiert und verarbeitet. Eine ausführlichere Beschreibung der Analogelektronik und der Funktionsweise des bei WERA eingesetzten Detektors kann bei Gerhold [35] gefunden werden.

3.1.5 Experimentelle Details

In diesem Abschnitt werden die Prozeduren beschrieben, die bei der Bearbeitung der Spektren angewandt werden. Zuerst werden Vorgehensweisen beschrieben, die alle Messungen betreffen, danach werden die methodenspezifischen Schritte angegeben. Im letzten Unterabschnitt werden statistische Größen definiert, die zur Beurteilung der Güte von Datenfits benötigt werden.

Durch die Simultanmessung von Referenzsubstanzen, deren Peakpositionen aus EELS⁷ Messungen bekannt sind, kann die Energieskala eines gemessenen Spektrums mit einer Reproduzierbarkeit von ca. 10 meV und einer absoluten Genauigkeit von ca. 100 meV kalibriert werden. Die Präzision ist wichtig, weil in der Regel mehrere Spektren gemittelt werden, um bessere Statistik zu erhalten, und insbesondere bei SXMCD-Messungen, da dort Differenzen von Spektren ausgewertet werden, die manchmal nur wenige Prozent des eigentlichen Messsignals ausmachen. Die EELS-Messungen eignen sich als Referenz, da sie direkt die tatsächliche Energie des Übergangs auf eine reine Spannungsmessung

⁷ *Electron energy loss spectroscopy*–Elektronenenergieverlustspektroskopie.

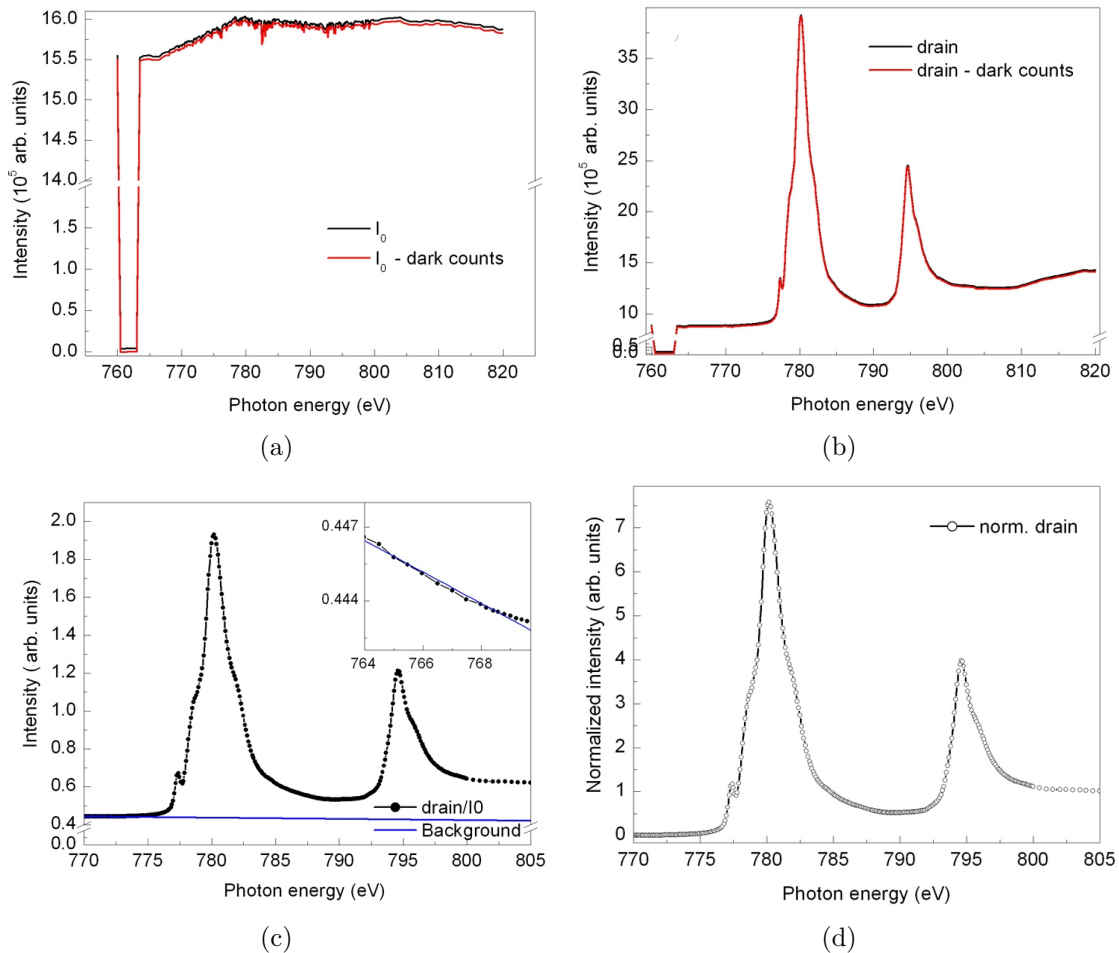


Abbildung 3.2: Normierungsbeispiel einer Co-L_{2,3}-Kante: (a) Die Rohdaten (schwarz) und die Dunkelstrom-korrigierten Daten (rot) für I_0 . (b) Das gleiche für die Filmdaten. (c) Das I_0 normierte Signal (Punkte) und Verlauf des Untergrunds (blau). Der Vorkantenbereich ist vergrößert im Einsatz zu sehen. (d) Das Untergrund-korrigierte und normierte Spektrum.

zurückführen. In der Praxis werden die Referenzsignale gleichzeitig, wenn sich eine Absorptionskante in dem gleichen Energiebereich befindet, oder direkt im Anschluss an die eigentliche Messung erfasst. Dazu werden dünne Referenzproben seitlich in den Strahl justiert, so dass diese weniger als 5 % Intensität des Strahls abschneiden. Dadurch kann durch Messung des Nachladestroms die Absorption der Referenzsubstanzen bestimmt werden. Nach Ermittlung der Peakposition und Vergleich mit den Literaturdaten kann die Korrektur der Energieposition durchgeführt werden.

Die Messung der Intensität I_0 des einfallenden Strahls erfolgt durch den Einsatz eines Goldnetzes mit ca. 80 % Transmission. Beim Hindurchtreten der Strahlung wird diese teilweise absorbiert und man misst den Nachladestrom (TEY), der proportional zu I_0

ist.

Die Ermittlung der Dunkelzählrate, die durch elektronisches Rauschen der Messapparatur verursacht wird, erfolgt durch Schließen eines sich strahlaufwärts befindlichen Ventils für einige Sekunden, und wird sowohl für den eigentlichen Detektionskanal als auch für den I_0 -Kanal durchgeführt. Nach Abzug der Dunkelzählraten aller Kanäle werden die Messsignale mit dem I_0 -Signal normiert. Dadurch können die meisten Artefakte, die auf die Quelle⁸ oder das Strahlrohr⁹ zurückzuführen sind, korrigiert werden.

Eine Ausnahme von dieser Vorgehensweise stellt die Messung der Fluoreszenz dar, deren „Rohspektren“ vor diesem Schritt noch einer Detektortotzeitkorrektur unterzogen werden. Wenn ein Photon detektiert wird, verursacht es eine Lawine an Elektron-Loch-Paaren, die zu einem Spannungspuls umgewandelt werden (s. Abschnitt 3.1.4). Während die Elektronik diesen Spannungspuls verarbeitet, ist dieser Detektionskanal blind für weitere Photonen. Dieser Effekt kann zu einer zählratenabhängigen Verringerung des Messsignals um bis zu 50% führen. Für die Korrektur wird die Aktivzeit des Detektors pro Punkt gemessen und mit einer Referenzzeit ins Verhältnis gesetzt. Treffen die Photonen mit $\Delta t \leq 300$ ns hintereinander am Detektor ein, so entsteht ein so genannter *Pileup*: da die Höhe der registrierten Spannungsstufe ein Maß für die Energie des Photons ist, werden zwei zu kurz hintereinander ankommende Photonen mit den Energien E_{ph1} und E_{ph2} als ein Photon mit der Energie $E = E_{ph1} + E_{ph2}$ registriert. Dieser Effekt kann derzeit nicht korrigiert werden, der dadurch verursachte Fehler beträgt bei den verwendeten Zählraten jedoch nur wenige Prozent.

Die Absorptionskanten sitzen auf einem Untergrund, der durch alle vorangehenden Absorptionskanten der Elemente, aus dem das untersuchte Material besteht, verursacht wird. Wenn diese Kanten mehr als 50 eV von der untersuchten Kante entfernt sind¹⁰, ist der von ihnen stammende Untergrund weitgehend strukturlos. Abbildung 3.2c illustriert die Vorgehensweise bei der Korrektur: im Vorkantenbereich wird ein linearen Fit durchgeführt, und anschließend wird die Gerade vom Spektrum abgezogen. Nun können die Spektren normiert werden. In dieser Arbeit wurden die TM-Spektren auf eins (Abbildung 3.2d), die Sauerstoffkanten auf den Wert des Sauerstoffabsorptionskoeffizienten normiert (dazu mehr im nächsten Unterabschnitt). Im erstgenannten Fall

⁸Intensitätsschwankungen bedingt durch Änderungen des Elektronenstrahldurchmessers oder dessen Umlaufbahn, oder durch die zeitliche Abnahme des Ringstroms zwischen zwei Injektionen etc.

⁹Dazu zählen Schwankungen der Intensität, die verursacht werden durch die Monochromatoreffizienz, Absorptionslinien von Elementen auf den Reflektoren (C, Ni, Cr), oder durch Erschütterungen optischer Elemente, die sich vor dem I_0 -Monitor befinden.

¹⁰Gilt im Weichröntgenbereich.

wird die Intensität in willkürlichen Einheiten (*arbitrary units*–arb. units) angegeben, im zweiten Fall kann der Absorptionsquerschnitt $\sigma_{absolut}$ in Megabarn angegeben werden. Zwischen dem in der Literatur (z. B. Ref. [44]) angegebenen Absorptionskoeffizient μ , der in der Einheit cm^{-1} angegeben wird, und dem Absorptionsquerschnitt σ besteht die Beziehung $\sigma = M \cdot \mu / N_A \cdot \rho$. M ist die Atommasse, N_A die Avogadro-Konstante und ρ die Dichte des untersuchten Stoffes. $\mu_m = \mu / \rho$ ist der Massenabsorptionskoeffizient¹¹.

3.1.6 Selbstabsorptionskorrekturen der FY-Spektren

Selbstabsorptionseffekte wurden zum ersten Mal 1977 von Jaklevic et al. [45] in einer FY-EXAFS-Studie an verdünnten Proben und dünnen Filmen erwähnt. De Groot et al. [46] differenzierten zwischen Selbstabsorptions- und Sättigungseffekten. Ersterer tritt auf, wenn die Fluoreszenzphotonen beim Durchgang durch den Festkörper reabsorbiert werden, der zweite Effekt wird beobachtet, wenn der gemessene Absorptionskoeffizient μ_{ad} größer ist als das Untergrundsignal μ_{bac} . Zum Untergrund werden alle Absorptionskanten ausschließlich der gemessenen gezählt. Methoden zur Korrektur von Selbstabsorptionseffekten wurden von Tröger et al. [47] und Eisebitt et al. [48] entwickelt. Die

Anpassung der Methode von Tröger et al. für die Korrektur von NEXAFS-Spektren wurde zuerst von Merz [49] publiziert und später von Gerhold [35] für den Fall dünner Filme und dicht benachbarter Absorptionskanten erweitert.

Im folgenden werden die Grundzüge der Korrekturmethode nach Tröger und Merz skizziert. Ein Röntgenstrahl der Energie E fällt unter dem Winkel ϕ auf die Probenoberfläche (siehe Abbildung 3.3). Der Photonenstrahl wird auf seinem Weg durch das Material nach dem Lambert-Beerschen Gesetz abgeschwächt. In der Tiefe x geschehe ein Absorptionsprozess an der Atomsorte der untersuchten Kante. Dann ist die Laufstrecke des Strahls $d = x / \sin\phi$. Für den Gesamtabsorptionskoeffizient μ_t gilt $\mu_t(E) = \mu_{ad}(E) +$

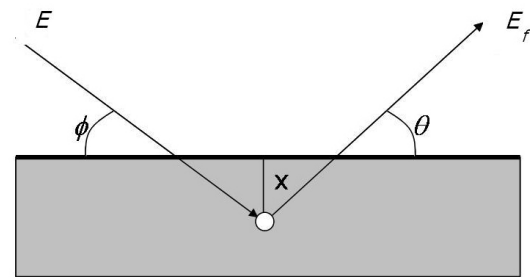


Abbildung 3.3: Die Geometrie eines Fluoreszenzexperiments. Photonen mit der Energie E fallen unter dem Winkel ϕ auf die Probenoberfläche und werden in der Tiefe x absorbiert. Fluoreszenzphotonen der Energie E_f werden isotrop emittiert. Eingezeichnet ist die Richtung des Detektors, der unter dem Winkel θ zur Probenoberfläche aufgestellt ist.

¹¹ $[\mu_m] = \text{cm}^2/\text{g}$

$\mu_{bac}(E)$.

Beim Absorptionsprozess wird ein Elektron aus einem Rumpfniveau des Aufatoms in einem freien Zustand nahe der Fermienergie angehoben. Das entstandene Rumpfloch wird mit einem Valenzelektron aufgefüllt, und die Wahrscheinlichkeit, dass dies unter Aussendung eines Fluoreszenzphotons der Energie E_f geschieht, hängt von der Fluoreszenzeffizienz ϵ_{ad} ab. Die Fluoreszenzphotonen werden isotrop emittiert. Es werden nur diejenigen detektiert, welche die Probe unter dem Winkel θ verlassen (Abbildung 3.3). Diese Fluoreszenzphotonen haben in der Probe die Strecke $d' = x/\sin\theta$ zurückgelegt und können nach dem Lambert-Beerschen Gesetz wieder absorbiert werden, wobei der zugehörige totale Absorptionskoeffizient $\mu_t(E_f)$ bei der Fluoreszenzenergie wirksam ist. Integration über alle elementaren Absorptionsprozesse ergibt die beobachtete Intensität der Fluoreszenzstrahlung:

$$I(E) \propto I_0(E) \cdot \mu_{ad} \cdot \epsilon_{ad} \cdot \frac{1}{\sin\phi} \cdot \int_0^d \exp\left[-\left(\frac{\mu_t(E)}{\sin\phi} + \frac{\mu_t(E_f)}{\sin\theta}\right) \cdot x\right] dx. \quad (3.10)$$

Zu der in Gleichung 3.10 definierten Intensität kommt noch die Intensität des Untergrunds I_{bac} dazu. Die effektive Absorptionslänge im Material λ ist gegeben durch

$$\lambda(E) = \left(\frac{\mu_t(E)}{\sin\phi} + \frac{\mu_t(E_f)}{\sin\theta}\right)^{-1}. \quad (3.11)$$

Für Volumenproben ist die Dicke d viel größer als die Informationstiefe x . In diesem Fall kann $d = \infty$ angenommen werden, und aus der Gleichung 3.10 wird

$$\hat{I}(E) \equiv \frac{I(E) - I_{bac}(E)}{I_0(E)} = K \frac{\mu_{ad}(E)}{\mu_t(E) + \mu_t(E_f) \frac{\sin\phi}{\sin\theta}}, \quad (3.12)$$

wobei alle Konstanten in K zusammengefasst werden. $\hat{I}(E)$ ist die normierte Intensität. Die eigentlich gewünschte Information ist jedoch der Absorptionskoeffizient des Aufatoms $\mu_{ad}(E)$. Verschiedene Szenarien können auftreten:

1. $\mu_{bac} \gg \mu_{ad}$ und $\sin\phi/\sin\theta \approx 1$. In diesem Fall ist der Nenner in 3.12 von μ_{bac} dominiert und in guter Näherung von μ_{ad} unabhängig. Damit ist die normierte Intensität proportional zum Absorptionskoeffizienten des Aufatoms.
2. $\mu_{bac} \ll \mu_{ad}$ und $\sin\phi/\sin\theta \approx 1$. Hier sind Zähler und Nenner im gleichen Maße von μ_{ad} abhängig, und damit ist $\hat{I}(E)$ nahezu konstant. Man spricht von einem starken Sättigungseffekt, den man nicht korrigieren kann.

3. $\mu_{bac} \approx \mu_{ad}$. Durch geschickte Wahl der Messgeometrie ($\phi = 90^\circ$ und $\theta \rightarrow 0^\circ$) können die Selbstabsorptionseffekte vergrößert werden, so dass Sättigung verhindert wird.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass Sättigungseffekte dann auftreten, wenn die Selbstabsorption schwach ist. Solange die Sättigungseffekte nicht überwiegen, können die Spektren korrigiert werden. Dazu muss Gleichung 3.12 nach μ_{ad} aufgelöst werden

$$\mu_{ad}(E) = \frac{\mu_{bac}(E) + \mu_t(E_f) \frac{\sin\phi}{\sin\theta}}{K \cdot \hat{I}(E)^{-1} - 1}. \quad (3.13)$$

Die gemessene Fluoreszenzintensität $I(E)$ und die Intensität des einfallenden Strahls $I_0(E)$ sind bekannt, ebenso wie die von der Geometrie des Messaufbaus abhängigen Winkel ϕ und θ . Für $\mu_t(E_f)$ und $\mu_{bac}(E)$ werden Tabellenwerte atomarer Absorptionskoeffizienten [44] verwendet. Die Proportionalitätskonstante K wird durch Normierung des Kantensprungs ebenfalls auf Tabellenwerte bei einer Referenzenergie E_{ref} erzielt:

$$K = \hat{I}(E_{ref}) \frac{\mu_t(E_{ref}) + \mu_t(E_f) \frac{\sin\phi}{\sin\theta}}{\mu_{ad}(E_{ref})}. \quad (3.14)$$

E_{ref} muss hinreichend weit oberhalb der Kantenenergie liegen, damit die Absorption atomar und strukturlos ist. Durch Einsetzen von 3.14 in 3.13 erhält man den korrigierten Absorptionskoeffizienten. Die Selbstabsorptionskorrektur dünner Filme erfolgt nach der von Gerhold [35] entwickelten iterativen Methode.

Ein letzte Ausnahmesituation soll hier noch diskutiert werden. Dabei handelt es sich um den Fall sehr dünner Schichten. Ausintegrieren von 3.10 ergibt

$$\frac{I(E)}{I_0} \propto \mu_{ad}(E) \cdot \lambda(E) \cdot [1 - \exp(-d/\lambda(E))]. \quad (3.15)$$

In dicken Proben ($d \gg \lambda$) verschwindet der Exponentialterm, und die durch $\mu_t(E)$ verursachten Oszillationen in $\lambda(E)$ löschen zum Teil die Oszillationen in $\mu_{ad}(E)$ aus. In einem solchen Fall ist eine Selbstabsorptions- und Sättigungskorrektur eine gute Lösung. Bei den an der Co-K-Kanten gemessenen Proben gilt jedoch $d \ll \lambda$, und die Gleichung 3.15 kann auf $I(E)/I_0 \propto \mu_{ad}(E) \cdot [1 - d/2\lambda(E) + \dots]$ reduziert werden. In erster Näherung ist das gemessene Fluoreszenzsignal bereits der gewünschte Absorptionsquerschnitt. Die relativen Amplitudenschwankungen, die aufgrund des Terms nächster Ordnung entstehen, bleiben dabei unter 1 % und können deshalb vernachlässigt werden.

3.2 Magnetischer Zirkulardichroismus

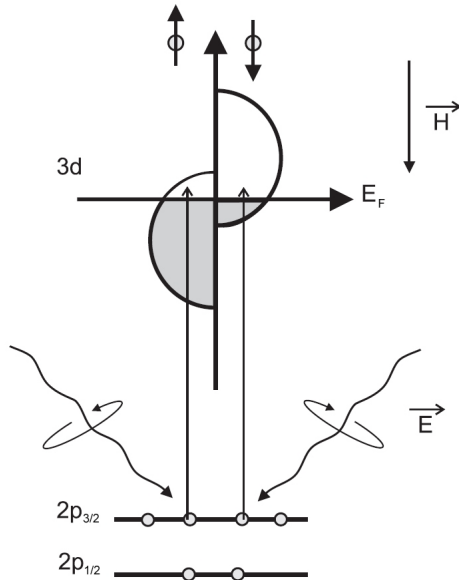


Abbildung 3.4: Prinzip des magnetischen Zirkulardichroismus. Die Absorptionswahrscheinlichkeiten für rechts bzw. links zirkular polarisiertes Licht ist unterschiedlich in den $2p$ -Niveaus. Somit fungieren diese als Quelle für spinpolarisierte Elektronen. Die freien Zustände im d -Band agieren als Detektor für die polarisierten Elektronen (nach Ref. [50]).

fallenden Licht geändert wird. Diese Eigenschaft ist auf die unterschiedliche optische Reaktion des Materials abhängig von der Orientierung der Lichtpolarisation zu den Symmetrieachsen des Materials zurückzuführen. In Analogie zum Dichroismus im sichtbaren Bereich wurde die Methode des magnetischen Dichroismus im Röntgenbereich entwickelt. In der Praxis wird zwischen Zirkular- und Lineardichroismus unterschieden, je nach Verwendung von zirkular- bzw. linearpolarisiertem Licht. Magnetischer Lineardichroismus im Röntgenbereich (XMLD - *x-ray magnetic linear dichroism*) wird vor allem zur Untersuchung antiferromagnetischer Materialien verwendet und kam im Rahmen dieser Arbeit nicht zum Einsatz.

Ein intuitives Verständnis dieser Methode kann mit Hilfe eines Zwei-Stufen-Modells

Eine spezielle Anwendung der Absorptionsspektroskopie, welche die Abhängigkeit der Absorptionskoeffizienten von der Orientierung der Lichtpolarisation bezüglich der Magnetisierungsrichtung eines Materials ausnutzt, wird in diesem Abschnitt eingeführt. Die Methode des magnetischen Zirkulardichroismus im weichen Röntgenbereich (SXMCD - *soft x-ray magnetic circular dichroism*) wurde zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der dünnen Kobaltatfilme verwendet, die sowohl im dotierten als auch im undotierten Fall ferromagnetisches Verhalten zeigen (siehe Kapitel 1).

Dichroismus bezeichnet in der Optik die Eigenschaft mancher Objekte, ihre Farbe zu ändern, wenn ihre Ausrichtung im Vergleich zum ein-

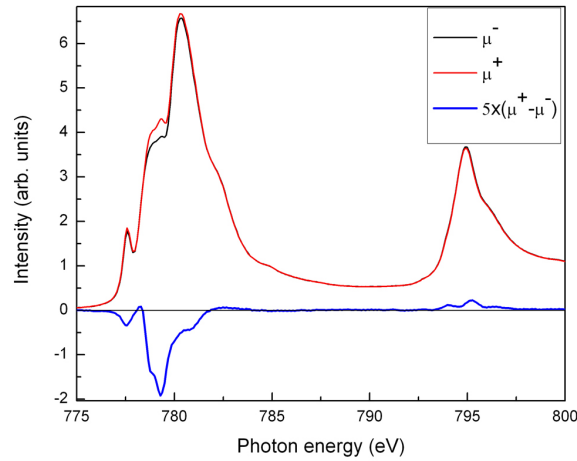


Abbildung 3.5: Die XAS-Komponenten μ^- und μ^+ und ihre Differenz gemessen an einer $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{CoO}_3$ -Schicht. Man beachte die Skalierung des SXMCD-Signals um einen Faktor 5 gegenüber den XAS-Signalen.

erreicht werden [51]. Man betrachtet Übergänge von $2p_{1/2}$ und $2p_{3/2}$ nach $3d$ eines Übergangsmetalls (s. Abbildung 3.4 und Abschnitt 2.2.4). Im ersten Schritt fungieren die $2p$ -Niveaus wegen der Drehimpulserhaltung als Quelle für polarisierte Elektronen: ein Teil des Photonendrehimpulses kann via Spin-Bahn-Kopplung an den Spin der Elektronen abgegeben werden, und die angeregten Elektronen sind zu einem gewissen Grad spinpolarisiert. Die Anregungswahrscheinlichkeiten für rechts bzw. links zirkularpolarisiertes Licht (im Folgenden RZP- bzw. LZP-Licht abgekürzt) unterscheiden sich für die Übergänge, die von $2p_{1/2}$ und $2p_{3/2}$ ausgehen. So werden durch LZP- (RZP-)Licht an der L_3 -Kante (Übergänge von $2p_{3/2}$ nach $3d$) 62.5% (37.5%) *spin-up*- und 37.5% (62.5%) *spin-down*-Elektronen angeregt. An der L_2 -Kante sind es bei den entsprechenden Lichtpolarisationen 25% (75%) *spin-up*- und 75% (25%) *spin-down*-Elektronen [50].

Im zweiten Schritt agieren die freien Zustände im d -Band als Detektor für die polarisierten Elektronen. In einem nicht magnetischen Material ist die Absorption für LZP- und RZP-Licht gleich. Sobald ein Ungleichgewicht in der Anzahl der verfügbaren Plätze in den *spin-up*- und *spin-down*-Zuständen entsteht (durch ein angelegtes äußeres Magnetfeld oder infolge spontaner Magnetisierung), wird die Absorption der zwei Polarisationen unterschiedlich. Die Differenz der Absorptionssignale ist das dichroische Signal und ist an den L_2 - und L_3 -Kanten entgegengesetzt gerichtet. Die mit μ^- und μ^+ bezeichneten unterschiedlichen Beiträge und ihr Differenzsignal sind als Beispiel an einer mit 40 % Ce-dotierten Kobaltat-Schicht in Abbildung 3.5 dargestellt.

3.2.1 Summenregeln

Die integrierten Intensitäten der Absorptions- und XMCD-Spektren können verwendet werden, um quantitative Informationen über die magnetischen Momente des untersuchten Materials zu gewinnen. Da Röntgenabsorptionsspektren zugrunde liegen, erlaubt die Methode eine element- und symmetriesensitive Bestimmung der Momente, wobei Spin- und Bahnmoment aus den Daten extrahiert werden können (bzw. nur Bahnmoment im Fall der $O1s$ -Kante). Wenn z. B. an der $L_{2,3}$ -Kante eines TM gemessen wird, erhält man die lokalen $3d$ -Momente. Anfang der neunziger Jahre des vergangenen Jahrhunderts wurden dazu Summenregeln entwickelt, welche die erwähnten Intensitäten direkt mit den Grundzustandserwartungswerten für das Bahn- $\langle L_z \rangle$ und Spinmoment¹² $\langle S_z \rangle$ verknüpfen [52, 53] und die experimentell von Chen et al. [54] für TM-Ionen überprüft wurden:

$$\langle L_z \rangle = \frac{2(A+B)(10-n_{3d})}{\int_{L_3+L_2} (\mu^+ + \mu^- + \mu^0)} \quad (3.16)$$

$$\langle S_z \rangle = \frac{3(A-2B)(10-n_{3d})}{2 \int_{L_3+L_2} (\mu^+ + \mu^- + \mu^0)} - 3.5 \langle T_z \rangle. \quad (3.17)$$

Dabei sind A und B die in Abbildung 3.6 definierten Flächen. Dabei muss das Vorzeichen der Fläche berücksichtigt werden. μ_0 ist der Durchschnittswert von μ^+ und μ^- , und n_{3d} ist die Besetzungszahl des $3d$ -Niveaus. $\langle T_z \rangle$ ist der Erwartungswert des magnetischen Dipoloperators $T = \sum_i (s_i - 3r_i(r_i \cdot s_i)/r_i^2)$. Dieser Term resultiert aus einer Anisotropie im Spinmoment und wird durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung induziert. Im Fall der $3d$ -TM-Ionen ist die Spin-Bahn-Wechselwirkung gering, so dass der letzte Term vernachlässigt werden kann [50].

¹²Der Index z bedeutet, dass die auf die Polarisation projizierten Komponenten der Momente berechnet werden.

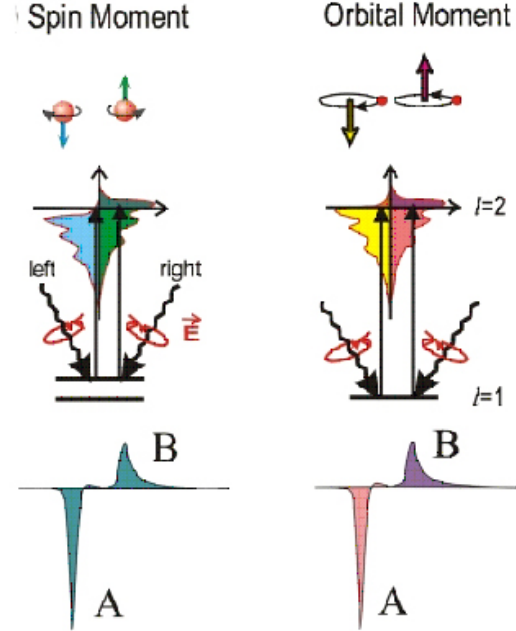


Abbildung 3.6: Zur Definition der Summenregeln für XMCD (nach Ref. [18]).

3.3 Proben: Herstellung und Charakterisierung

Probenpräparation

Für die spektroskopischen Untersuchungen der elektronischen Struktur wurden epitaktische Schichten der Form $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$, mit $\text{A} = \text{Ce}$ und Te , und mit Konzentrationen im Bereich $0 \leq x \leq 0.4$ mittels PLD hergestellt. Epitaktisches Wachstum bedeutet einkristallines Wachstum einer Schicht eines bestimmten Materials auf einem einkristallinen Substrat des gleichen Materials (Homoepitaxie) oder eines verschiedenen Materials mit ähnlicher Kristallstruktur (Heteroepitaxie). Die PLD-Methode eignet sich insbesondere zur Herstellung von TMO-Schichten, da diese Materialien in der Regel eine starke Absorption in UV-Bereich aufweisen (also im Energiebereich des verwendeten Excimer-Lasers). Bei diesem Prozess werden Parameter wie Substrattemperatur, Sauerstoffpartialdruck und Laserenergie zur Optimierung der Schichtqualität variiert werden. Des Weiteren kann durch die Auswahl verschiedener, geeigneter Substratmaterialien mit unterschiedlicher Gitterfehlpassung bezüglich des Filmmaterials die epitaktische Verspannung der Schicht beeinflusst werden. Unter Spannung stehende oxidische Schichten haben oft abweichende physikalische Eigenschaften im Vergleich zu den Bulk-Eigenschaften des gleichen unverspannten Materials. So wird z. B. das undotierte LaCoO_3 unter Verspannung ferromagnetisch mit einem T_C von ca. 85 K – im Gegensatz zum unverspannten Material, z. B. in Form eines polykristallinen Films [55], welches im gesamten Temperaturbereich bis herab zu 5 K paramagnetisch bleibt.

Die Substrattemperatur T_S spielt bei der Herstellung der Filme eine sehr wichtige Rolle. Sie liefert die kinetische Energie für die Beweglichkeit der Teilchen auf der Oberfläche. Andererseits kann eine zu hohe Substrattemperatur zur selektiven Abdampfung deponierten Materials führen: da die unterschiedlichen Konstituenten unterschiedliche Dampfdrücke haben, werden sie unterschiedlich stark abgedampft, was eine nicht stöchiometrische Zusammensetzung der Schichten zur Folge haben kann. Die Temperatur sollte während des gesamten Beschichtungsvorgangs konstant gehalten werden ($\Delta T_{max} \leq 2^\circ \text{C}$). Es hat sich als sehr wichtig herausgestellt, zwischen dem Zeitpunkt, bei dem die angezeigte Temperatur den eingestellten Sollwert erreicht hat, und dem Beginn der eigentlichen Beschichtung, eine Zeitspanne von 15 bis 30 min zu warten. So kann gewährleistet werden, dass sich das Substrat stabil bei der Soll-Temperatur befindet.

Ein weiterer wichtiger Parameter beim Wachsen oxidischer Schichten ist der Sauer-

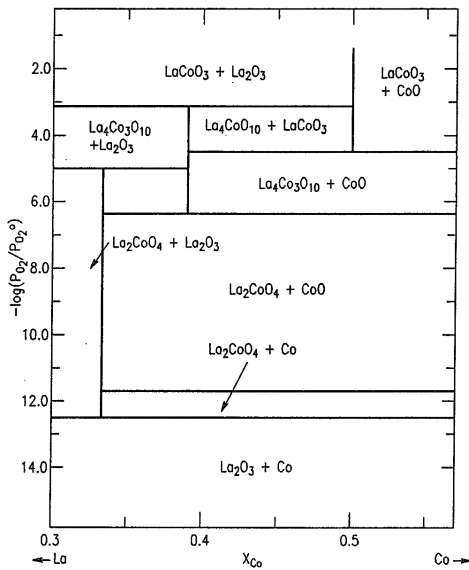


Abbildung 3.7: Ternäres Phasendiagramm La–Co–O bei $T=1100\text{ °C}$. Dargestellt sind die verschiedenen Phasen in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks p_{O_2} (negativer Logarithmus des Quotienten aus P_{O_2} und $P_{\text{O}_2^0}$, wobei letzteres der Sauerstoffdampfdruck in der Probe ist) und dem Verhältnis La/Co. Mit abnehmendem P_{O_2} bilden sich reduzierte Phasen der Form $\text{La}_{1+n}\text{Co}_n\text{O}_{3n+1}$ (aus Ref. [56].)

stoffpartialdruck P_{O_2} in der Depositionskammer, der letztlich für den Sauerstoffgehalt der Probe verantwortlich ist. Abbildung 3.7 zeigt ein ternäres Phasendiagramm für die Herstellung La–Co–O-haltiger Verbindungen unter thermischen Gleichgewicht bei 1100 °C . Mit abnehmendem P_{O_2} bilden sich immer stärker reduzierte Phasen von Schichtperowskiten der Form $\text{La}_{1+n}\text{Co}_n\text{O}_{3n+1}$ aus. Die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes von dünnen Schichten stellt eine nichttriviale Aufgabe dar, und für gewöhnlich muss die Bildung der Phase mit der gewünschten Zusammensetzung auf indirektem Weg festgestellt werden (s. Anhang B).

Als Ausgangsmaterialien für die PLD-Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten Proben, werden nach der Sol-Gel-Methode hergestellte polykristalline Pellets stöchiometrischer Zusammensetzung verwendet. Diese Pellets, auch *Targets* genannt, werden mit energiereichen Lichtpulsen beschossen. Durch Absorption des Lichtes (Pulsdauer ca. 30 ns) und der darauf folgenden Erhitzung kommt es zur Abdampfung von ionisiertem Material. Die Wärmeleitung ist ein sehr langsamer Prozess verglichen zur Pulsdauer, deshalb findet die Wärmeübertragung während eines Lichtpulses nur innerhalb einer sehr dünnen Schicht statt (ca. $3\ \mu\text{m}$ bei 30 ns Pulsdauer; je nach Dichte des Materials kann dieser Wert variieren) [57].

In Rahmen dieser Arbeit wurden Proben untersucht, die teils *ex-situ* in einer in Ref. 57 ausführlich beschriebenen Anlage, teils *in-situ* in einer neuen an der WERA Beamlinie angeschlossenen Anlage hergestellt worden. Letztere verfügt über eine Laser-Strahlungsheizung der Fa. SURFACE, mit der in sehr kurzer Zeit ($T < 60\text{ s}$) Temperatu-

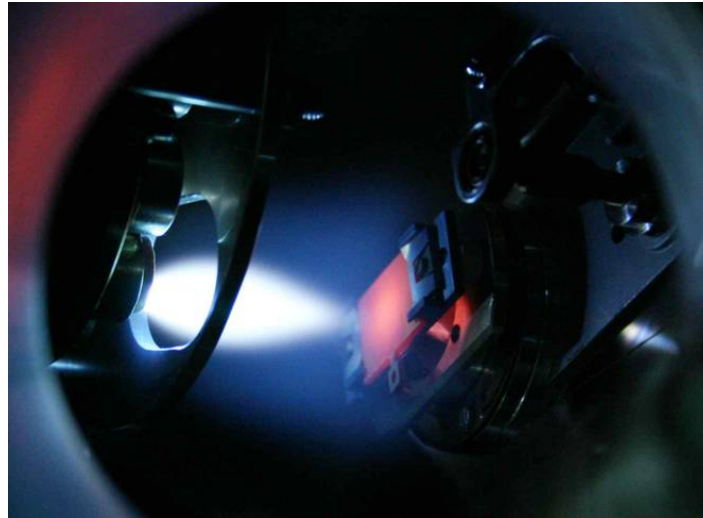


Abbildung 3.8: Blick in die PLD-Kammer für *in-situ*-Präparation. Man erkennt links das Targetkarussell, wobei ein Target sich vor der runden Blendenöffnung befindet. Das gerichtete Plasma, welches als heller Fleck zu erkennen ist und als *Plume* bezeichnet wird, entsteht beim Auftreffen eines Laserpulses auf dem Target. Rechts kann man den Probenmanipulator erkennen, auf dem sich gerade ein auf ca. 700 °C aufgeheizter Probenhalter befindet.

ren von bis 1100 °C erreicht werden können. Die Temperatur wird bei dieser Apparatur pyrometrisch an der Rückseite des Probenhalters gemessen.

Die Schichten wurden hinsichtlich struktureller Eigenschaften, wie Phasenreinheit und Mosaizität¹³, und magnetischer Eigenschaften, wie ferromagnetische Übergangstemperatur T_C und magnetisches Moment, optimiert. Die Phasenreinheit der Schichten wurde mittels Röntgendiffraktion überprüft. Die Schichten wurden auf $\langle 001 \rangle$ -orientierten Substraten aus $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.7}$ (im Folgenden LSAT genannt) oder aus Niobdotiertem SrTiO_3 (Nb:STO) hergestellt. Beide verwendete Substratsorten haben eine kubische Struktur, mit Gitterkonstanten von 3.87 Å (LSAT) und 3.905 Å (Nb:STO).

Charakterisierung mittels Röntgendiffraktion

Die Gitterparameter der Proben wurden mit Röntgendiffraktion untersucht. Verwendet wurde ein Zweikreisdiffraktometer in Bragg-Brentano-Geometrie. Üblicherweise wurde an den Filmen ein Winkelbereich 2Θ von ca. 6–115° aufgenommen, wobei Θ der Braggwinkel zwischen dem Röntgenstrahl und der Netzebene ist (Abbildung 3.9). Daraus können

¹³Verkippung der Netzebenen des Films gegenüber der Normalen der Substratoberfläche.

Aussagen über die Epitaxie, den Netzebenenabstand d_{hkl} der Ebenen, die senkrecht zum Beugungsvektor stehen, und über die Phasenreinheit getroffen werden.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben fällt die Richtung des Beugungsvektors mit der Normalenrichtung des Substrats zusammen. Bei den $\Theta - 2\Theta$ -Scans wird der Detektor mit der doppelten Schrittweite wie die Probe bewegt. Mit Hilfe der Bragg-Gleichung wird der Abstand d_{hkl} bestimmt. Für Systeme mit kubischer, orthorhombischer oder tetragonaler Einheitszelle besteht zwischen den Gitterparametern a , b , c und d_{hkl} die Beziehung $d_{hkl} = [(h/a)^2 + (k/b)^2 + (l/c)^2]^{-\frac{1}{2}}$.

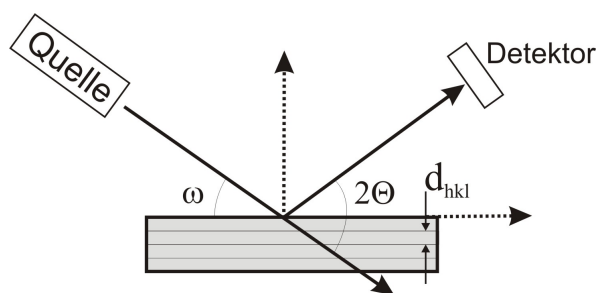


Abbildung 3.9: Die Beugungsgeometrie.

Im Spezialfall der in dieser Arbeit verwendeten Substrate mit $\langle 001 \rangle$ -Orientierung werden nur $00l$ -Reflexe gemessen mit $1 \leq l \leq 4$. Damit gilt $d_{00l} = c/l$, woraus sich der c -Gitterparameter bestimmen lässt. Ein Maß für die Güte der Epitaxie einer Probe ist die Mosaizität. Sie lässt sich mit einem ω -Scan bestimmen, bei dem der Detektor auf einem festen Winkel 2Θ eingestellt wird, während der Winkel ω zwischen Strahl und Probe verändert wird. Es wird eine sogenannte Rockingkurve gemessen, deren Halbwertsbreite (*full width at half maximum*-FWHM) ein Maß für die Mosaizität der Probe ist. Optimal synthetisierte Filme erreichen dabei Werte, die der Auflösung des Instruments entsprechen.

Die hier angewendete Methode eignet sich hauptsächlich zur Erkennung von Fremdphasen, die epitaktisch vorliegen. In so einem Fall können neben den vier Hauptreflexen des Films weitere Peaks registriert werden. Die Signatur amorpher Fremdphasen ist ein breiter Untergrundanstieg zwischen 10° und 20° .

Schichtdickenbestimmung

Zur Messung der Schichtdicken wurde ein naßchemisches Verfahren angewendet. Dabei wurden die Filme zur Hälfte mit einem säureresistenten Lack bedeckt. Anschliessend wurden die Proben für ca. 10 min in verdünnter Salzsäure eingelegt. Dadurch wird der nicht durch den Lack geschützte Film entfernt. Anschliessend kann der Lack mit einem Lösungsmittel (z. B. Azeton) entfernt werden. Die entstandene Filmstufe wurde mit einem Profilometer (Dektak 3) mit einer Auflösung von bis zu 10 nm an mehreren Stellen

gemessen. Ein Substrat, das gleich behandelt wurde, diente dabei zur Überprüfung der Säurebeständigkeit der Substratkristalle. Bei beiden verwendeten Substratsorten (LSAT und Nb:STO) konnte keine nachweisbare Stufe gemessen werden. Damit konnte sichergestellt werden, dass nur die Schichten durch den Ätzvorgang entfernt wurden, während die Substratkristalle nicht von der Säure angegriffen wurden. Somit konnten systematische Fehler bei der Bestimmung der Schichtdicken ausgeschlossen werden.

Bestimmung der magnetischen Eigenschaften

Die *field-cooled*-Magnetisierung der Proben - im weiteren Verlauf fc Magnetisierung genannt - wurde mit einem MPMS-SQUID¹⁴ Magnetometer der Firma Quantum Design bestimmt. Alle Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden in einem äußeren Magnetfeld von $H = 200$ Oe senkrecht zur Oberfläche der Proben durchgeführt. Die Magnetisierungen wurden zwischen 5–300 K gemessen, wobei für die elektronendotierten Filme, die ein niedriges T_C haben (< 30 K), aus Übersichtsgründen nur die Bereiche unter 50 K gezeigt werden. Zur Korrektur des diamagnetischen Signalanteils der Substrate wurden Referenzmessungen an unbeschichteten Substraten durchgeführt. Zur Normierung der Signale wurden die Schichtdicken verwendet, um eine Abschätzung des Probenvolumens zu bekommen. Somit werden die temperaturabhängigen Magnetisierungskurven bei festem Feld in μ_B/Co angegeben.

¹⁴*Magnetic Properties Measurement System - Superconducting Quantum Interference Device.*

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

4.1 Charakterisierung der Proben

4.1.1 Struktur

Die c -Gitterparameter der Proben wurden mit Röntgendiffraktion untersucht. Alle Filme wurden auf $\langle 001 \rangle$ -orientierten LSAT- und Nb:STO-Substraten synthetisiert. Die Phasenreinheit der Filme bezüglich epitaktischer Fremdphasen konnte dadurch nachgewiesen werden, dass nur die spezifischen $00l$ -Reflexe auftraten.

Anhand der ersten Annahme, dass die a - und b -Achsen-Parameter durch die epitaktische Verspannung in viel geringerem Maß auf die Änderungen der Ionenradien reagieren können, und der zweiten Annahme, dass eine elastische Kopplung zwischen Film und Substrat besteht, können einige allgemeine Feststellungen gemacht werden. Der gemessene c -Gitterparameter verändert sich linear mit dem mittleren Ionenradius des A -Kations $\langle r_A \rangle$ in $\text{La}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{CoO}_3$. Abbildung 4.1a zeigt diesen Zusammenhang für Filme von $\text{La}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{CoO}_3$ auf LSAT-Substraten für verschiedene Ionen. Für die Berechnung der Mittelwerte in der Abbildung 4.1 wurde die Beziehung $\langle r_{A(B)} \rangle = 0.7 \times r_{\text{La}^{3+}(\text{Co}^{3+})} + 0.3 \times r_{A(\text{Co}^{2+})}$ mit $A = \text{Ce}^{4+}$, Ca^{2+} , Sr^{2+} und Ba^{2+} verwendet.

In Abbildung 4.1b wird die Entwicklung des Änderungsbetrags Δc des c -Gitterparameters mit steigender Ce^{4+} -Dotierung gezeigt (Punkte). Die magentafarbene Linie repräsentiert den erwarteten Verlauf von $\langle r_A \rangle$ mit der Dotierung; sie fällt ab wegen der anteiligen Zunahme des kleineren Ce^{4+} -Ions auf dem A -Platz. Entsprechend gibt die rote Linie die Zunahme des mittleren Ionenradius $\langle r_B \rangle$ auf dem B -Platz der Perowskitstruktur

ABO_3 aufgrund

Tabelle 4.1: Übersicht der Proben. Fehlende Messwerte sind durch einem „–“ ersetzt.

Bezeichnung	Material	Substrat	Dicke ± 100 (Å)	$T_C \pm 1$ (K)	$c \pm 0.005$ (Å)
EXAFS1	LaCoO ₃	LSAT	–	85	3.79
EXAFS2	La _{0.7} Ce _{0.3} CoO ₃	LSAT	1400	25	3.81
EXAFS3	La _{0.7} Te _{0.3} CoO ₃	LSAT	1200	85	3.87
DFL534	LaCoO ₃	LSAT	1000	85	3.79
DFL536	La _{0.9} Ce _{0.1} CoO ₃	LSAT	1500	10	3.80
DFL537	La _{0.8} Ce _{0.2} CoO ₃	LSAT	1700	17	3.80
DFL540	La _{0.7} Ce _{0.3} CoO ₃	LSAT	1800	23	3.81
DFL538	La _{0.6} Ce _{0.4} CoO ₃	LSAT	1400	21	3.82
DFL539	La _{0.7} Sr _{0.3} CoO ₃	LSAT	500	–	–
WERA18	LaCoO ₃	Nb:STO	800	85	3.80
WERA17	La _{0.9} Ce _{0.1} CoO ₃	Nb:STO	800	7	3.81
WERA14	La _{0.8} Ce _{0.2} CoO ₃	Nb:STO	1250	15	3.82
WERA15	La _{0.7} Ce _{0.3} CoO ₃	Nb:STO	260	21	3.84
WERA16	La _{0.6} Ce _{0.4} CoO ₃	Nb:STO	300	29	–
WERA21	LaCoO ₃	Nb:STO	–	–	–
cp046	La _{0.9} Te _{0.1} CoO ₃	LSAT	2000	85	3.81
cp076	La _{0.8} Te _{0.2} CoO ₃	LSAT	1900	85	3.84
cp061	La _{0.7} Te _{0.3} CoO ₃	LSAT	1800	85	3.87

der Steigerung der Konzentration von Co^{2+} ($r_{Co^{2+}} > r_{Co^{3+}}$). Der Verlauf der Änderung des c -Gitterparameters zeigt, dass Δc empfindlicher auf die Entwicklung von $\langle r_B \rangle$ reagiert.

Der c -Gitterparameter wurde aus den Θ - 2Θ -Messungen bestimmt und ist in Tabelle 4.1 aufgeführt. Man beachte zuerst die Werte für die Proben EXAFS2 und EXAFS3: der größere Gitterparameter der Te-dotierten Probe erklärt sich durch den größeren effektiven Ionenradius der Te^{4+} -Ionen gegenüber den Ce^{4+} -Ionen (siehe Tabelle 4.2).

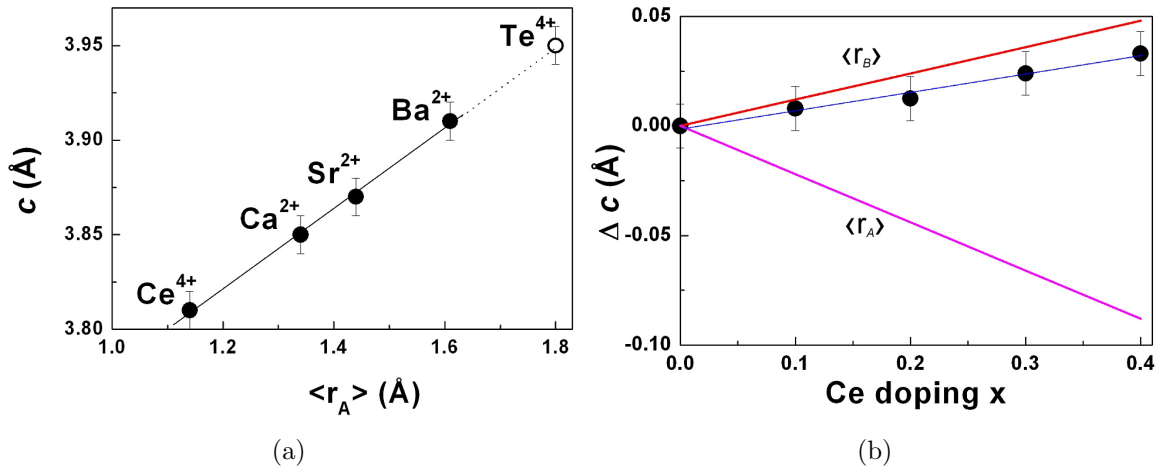


Abbildung 4.1: Entwicklung des c -Gitterparameters dotierter $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$ -Schichten auf LSAT. (a) Zusammenhang zwischen der gemessenen c -Gitterkonstanten und dem berechneten mittleren Ionenradius $\langle r_A \rangle$ des A-Kations. Für Te^{4+} wurde der c -Wert extrapoliert. (b) Änderung Δc des c -Gitterparameters in Abhängigkeit der Ce-Dotierung. Verlauf von $\langle r_A \rangle$ mit der Dotierung (magenta Linie); Zunahme des mittleren Ionenradius $\langle r_B \rangle$ (rote Linie).

Abbildung 4.1a lässt für Te ($\langle r_{\text{Te}} \rangle \approx 1.8 \text{ \AA}$ in XII-facher Koordination) einen Wert von $c \approx 3.95 \text{ \AA}$ erwarten. Obwohl der c -Gitterparameter der Te-dotierten Proben (cp046, cp076 und cp061) linear mit der Dotierung wächst – was auch wegen des größeren Ionenradius von Te gegenüber La erwartet wird – fallen die gemessenen c -Werte insgesamt zu klein aus. Eine Erklärung dafür wäre, dass weniger Te als nominell angenommen auf dem A-Platz eingebaut wird.

Für die zwei Proben EXAFS2 und EXAFS3 wurden auch die Rockingkurven der (002)-Reflexe untersucht: sie ergeben eine Mosaizität von $\sim 0.2^\circ$ für die $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{CoO}_3$ -Probe und von $\sim 0.1^\circ$ für die $\text{La}_{0.7}\text{Te}_{0.3}\text{CoO}_3$ -Probe. Ein Vergleich des c -Gitterparameters der Proben EXAFS2 und WERA15, die jeweils mit 30 % Ce-dotiert sind, ergibt für die Probe auf Nb:STO-Substrat einen um 0.7 % größeren Wert. Theoretisch würde man für die auf Nb:STO synthetisierten Filme eine Reduktion des c -Parameters erwarten. Beide Substrate haben eine pseudokubische Einheitszelle, mit den Gitterkonstanten a , b , $c = 3.87 \text{ \AA}$ für LSAT und 3.90 \AA für Nb:STO. Eine größere tensile Verspannung der Schichten in a - und b -Richtung müsste, unter der Voraussetzung einer elastischen Kopplung zwischen Film und Substrat, zu einer Kompression in c führen [58]. Demnach müsste die auf Nb:STO erzeugte Probe eine kleinere c -Gitterkonstante aufweisen. Allerdings ist bei den Proben auf den Nb:STO-Substraten wie bei den LSAT-Substraten zu erkennen, dass

Tabelle 4.2: Ionenradien ausgewählter Elemente in IX-facher und XII-facher Koordination (aus Ref. [59]). Die mit * markierten Werte wurden durch lineare Extrapolation gewonnen. Alle Werte sind in Å angegeben.

Element	$r_A(\text{IX})$	$r_A(\text{XII})$
Ce ⁴⁺	1.02*	1.14
Ca ²⁺	1.18	1.34
La ³⁺	1.216	1.36
Sr ²⁺	1.31	1.44
Ba ²⁺	1.47	1.61
Te ⁴⁺	1.41*	1.86*

die c -Gitterkonstante mit steigendem Co²⁺-Gehalt wächst. Zusammenfassend bedeutet das, dass die tensile Verspannung, für sich betrachtet, zwar einen kleineren Wert für c ergeben sollte, die c -Gitterkonstante durch den Co²⁺-Gehalt aber vergrößert wird. Dieser gegenläufige Effekt resultiert insgesamt in einem leicht erhöhtem Wert für c (0.7%). Die stärkere Verspannung führt zu einem effektiv höheren Dotierungsgrad.

Die gemessenen Schichtdicken (s. Tabelle 4.1) weichen insbesondere bei den *in-situ* hergestellten Proben von dem gewünschten Wert ab. Bei der WERA-Probenreihe wurde eine Schichtdicke von ca. 1000 Å angestrebt. Da die anfangs bestimmte Wachstumsrate ca. 0.5 Å/Puls betrug, wurden alle Proben mit der gleichen Anzahl Laserpulse ($n=2000$) hergestellt. Die gemessenen Dickenabweichungen sind möglicherweise auf eine mehr oder weniger gut gelungenen Positionierung der Probe gegenüber der Plume zurückzuführen. Die Ausdehnung des Plasmas bei der PLD-Methode ist stark lokalisiert; somit geht die Depositionsrate mit zunehmendem Abstand von der Plumenmitte stark zurück. Zur *in-situ*-Wachstumsüberwachung wird gegenwärtig bei WERA eine RHEED-Anlage¹ in Betrieb genommen.

4.1.2 Magnetische Eigenschaften

Die fc-Magnetisierung² der auf LSAT- und Nb:STO-Substraten synthetisierten Ce-dotierten Proben wurde nach der in Abschnitt 3.3 vorgestellten Methode gemessen (siehe

¹Reflection high energy electron diffraction

²fc "field cooled"

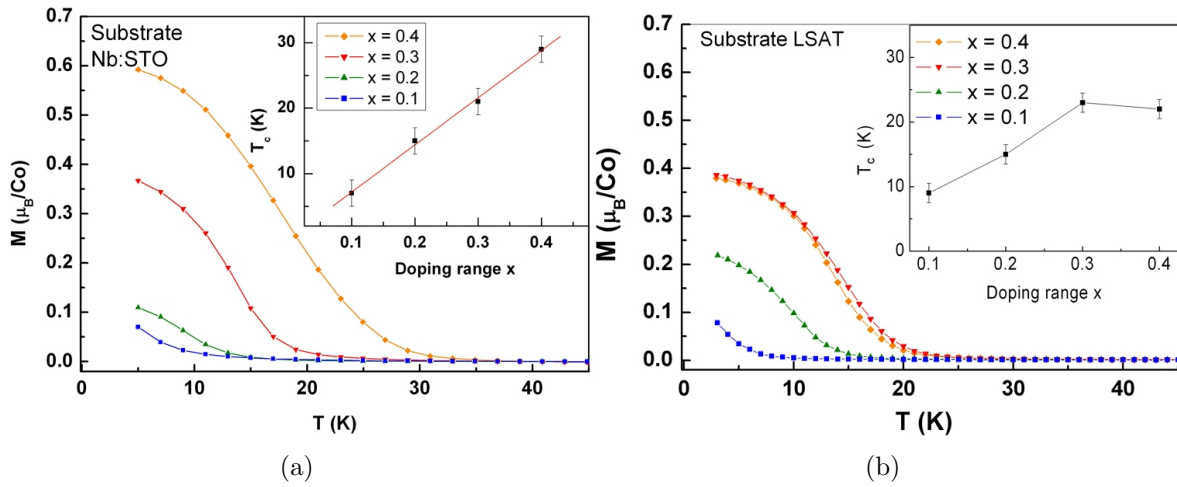


Abbildung 4.2: Magnetisierung der Ce-dotierten Proben gemessen bei $H=200$ Oe parallel zur Oberfläche. Der Einsatz zeigt die Entwicklung des T_C mit dem Grad der Dotierung x . (a) Ce-dotierte Filme auf Nb:STO-Substraten. (b) Ce-dotierte Filme auf LSAT-Substraten.

Abbildung 4.2). Die Ce-dotierten Filme gehen von einem para- in einen ferromagnetischen Zustand über. Die Curie-Temperatur steigt mit der Ce-Dotierung linear an: bis zu einem Dotierungsgrad von $x = 0.3$ im Fall der Proben auf LSAT und über den gesamten Dotierungsbereich im Fall der Proben auf Nb:STO.

Eine mögliche Interpretation dafür, dass der lineare Trend in Abbildung 4.2b bereits für $x \approx 0.3$ aufhört, wäre, dass die auf LSAT synthetisierten Filme dort sättigen. Man könnte vermuten, dass in der mit 40 % dotierten Probe tatsächlich insgesamt nur etwa 30 % der Ce-Atome an den La-Plätzen eingebaut wurden. Dagegen zeigen die Filme auf Nb:STO-Substrat unverändert einen nahezu perfekt linearen Verlauf bis zu einem Dotierungsgrad von $x=0.4$. Dass diese Filme nicht sättigen, könnte daran liegen, dass sie einer stärkeren epitaktischen Verspannung ausgesetzt sind; diese wird durch die größere Gitterkonstante von Nb:STO verursacht. Dadurch könnte der maximal erreichbare Dotierungsgrad zu größeren Werten hin verschoben sein und befindet sich vermutlich bei diesen Substraten außerhalb des untersuchten Dotierungsbereichs.

Wie in Kapitel 1 bereits erwähnt, werden die elektronendotierten Kobaltatschichten ferromagnetisch. Für sie ist jedoch die Curie-Temperatur, die für den Dotierungsgrad $x=0.4$ ein Wert von ca. 29 K aufweist, im Vergleich zur Übergangstemperatur der lochdotierten Pendanten stark unterdrückt. Die Ursache für die ferromagnetische Kopplung könnte bei beiden Dotierungen die Doppelaustauschwechselwirkung [60] sein. Dotierungsbedingt

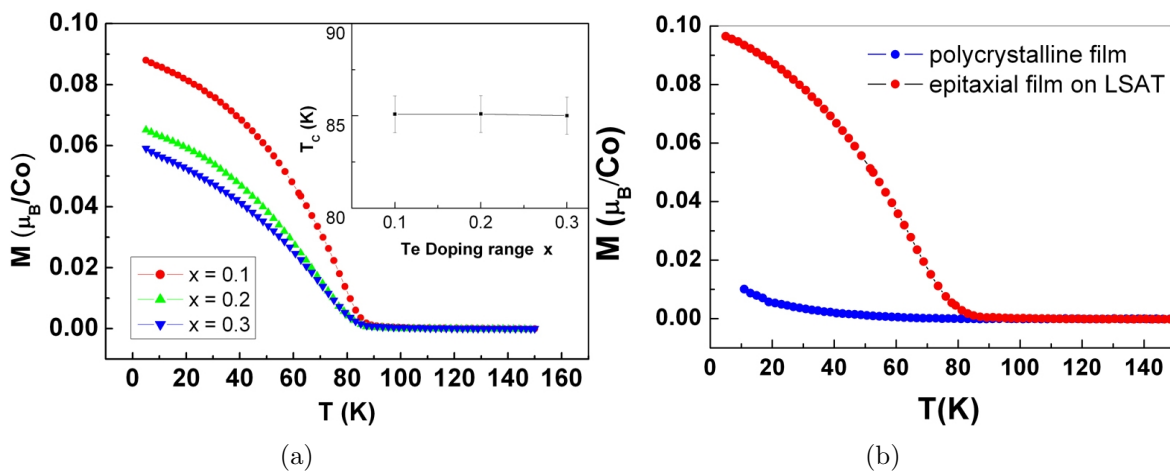


Abbildung 4.3: Messungen der Magnetisierung bei konstantem Feld ($H = 200$ Oe): (a) Te-dotierte Filme auf LSAT und (b) Vergleich der Magnetisierungen eines epitaxialen und eines polykristallinen LaCoO_3 -Films .

koexistieren in beiden Fällen zwei Co-Valenzen. Ein Transfer von Elektronen über die dazwischen liegenden Sauerstoffatome kann nur stattfinden, wenn die Spins benachbarter Co-Atome ferromagnetisch ausgerichtet sind. Diese spinpolarisierende Austauschwechselwirkung, und die durch sie hervorgerufene ferromagnetische Ausrichtung der Spins benachbarter Atome, wird gewöhnlich von einem Isolator-Metall-Übergang begleitet. So ist es etwa im Fall der Manganate, bei denen diese Wechselwirkung zuerst beobachtet wurde [61], aber auch bei den lochdotierten Kobaltaten [62, 63]. Bei den Manganaten besteht eine Symmetrie bezüglich Loch- oder Elektronendotierung, die bei den Kobaltaten offenbar nicht auftritt. Hier scheint die ferromagnetische Kopplungsstärke bei den elektronendotierten Schichten wesentlich geringer zu sein als im lochdotierten Fall, was man an der Unterdrückung der Übergangstemperatur sieht, aber auch daran ablesen kann, dass beim elektronendotierten Material der magnetische Übergang nicht von einem Metall-Isolator-Übergang begleitet wird. Das spricht für eine stark gestörte Wechselwirkung. Eine mögliche Erklärung könnte der Ionenradius von Ce^{4+} liefern. Die aus den in Tabelle 4.2 angegebenen Radien resultierenden Toleranzfaktoren $T_{\text{Ce}}^* < T_{\text{undotiert}}^* < T_{\text{Sr}}^* \approx 1$ bedeuten für die lochdotierten Filme eine nahezu perfekte kubische Struktur mit maximaler Hybridisierung zwischen Co und O. Die Ce-dotierten Filme haben dem Toleranzfaktor nach eine größere rhomboedrische Verzerrung als die undotierten Filme, was sich in größeren Winkeln zwischen den Sauerstoffoktaedern, also einer geringeren Hybridisierung von $\text{Co}3d$ - und $\text{O}2p$ -Orbitalen widerspiegelt. Eine Erhöhung des Bindungswinkels durch die Dotierung mit Ce konnte aus den EXAFS-

und Diffraktionsdaten gefolgert werden (siehe Abschnitt 4.3).

Bei den Proben cp046, cp076 und cp061 ist es sehr auffällig (s. Abbildung 4.3a und Tabelle 4.1), dass sich die Curie-Temperatur mit steigender Te-Dotierung nicht ändert und so hoch wie die Curie-Temperatur der undotierten Proben ist (vgl. Proben WERA18, DFL534 und EXAFS1). Der Wert der Sättigungsmagnetisierung, auf den sich die drei Kurven für $T \rightarrow 0$ zubewegen, sinkt mit steigender Dotierung. Bereits bei der mit 10 % dotierten Probe ist der Sättigungswert unter dem der undotierten Schicht (Abb. 4.3b). Das könnte bedeuten, dass das Te gar nicht auf den *A*-Platz geht, sondern mehr und mehr auf Zwischengitterplätzen eingebaut wird. Der mit x sinkende Sättigungswert könnte eine Folge einer ansteigenden Unordnung in den Proben sein.

Der ferromagnetische Zustand in den undotierten epitaktischen Schichten (s. Abbildung 4.3b) ist eine Folge der Symmetrieerhöhung in den *a*- und *b*-Richtungen der Schichten durch die zunehmende Dehnungsspannung [55, 58] und der damit verbundenen Zunahme der Entartung. Ein Superaustausch [64] zwischen den Co-Ionen wird dadurch ermöglicht. Nach den Goodenough-Kanamori-Anderson-Regeln [6, 65] kann dies laut Khomskii und Sawatzky [66] und Mizokawa und Fujimori [67] zu einer schwachen ferromagnetischen Kopplung der Co-Ionen in *a*- und *b*-Richtung führen. Durch die elastische Reaktion des Films (Verringerung der *c*-Gitterkonstante) wird in *c*-Richtung der Winkel zwischen den Oktaedern erhöht; möglicherweise gibt es in dieser Richtung eine antiferromagnetische Ausrichtung der Spins; diese konnte jedoch noch nicht nachgewiesen werden. Im Vergleich zeigt die unverspannte polykristalline Schicht im gesamten Temperaturbereich keinen magnetischen Übergang, was dem Verhalten einkristallinen Volumenmaterials entspricht.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass im Falle der Ce-dotierten Schichten die Verspannungseffekte, die bei den undotierten Schichten von zentraler Bedeutung bei der Ausbildung der ferromagnetischen Phase sind, hier keine dominante Rolle übernehmen - abgesehen davon, dass sie den Einbau des Ce auf dem *A*-Platz unterstützen. Die geringe Curie-Temperatur der Ce-dotierten Filme kann anhand der zunehmenden orthorhombischen Verzerrung gut erklärt werden [vgl. Diskussionen der XRD- und EXAFS-Ergebnisse (Abschnitt 4.3) und der Ergebnisse der Ladungstransfer-Multiplett-Fits (Abschnitt 4.4.2.3)] und deutet zusammen mit dem Ausbleiben des Metall-Isolator-Übergangs auf einen stark gestörten Austauschmechanismus hin.

4.2 Stöchiometrie in PES

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der quantitativen chemischen Analyse der Proben präsentiert. Untersucht wurden die Proben WERA14–WERA17, also die Proben mit einem nominellen Ce-Gehalt von 10–40 %. Die Spektren wurden bei 1100 eV Anregungsenergie mit einer Photonenenergieauflösung von 740 meV gemessen, mit einer Passenergie von 100 eV. Die Detektorauflösung betrug ca. 650 meV für den O1s-Peak.

Die Behandlung der Daten vor der quantitativen Bestimmung der chemischen Zusammensetzung wird - stellvertretend für alle gemessenen Proben - anhand der Probe WERA15 dargestellt. In den Abbildungen 4.4a und 4.4b sind die Rohspektren vor Abzug des Untergrunds gezeigt, 4.4c–f zeigen die untergrundkorrigierten Peaks. Der Untergrund wurde nach der Methode von Tougaard [68] bestimmt (siehe Anhang B). Nach Abzug des Untergrunds werden die Flächen der Peaks bestimmt. Diese werden anschließend nach der im Anhang B vorgestellten Methode normiert und ausgewertet.

Die freie Weglänge der Elektronen in dem untersuchten Energiebereich beträgt ca. 5–10 Å für die kinetischen Energien der Ce3*d*- bis Co2*p*-Elektronen ($180 \text{ eV} \lesssim E_{kin} \lesssim 320 \text{ eV}$) und ca. 12 Å für die energiereicheren Elektronen (für O1s-Elektronen gilt $E_{kin} \approx 570 \text{ eV}$). Wegen dieser geringen freien Weglänge repräsentieren die Ergebnisse die Zusammensetzung der ersten vier Lagen der Schichten. Dieser Umstand muss bei der Diskussion der Daten bedacht werden.

In Tabelle 4.3 sind die Ergebnisse dieser Messungen zusammengetragen. Die Flächen der vier untersuchten Peaks – La3*d*, Ce3*d*, Co2*p* und O1s – sind in der dritten Spalte aufgeführt. In der letzten Spalte sind die berechneten Verhältnisse der Elemente notiert, auf den Co-Gehalt der jeweiligen Probe normiert. Die angegebenen Fehlerbereiche repräsentieren die Genauigkeitsuntergrenze der Methode, die 10 % beträgt [69].

Laut dieser Analyse hat die Probe WERA17 einen Sauerstoffüberschuss von ca. 15 %. Die restlichen Werte dieser Probe stimmen mit den Erwartungen überein. Die Probe WERA14 fällt auf, da sie stark erhöhte Werte für La und O aufweist. Eine Abweichung des La-Gehalts der Probe wäre nicht sehr unwahrscheinlich. Über Abweichungen auf allen Kationenplätzen bei dotierten Manganaten mit La auf dem A-Platz, insbesondere bei solchen, die als Schichten hergestellt wurden, wurde berichtet [70, 71]. Sehr unwahrscheinlich ist dagegen ein Sauerstoffüberschuss von über 30 %, wofür besondere Vorkehrungen getroffen werden müssten. Deshalb wurde für diese Probe auch die Normierung nach dem Sauerstoffgehalt berechnet und in Klammern angegeben. Nach dieser

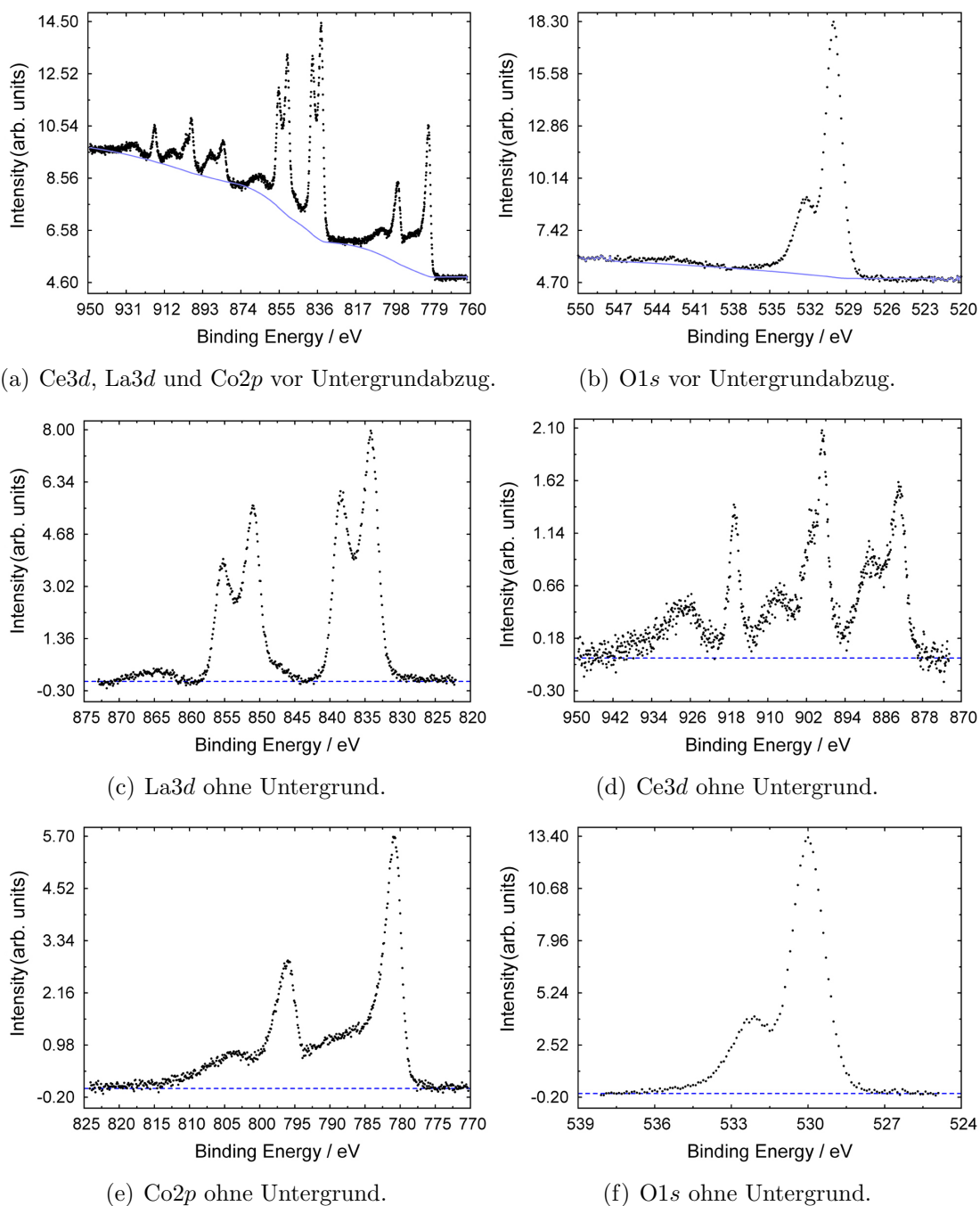


Abbildung 4.4: Vorbereitung der an der Probe WERA 15 gemessenen PES-Daten für die quantitative Elementanalyse. Die durchgezogene Linie in den Teilabbildungen a) und b) stellt den berechneten Tougaard-Untergrund dar.

Tabelle 4.3: Ergebnisse der semiquantitativen Zusammensetzungsbestimmung.

Chem. Formel (Probe)	Peak (E_b)	Fläche/Mcps*eV	Anteil (Norm)
La _{0.9} Ce _{0.1} CoO ₃ (WERA17)	La3d (836 eV)	201.81	0.95±0.09
	Ce3d (883 eV)	21.28	0.10±0.01
	Co2p (780 eV)	82.30	1.00
	O1s (530 eV)	51.81	3.50±0.35
La _{0.8} Ce _{0.2} CoO ₃ (WERA14)	La3d	234.23	1.18±0.12 (0.87)
	Ce3d	45.51	0.23±0.02 (0.17)
	Co2p	77.34	1.00 (0.7)
	O1s	56.43	4.05±0.40 (3.0)
La _{0.7} Ce _{0.3} CoO ₃ (WERA15)	La3d	207.32	0.64±0.06
	Ce3d	107.53	0.33±0.03
	Co2p	125.46	1.00
	O1s	68.64	3.04±0.30
La _{0.6} Ce _{0.4} CoO ₃ (WERA16)	La3d	319.77	0.65±0.07
	Ce3d	149.33	0.30±0.03
	Co2p	190.92	1.00
	O1s	102.26	2.98±0.30

Normierung scheint die Probe einen leicht erhöhten La-Anteil und einen zu niedrigen Co-Gehalt zu haben. Die Probe WERA16 hat laut dieser PES-Untersuchung einen zu niedrigen Ce-Gehalt, was nur ein Oberflächeneffekt sein kann, da die Probe bei den magnetischen Messungen (im SQUID wird die Magnetisierung der gesamten Probe gemessen) die höchste Curie-Temperatur besaß.

Die Messungen, die dieser Untersuchung zugrunde lagen, wurden wegen der besonderen Oberflächenempfindlichkeit der PES unmittelbar nach der Herstellung der Proben durchgeführt. Zu diesem Zeitpunkt war der Sauerstoffgehalt der Proben im Rahmen der Messgenauigkeit (10 %) in guter Übereinstimmung mit der Stöchiometrie. Die in Abschnitt 4.4.2.3 diskutierte Abnahme des Sauerstoffgehaltes in der Nähe der Probenoberflächen, die anhand von Absorptionsmessungen an der Co-L-Kante festgestellt wurde, konnte deshalb durch diese Messreihe nicht bestätigt werden. Jedoch stellt das keinen Widerspruch zu den Ergebnissen aus Abschnitt 4.4.2.3 dar, weil die dort diskutierten Messungen vier Wochen nach Herstellung der Proben durchgeführt wurden und es sich somit um einen Alterungseffekt zu handeln scheint. Die Abweichungen der Stöchiometrie der Oberflächen der Proben zeigen, dass für sehr oberflächenempfindliche Messmethoden neben einer *in-situ*-Herstellung auch eine Schichtwachstumsüberwachung

nötig ist. Jedenfalls müssen die Messungen binnen weniger Stunden nach Herstellung der Proben durchgeführt werden. Da die übrigen im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Methoden eine größere Informationstiefe als die PES haben, brauchen die hier diskutierten Abweichungen nicht zwingender Weise auch zu Unregelmässigkeiten in den anderen Messergebnissen führen. Sollte das doch der Fall sein, werden diese gesondert diskutiert.

4.3 Struktur (EXAFS)

4.3.1 Motivation der EXAFS-Untersuchung

Eine partielle Substitution des dreiwertigen La-Ions in LaCoO_3 mit vierwertigen Ionen wie Ce führt zu einer Elektronendotierung (siehe Kapitel 1). Wie im Falle der Lochdotierung führt das zu einem Übergang von einer paramagnetischen zu einer ferromagnetischen Phase bei Absenkung der Temperatur. Die an epitaktischen Filmen der Form $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$ gemessenen Übergangstemperaturen T_C betragen 25 K und 85 K für $A = \text{Ce}$ und Te bei einem Dotierungsgrad von $x \approx 0.3$ (siehe Abschnitt 4.1.2). In diesem Abschnitt soll der Einfluss solcher struktureller Effekte im Detail untersucht werden, wie sie durch die Unterschiede der Ionenradien zwischen La und den Dotierungselementen verursacht werden. Darüber hinaus werden mögliche Auswirkungen auf die magnetischen Eigenschaften erörtert. Die Untersuchung von Te als potentieller Kandidat für eine Elektronendotierung wird ebenfalls besprochen, wobei nach der Diskussion der strukturellen und magnetischen Eigenschaften in den Abschnitten 4.1.1 und 4.1.2 Zweifel bestehen, ob Te überhaupt La auf dem A -Platz substituiert.

Die magnetischen und elektronischen Eigenschaften von Perowskiten (ABO_3) hängen empfindlich von ihrer Struktur ab. Insbesondere neigen diese Materialien zur Verzerrung der Gitterstruktur, was sich im Toleranzfaktor T^* widerspiegelt. Kleinere Bindungswinkel $B\text{--O--}B$, sind gleichbedeutend mit $T^* < 1$, stören die Austauschwechselwirkung und führen zu einem reduzierten T_C [72, 73]. Studien an lochdotierten Kobaltaten und Manganaten haben gezeigt, dass sich ein maximales T_C in $\text{La}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{BO}_3$ (mit $B = \text{Co}, \text{Mn}$) sich für einen gesamten mittleren Ionenradius des A -Kations von $\langle r_A \rangle = 1.23 \text{ \AA}$ einstellt [73, 74], also für $A = \text{Sr}$. Eine Erhöhung von $\langle r_A \rangle$ über diesen Wert müsste einen höheren Wert für T^* ergeben, was eine weitere Erhöhung von T_C zur Folge haben müsste. Dass dies nicht der Fall ist, wird durch einen großen Unordnungseffekt erklärt, der durch die Größenunterschiede der A -Kationen verursacht wird [75]. Die Unterschiede

der Ionenradien zwischen Ce oder Te und La sind viel größer als zwischen La und Sr (siehe Tabelle 4.2). Daher ist eine Erhöhung der Unordnung, verursacht durch die Dotierungionen, eine plausible Erklärung für die beobachtete Unterdrückung des T_C in den elektronendotierten Verbindungen.

Bei der Bestimmung der Struktur dünner Filme durch Diffraktionsmessungen können meistens nur wenige Reflexe gemessen werden, was die Aussagekraft dieser Messungen verringert. Eine EXAFS-Untersuchung ermöglicht den Zugang zu Informationen über die lokale Struktur um das absorbierende Zentralatom (in diesem Fall Co). Damit können Bindungslängen der Co–O- und Co–O–Co-Bindungen bestimmt werden.

4.3.2 Experimentelle Details

Für die EXAFS-Untersuchung wurden drei verschiedene Systeme nach der in Abschnitt 3.3 besprochenen Methode präpariert: LaCoO_3 , $\text{La}_{0.7}\text{Te}_{0.3}\text{CoO}_3$ und $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{CoO}_3$. Die Filme sind auf $\langle 001 \rangle$ -orientierten LSAT-Substraten synthetisiert und haben eine Dicke von ca. 200 nm. Die Messungen wurden an der XAS-Beamline [76] der Synchrotronstrahlungsquelle ANKA durchgeführt. Details über den Aufbau der Beamline sind dem Anhang A zu entnehmen. Während der Messungen wurden die Proben mit einem He-Kryostat auf etwa 15 K abgekühlt, um den Beitrag thermisch verursachter Unordnungseffekte in den EXAFS-Spektren weitestgehend zu unterdrücken.

Der Winkel Ψ zwischen der Strahlrichtung und dem Fluoreszenzdetektor wurde auf 90° eingestellt. Die Proben wurden so eingesetzt, dass sowohl der Einfallswinkel der Strahlung θ als auch der Ausfallswinkel des Fluoreszenzlichts ϕ 45° bezüglich der Probennormalen betrug. Wegen der Geometrie des Strahlenflecks auf der Probe von ca. $6 \times 1 \text{ mm}^2$ und der Drehung der Probe um 45° wurden jeweils zwei gleichwertige Proben mit Dimensionen von $5 \times 5 \text{ mm}^2$ auf dem Probenhalter nebeneinander geklebt, um sicher zu stellen, dass der gesamte Strahl die Probe trifft. Die Verwendung von Energiediskriminatoren, typisch bei Fluoreszenzmessungen, und die gewählte Messgeometrie³ ermöglichten Messungen mit einem sehr niedrigen spektralen Untergrund. Die Informationstiefe $\lambda(E_{ph})$, die von der Photonenenergie E_{ph} abhängt, berechnet sich aus dem Gesamtabsorptionskoeffizienten $\mu_t(E_{ph})$ und $\mu_f = \mu_t(E_f)$ nach der Formel 3.11. Hier ist E_f die Fluoreszenzenergie, und deshalb gilt $\mu_f = konst.$ Anhand von Literaturwerten für atomare Wirkungsquerschnitte

³Die Aufstellung des Detektors unter einem Winkel $\Psi = 90^\circ$ reduziert den durch Streulicht verursachten Untergrund erheblich.

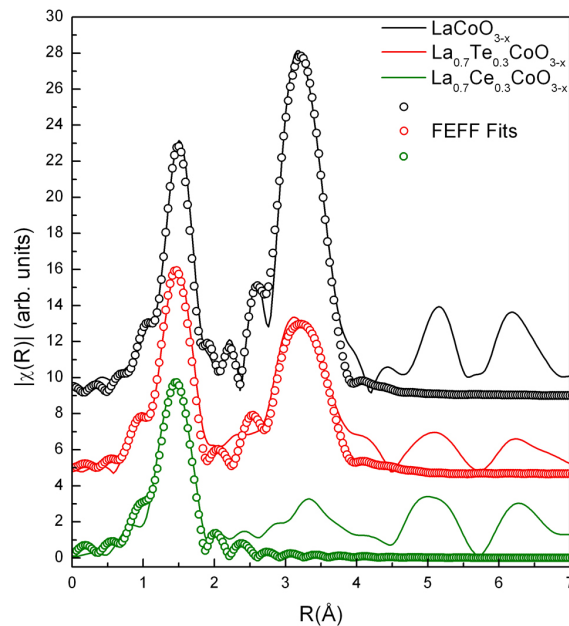


Abbildung 4.5: Fouriertransformierte EXAFS-Daten der Schichtproben (Linien). Die überlagerten offenen Symbole stellen FEFF6-Fits dar. Die Fits wurden über die ersten beiden Schalen (im Fall der undotierten und der Te-dotierten Probe) und der ersten Schale (für die Ce-dotierten Probe) durchgeführt. Die Daten wurden zur besseren Übersicht vertikal versetzt.

[77, 78] erhält man einen Wert⁴ von $\lambda \approx 1.6 \mu\text{m}$ an der Co-K-Kante, was erheblich größer als die Probendicke $d \approx 0.2 \mu\text{m}$ ist. Damit ist gewährleistet, dass die Proben über die gesamte Filmdicke untersucht werden. Des Weiteren können Selbstabsorptionseffekte vernachlässigt werden, da hier der Fall $d \ll \lambda$ zutrifft (siehe Abschnitt 3.1.5).

4.3.3 Analyse der EXAFS-Spektren

Abbildung 4.5 zeigt die nach Gleichung 3.8 fouriertransformierten EXAFS-Daten. Der erste Peak bei $\sim 1.5 \text{ \AA}$ entspricht den Co–O-Bindungen innerhalb der Sauerstoffoktaeder. Der zweite Peak enthält unter anderen Beiträge von Co–O–Co-Pfaden, die solche Oktaeder miteinander verbinden. Die Intensität des zweiten Peaks beträgt für die Te-dotierte Probe lediglich die Hälfte des entsprechenden Peaks der undotierten Probe. Bei der Ce-Dotierung ist der zweite Peak fast vollständig unterdrückt. Diese Beobachtung stellt einen ersten Hinweis für eine dotierungsbedingte Zunahme der Unordnung dar.

In Abbildung 4.6 ist die Rücktransformation zu sehen, wobei nur über den ersten Peak

⁴Bei der Berechnung wurde für LaCoO_3 eine theoretische Dichte von 6.56 g cm^{-3} angenommen.

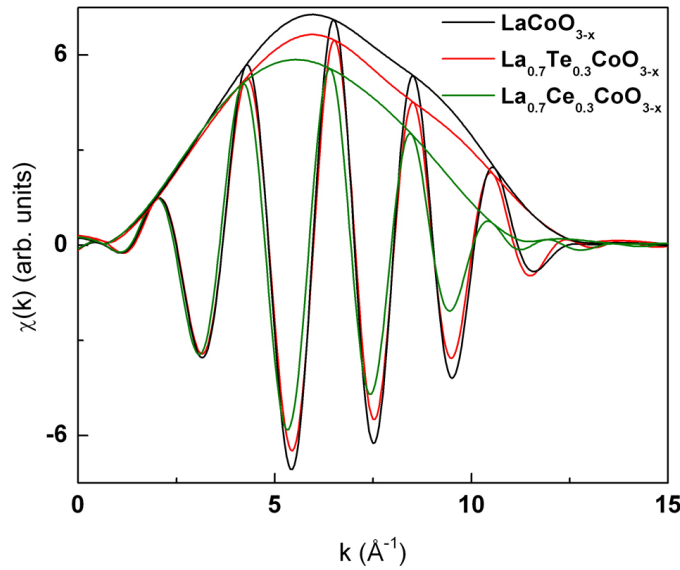


Abbildung 4.6: Fourierrücktransformierte Daten (Realteil und Einhüllende) gefiltert über den Bereich der ersten Schale.

integriert wurde. Diese Filterung der Information sorgt dafür, dass man nur k -Beiträge aus der ersten Koordinationsschale bekommt. Die Einhüllende der k -Oszillationen verhält sich in erster Näherung wie $N \cdot k^2 \cdot \exp(-\frac{1}{2}k^2\sigma^2)$, mit der Koordinationszahl N und der Wellenzahl k . In dem Debye-Waller(DW)-artigen Term ist σ (die Wurzel über die Summe der mittleren Abweichungsquadrate) ein Maß für die Unordnung in der Probe. Für kleine k -Werte, für die der Wert des DW-Terms fast 1 ist, haben alle drei Kurven den gleichen Verlauf (siehe 4.6). Daraus kann gefolgert werden, dass die Koordinationszahl N für alle Proben gleich ist, und da der erste Peak der Co–O-Bindung innerhalb des Oktaeders entspricht, kann weiter gefolgert werden, dass der Sauerstoffgehalt der Proben nicht signifikant variiert. Mit steigendem k gewinnt der DW-Term zunehmend an Gewicht und dominiert schliesslich die k -Abhängigkeit der Einhüllenden. Die beobachteten Unterschiede bei größerem k bedeuten, dass die Unordnung von den undotierten über die Te- zu den Ce-dotierten Proben zunimmt. Das erklärt auch den in Abbildung 4.5 beobachteten Intensitätsrückgang des zweiten Peaks. Der DW-Term beschreibt thermische und strukturelle Unordnungseffekte (siehe Abschnitt 3.1.2). In diesem Fall können thermische Unordnungseffekte allerdings ausgeschlossen werden, da die Messungen bei $T = 15$ K durchgeführt wurden, um solche Beiträge zu unterdrücken. Diese ersten qualitativen Beobachtungen wurden durch Fits bestätigt und quantifiziert,

Tabelle 4.4: Ergebnisse der FEFF6-Fits der EXAFS-Daten gemessen an den Schicht-Proben. Die σ^2 -Werte sind in 10^{-3}\AA^2 angegeben.

Pfad	LaCoO ₃		La _{0.7} Te _{0.3} CoO ₃		La _{0.7} Ce _{0.3} CoO ₃	
	R \pm 0.005(\AA)	σ^2	R \pm 0.008(\AA)	σ^2	R \pm 0.01(\AA)	σ^2
Co-O	1.92	1.2	1.93	3.1	1.94	5.0
Co-La1	3.32	2.6	3.29	3.8		
Co-Te1			3.29	13.0		
Co-La2	3.32	2.6	3.35	3.8		
Co-Te2			3.35	13.0		
Co-(O)-Co	3.85	1.9	3.84	12.5		
\mathcal{R} -Faktor (%)	1.8		7.3		3.1	

welche mit dem Programm FEFF6 [79] durchgeführt wurden. Die Ergebnisse dieser Fits sind in Tabelle 4.4 und grafisch in Abbildung 4.5 als offene Symbole dargestellt. Die Daten der undotierten und die der Te-dotierten Proben wurden in einem Bereich von $1 \lesssim R \lesssim 4.4 \text{\AA}$, also über die ersten beiden Koordinationsschalen gefittet, während die Ce-Probe nur über die erste Schale ($0.4 \lesssim R \lesssim 2 \text{\AA}$) gefittet werden konnte. Für einen Fit über die ersten beiden Peaks war die Intensität des zweiten Peaks der Ce-dotierten Probe zu gering, wofür kein passendes Modell gefunden werden konnte. Vor der Rücktransformation in den Ortsraum wurden alle drei Spektren mit k^3 gewichtet, um eine Überbewertung des niederenergetischen Bereichs zu vermeiden. Für die Simulation wurde die monokline Gruppe I2/a verwendet [80], welche drei verschiedene Co–O-Abstände zulässt. Dabei wurden zwei Längen gleichgesetzt, um eine geringe Jahn-Teller-Verzerrung des Sauerstoffoktaeders zu simulieren. Diese Verzerrung des Sauerstoffoktaeders konnte jedoch anhand der Daten nicht eindeutig und reproduzierbar festgestellt werden, so dass die Ergebnisse in Tabelle 4.4 Mittelwerte für Pfade mit ähnlicher Länge und mit den gleichen σ -Werten darstellen.

Der Fit des undotierten Materials hat einen niedrigen \mathcal{R} -Faktor, was eine sehr gute Übereinstimmung des Fits mit den Daten bedeutet. Beim Fit der Te-dotierten Probe ist der \mathcal{R} -Faktor bereits sehr groß, was möglicherweise an der Behandlung der Dotierung durch das Fitprogramm liegen könnte. Dieses erlaubt zwar, einen bestimmten Anteil der La-Ionen durch Te bzw. Ce zu ersetzen, die dadurch verursachten Gitter-

verzerrungen werden allerdings nicht berücksichtigt. Die Ergebnisse für σ^2 bestätigen die vorangehende Beobachtung, dass die Unordnung in beiden Schalen im Fall der Te-Dotierung vergrößert ist, was die Reduktion der Amplitude des zweiten Peaks erklärt. Eine ähnliche Reduktion der Amplitude des zweiten Peaks wurde für lochdotiertes polykristallines $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ und $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ beobachtet [81]. Da Efimov et al. [81] nicht auf die magnetischen Eigenschaften des Materials eingehen, sind diesbezüglich jedoch keine Vergleiche möglich. Andererseits wurden die Messungen jener Studie bei Zimmertemperatur durchgeführt, so dass dort die thermischen Unordnungseffekte nicht vernachlässigt werden konnten. Trotzdem waren die für die Beschreibung der Unordnung in den Co–O–Co-Pfaden relevanten Parameter kleiner als die für das Te-dotierte Material. Möglicherweise deuten die großen σ -Werte der Te-haltigen Pfade darauf hin, dass dieses nicht auf dem La-Platz, sondern auf Zwischengitterplätzen eingebaut wird. Jedenfalls würde diese Interpretation mit den Schlussfolgerungen aus den Diffraktions- und Magnetismusmessungen zusammenpassen.

Die Änderung der Bindungslängen in der ersten Schale $\Delta_{\text{Co-O}}$ zwischen den undotierten und den Ce-dotierten Proben passen ebenfalls sehr gut mit den Ergebnissen der Diffraktionsmessungen zusammen (siehe Diskussion des c -Gitterparameters in Abschnitt 4.1.1). Die aus Abbildung 4.1b ablesbaren Änderungen Δc von ca. $0.025 \pm 0.005 \text{ \AA}$ und der Wert $\Delta_{\text{Co-O}} = 0.02 \pm 0.01 \text{ \AA}$ (Tabelle 4.4) zwischen der jeweils undotierten und 30 % Ce dotierten Proben suggerieren eine direkte Korrelation des c -Gitterparameters mit dem Co–O-Bindungsabstand. Zusätzlich sinkt der Wert des Toleranzfaktors T^* mit steigender Dotierung, was eine Vergrößerung der Rotation bzw. Verkippung der Sauerstoffoktaeder bedeutet (siehe Abschnitt 2.1). Diese Änderung des Winkels kann aus dem mit EXAFS bestimmten Co–O-Abstand und der c -Gitterkonstanten aus den Diffraktionsmessungen berechnet werden (siehe Abbildung 4.7). Der Winkel ist im Fall des undotierten Materials $\phi_{\text{LaCoO}_3} = 9.25^\circ \pm 0.06^\circ$ und $\phi_{\text{Ce-Dotiert}} = 10.5^\circ \pm 0.4^\circ$. Eine absolute Änderung des Bindungswinkels von ca. $1.25^\circ \pm 0.46^\circ$ wird damit dokumentiert.

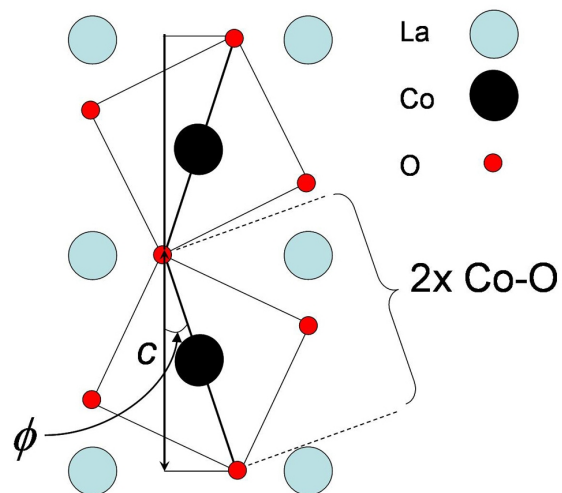


Abbildung 4.7: Zur Definition des Winkels ϕ .

Die größte Unordnung wurde in den Ce-dotierten Proben gefunden (vgl. Tabelle 4.4), konsistent mit dem Verschwinden des zweiten Peaks in Abbildung 4.5 und der größten Abweichung der Ionenradien von Ce und La. Auf dieser Basis scheint auch folgerichtig zu sein, dass T_C dieses Materials am niedrigsten ist. Die Reduktion des zweiten Peaks bedeutet aber keinesfalls, dass das Material in amorpher Form vorliegt. Das belegen die Peaks höherer Schalen (um 5 und 6 Å in Abbildung 4.5), die noch sehr deutlich sichtbar sind. Zusätzlich wird eine solche Annahme durch die Ergebnisse der Diffraktionsmessungen (s. Abschnitt 4.1 und Tabelle 4.1) ausgeschlossen.

4.4 Elektronische Struktur

Die Untersuchung der elektronischen Struktur stellt den Hauptteil der vorliegenden Arbeit dar. Da es sich bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Schichten um ein erstmals synthetisiertes Material handelt, ist ein erstes Ziel dieser Untersuchung die experimentelle Bestätigung des Dotierungserfolgs. Eine erfolgreiche Dotierung des Ausgangsmaterials LaCoO_3 setzt voraus, dass die eingesetzten Substituenten in dem gewünschten Valenzzustand vorliegen und tatsächlich an Stelle des A-Kations (hier La) in dem Material eingebaut werden. Für eine Dotierung mit Elektronen müssen vierwertige Ionen verwendet werden, da La dreiwertig ist. Die Form der Absorptionskanten reagiert sehr empfindlich auf den Valenzzustand der absorbierenden Ionen und eignet sich daher sehr gut zu seiner Bestimmung. Ausserdem soll durch die Untersuchung der elektronischen Struktur geklärt werden, in welchen Zuständen die Elektronen eingebaut werden, die dem Material nach einer erfolgreichen Dotierung zur Verfügung stehen. Messungen der elektrischen Transporteigenschaften haben ergeben, dass es sich bei $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ um Isolatoren handelt. Also muss man davon ausgehen, dass die zusätzlichen Ladungen lokalisiert sind. Magnetisierungsmessungen haben wiederum gezeigt, dass das Material ferromagnetisch wird. Spektroskopische Messungen der Absorptionskanten im harten und vor allem im weichen Röntgenbereich, von Multiplett-Rechnungen begleitet, sollen helfen, diese Fragen zu klären.

4.4.1 Die NEXAFS-Region der Co-K-Kante

Erste Hinweise für den Erfolg der Dotierung mit Elektronen können der Absorptionsuntersuchung der Co-K-Kante entnommen werden. In Abschnitt 4.3 wurde die Behandlung

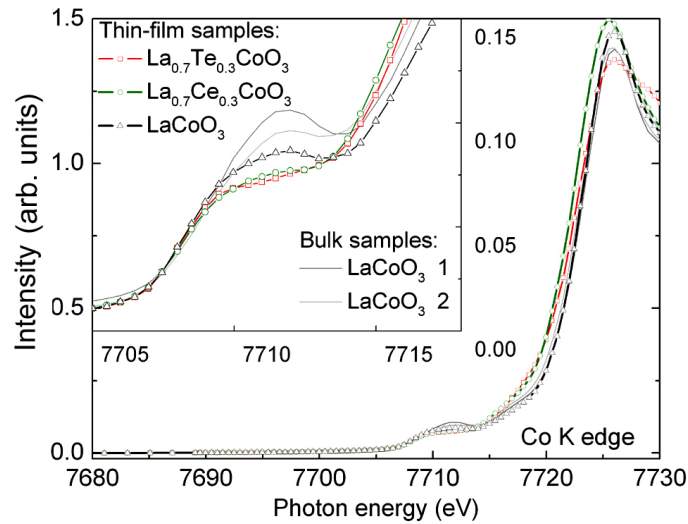


Abbildung 4.8: Die Co-K-Kantenregion gemessen an dünnen Filmen von undotiertem und elektronendotiertem LaCoO_3 (und Vergleich zu Messungen an Bulkproben von LaCoO_3). Vergrößert ist die Vorkantenregion, welche die Signatur der $3d$ -DOS trägt.

des EXAFS-Teils der Spektren beschrieben. Hier soll nun auf den Nahkantenbereich eingegangen werden. Für Details über die Charakterisierung der verwendeten Proben wird auf frühere Ausführungen hingewiesen (Abschnitt 4.1). Abbildung 4.8 zeigt diesen Bereich gemessen an Schichtproben von $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{CoO}_3$, $\text{La}_{0.7}\text{Te}_{0.3}\text{CoO}_3$ und LaCoO_3 . Die Spektren wurden 800 eV oberhalb der Kante auf Eins normiert⁵. Der Nahkantenbereich erstreckt sich bis etwa 50 eV oberhalb des Kantensprungs und besteht im wesentlichen aus einem markanten Peak bei ca. 7725 eV, der zu Dipolübergängen von $1s$ nach $4p$ gehört. Die $4p$ -Niveaus liegen relativ weit oberhalb der Fermi-Energie, und somit liefert dieser Peak keine wertvolle Information über die an den Bindungen beteiligte unbesetzte DOS. Im Vorkantenbereich befindet sich ein weiterer Peak mit nur etwa 10 % der Intensität des Hauptpeaks, der zu Übergängen von $1s$ nach $3d$ gehört [82]. Seine stark unterdrückte Intensität ist dadurch zu erklären, dass die Dipolauswahlregeln diesen Übergang ausschließen. Stattfinden kann er nur über Quadrupolübergänge und wenn durch die Bindung im Festkörper den $3d$ -Zuständen des Co Sauerstoff- $2p$ -Charakter beigemischt wird, was das Verbot durch die Auswahlregeln aufweicht. Die Absorptionsspektroskopie zeigt die Signatur der unbesetzten Zustandsdichte. Man beobachtet einen Rückgang der Intensität zwischen der undotierten und den Ce- und Te-dotierten

⁵Dort ist die Amplitude der EXAFS-Oszillationen so weit abgeklungen, dass eine Normierung durchgeführt werden kann.

Proben (siehe Vergrößerungsbox in Abbildung 4.8), was einen ersten Hinweis auf eine Erhöhung der Elektronenzahl in den $3d$ -Zuständen bedeutet. Die zwei als Referenz mitgemessenen undotierten Pulverproben zeigen deutliche Abweichungen der Intensität sowohl zueinander als auch im Vergleich zu den Schichten. Diese Abweichungen könnten Hinweise für Abweichungen des Sauerstoffgehalts der Proben sein, abhängig von der jeweiligen Herstellungsmethode der Pulverproben⁶. Da sich Diskrepanzen in der Stöchiometrie wie eine Elektronendotierung auswirken, wenn weniger Sauerstoff eingebaut wird, können solche Abweichungen der gemessenen $3d$ -DOS damit erklärt werden. Hierbei muss verdeutlicht werden, dass der Sauerstoffgehalt der Schichtproben weniger von demjenigen des Ausgangstargets abhängt als von den während der Herstellung vorherrschenden Bedingungen, wie dem Sauerstoffpartialdruck in der Kammer und der Beschichtungsrate. Letztere bestimmt die Zeit, die das deponierte Material für eine gründliche Oxidation zur Verfügung hat. Insofern kann festgestellt werden, dass die Filme durch vergleichbare Herstellungsbedingungen den gleichen Sauerstoffgehalt besitzen sollten. Eine direkte Bestimmung des Sauerstoffgehalts mit der iodometrischen Titration ist an dünnen Oxidfilmen nicht möglich. Bei dieser Methode werden die zu untersuchenden Materialien in ihre Bestandteile zerlegt und gewogen. Die in dieser Arbeit verwendeten Substrate sind ihrerseits ebenfalls Oxide und somit kann zwischen Sauerstoffgehalt der Schicht und des Substrates nicht unterschieden werden. Selbst wenn man davon ausgeht, dass der Sauerstoffgehalt des Substrats bekannt ist, und zur Bestimmung der Schichtstöchiometrie verwendet werden könnte, muss festgestellt werden, dass das Verhältnis zwischen Substrat- und Schichtvolumen sehr groß ist ($V_{Substrat}/V_{Schicht} \approx 10^4$). Damit wäre der Fehler in der Bestimmung der Stöchiometrie der Schicht inakzeptabel groß. Eine indirekte Bestimmung des Sauerstoffgehalts wurde mit PES durchgeführt (s. Abschnitt 4.2). Des Weiteren wurde mit Hilfe der Analyse der Einhüllenden der rücktransformierten EXAFS-Daten gezeigt, dass der Sauerstoffgehalt der untersuchten Proben gleich ist (Abschnitt 4.3.3).

Die Ergebnisse der Untersuchung der Co-K-Kante sind qualitativer Natur und sollen im Folgenden mit Hilfe systematischer Untersuchungen der Dotierungsabhängigkeit an der Co-L_{2,3}- und O-K-Kanten betrachtet werden. Spektren im Weichröntgenbereich eignen sich besser für diese Art von Untersuchungen, da sie die Signaturen von Übergängen in den an der Bindung teilnehmenden Orbitalen tragen. Da es sich bei diesen Absorptionsprozessen darüber hinaus um Effekte erster Ordnung handelt, verfügen

⁶Die Volumenproben wurden mit verschiedenen Methoden präpariert: die erste wurde mit einem Sol-Gel-Prozess, die zweite durch eine Festkörper-Reaktion hergestellt.

die so gewonnenen Spektren über ein Vielfaches an Intensität und Struktur, was ihre Aussagekraft stärkt.

4.4.2 Untersuchung elektronendotierter $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ - Dünnschichten

4.4.2.1 NEXAFS im Weichröntgenbereich

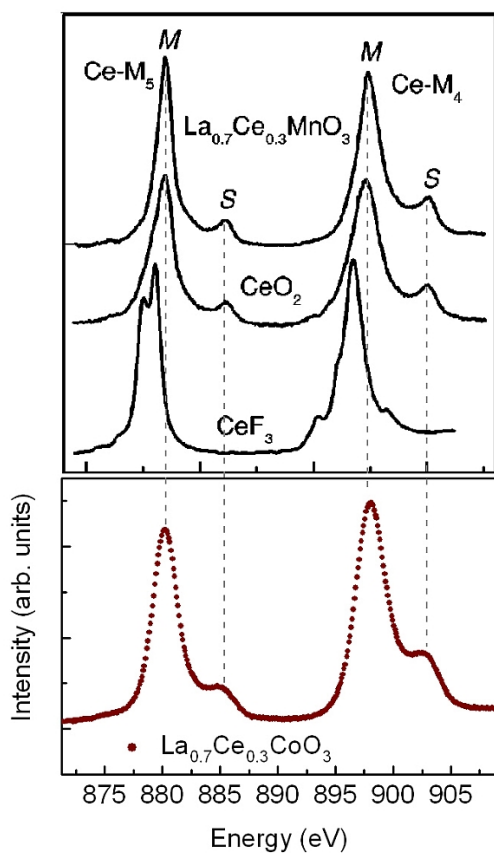


Abbildung 4.9: NEXAFS an der Ce-M_{4,5}-Kante und Vergleich mit Literaturdaten von Ref. [83]. Die gestrichelten Linien markieren die Positionen der Hauptpeaks (M) und der für Ce⁴⁺ typischen Satelliten (S).

dieser Messung ist im unteren Teil von Abbildung 4.9 zu sehen. Die Ce-M_{4,5}-Kante besteht aus zwei Hauptstrukturen, dem M₅-Peak bei $h\nu \approx 880$ eV und dem M₄-Peak

Im Zusammenhang mit der Untersuchung der Stöchiometrie des neu synthetisierten Materials stellt sich die Frage nach der Valenz der eingebauten Ce-Ionen: das Ce-Ion kann als Ce³⁺ vorliegen, wie z. B. im CeF₃ oder aber als Ce⁴⁺, wie im Falle des CeO₂. Für eine Elektronendotierung des LaCoO₃ muss das La³⁺-Ion mit Ce⁴⁺ substituiert werden. Die Absorptionsspektroskopie eignet sich besonders gut für die Klärung des Valenzzustands eines Ions, da sie eine elementselektive Messung erlaubt, und vor allem, weil die Form der Absorptionskanten für unterschiedliche Valenzen unterschiedliche Strukturen aufweist. Zur Klärung der Ce-Valenz wurde die Ce-M_{4,5}-Kante, bei der Übergänge von 3d nach 4f angeregt werden, an einer mit 30 % Ce-dotierten Schichtprobe gemessen. Die gewählte Energieauflösung von ca. 0.5 eV zeigt sich als ausreichend für die eindeutige Bestimmung der Valenz und erlaubt gleichzeitig eine hinreichend gute Statistik, um nach einer einzigen Messung bereits das Resultat zu liefern. Das Ergebnis

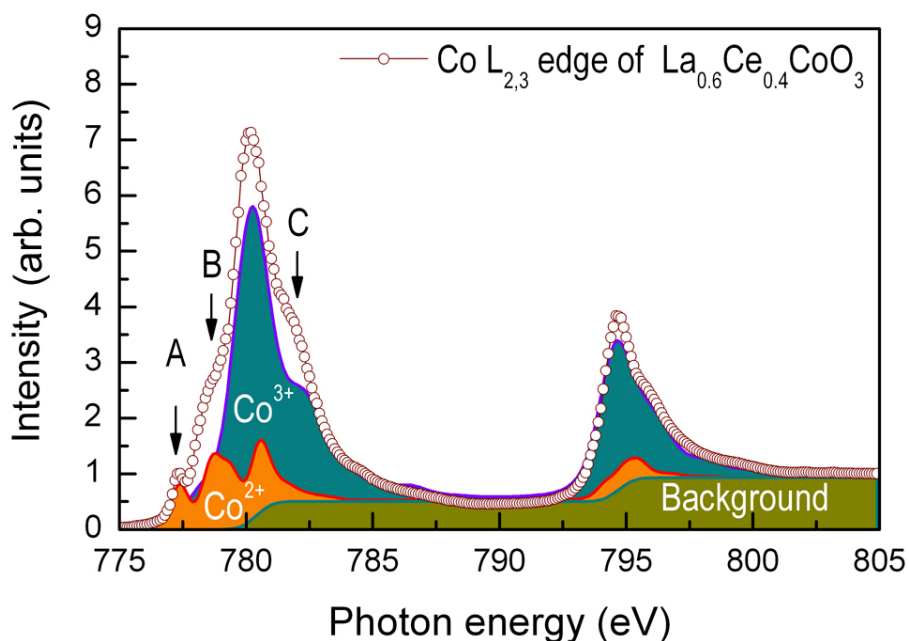


Abbildung 4.10: Co-L_{2,3}-Spektrum gemessen an einer Schichtprobe La_{0,6}Ce_{0,4}CoO₃ (offene Symbole). Die unterlegten Flächen sind berechnete Multiplett-Spektren von Co²⁺ und Co³⁺, und sollen die Zusammensetzung des Absorptionssignals verdeutlichen. Die mit A und B markierten Strukturen gehören zum Multiplett des Co²⁺, während die mit C markierte Schulter ein typisches Merkmal der Co³⁺-LS-Konfiguration ist.

bei $h\nu \approx 898$ eV. Sie sind durch die Spin-Bahn-Aufspaltung der d -Niveaus in $3d_{5/2}$ und $3d_{3/2}$ getrennt. Das für Ce⁴⁺ typische Merkmal ist der kleine Satellit, der den beiden Hauptpeaks, um etwa 5 eV zu höheren Energien hin versetzt, folgt. Im oberen Teil des Bildes sind die Daten von Maris et al. [80] dargestellt, die Messungen an La_{0,7}Ce_{0,3}MnO₃ sowie CeO₂ und CeF₃ zeigen. Auffällig an den CeF₃ Daten ist die Schulterstruktur vor den beiden Hauptpeaks, die in allen Spektren an Ce⁴⁺-haltigen Materialien fehlt.

Für die Untersuchung der Auswirkungen der Elektronendotierung wurden Proben von La_{1-x}Ce_xCoO₃ mit $x = 0.1, 0.2, 0.3$ und 0.4 auf LSAT-Substraten *ex-situ*⁷ mit der PLD-Methode hergestellt (Proben: DFL534–DFL540 – siehe Abschnitt 4.1 und Tabelle 4.1). Die Wachstumsparameter wurden sorgfältig überwacht, um Messunsicherheiten aufgrund mangelnder Probenqualität auszuschließen. Abgesehen von der Einstellung des Sauerstoffpartialdrucks und der Substrattemperatur wurde auf eine gleichmäßige Beschichtung der Substrate besonderen Wert gelegt, um durch Schichtdickenschwankungen

⁷Zu diesem Zeitpunkt war die *in-situ*-PLD Anlage an der WERA-Beamline noch nicht betriebsbereit.

bedingte Artefakte in den Messungen zu vermeiden.

Nach Inbetriebnahme der Präparationskammer an der WERA-Beamline wurden diese Messungen an *in-situ*-präparierten Proben wiederholt, die auf elektrisch leitfähigen Nb:STO-Substraten synthetisiert wurden. Nach der Herstellung ist eine nachträgliche Kontaktierung der Oberfläche, wie sie bei Filmen auf isolierenden Substraten notwendig ist, ohne Vakuumunterbrechung durch Ausschleusen der Probe nicht möglich. Die etwas größere Gitterkonstante der neuen Substrate hat die magnetischen Eigenschaften der Filme insofern verändert, dass eine Sättigung des Ce-Gehalts nicht mehr beobachtet wurde. Dadurch ergab sich eine Verschiebung des maximalen beobachteten T_C von ca. 23 K bei 30 % auf ca. 29 K bei 40 % Dotierung (siehe Abschnitt 4.1 und Abbildung 4.2). Im Folgenden werden zuerst die NEXAFS Messungen an den *ex-situ*, dann an den *in-situ*-hergestellten Proben vorgestellt und diskutiert.

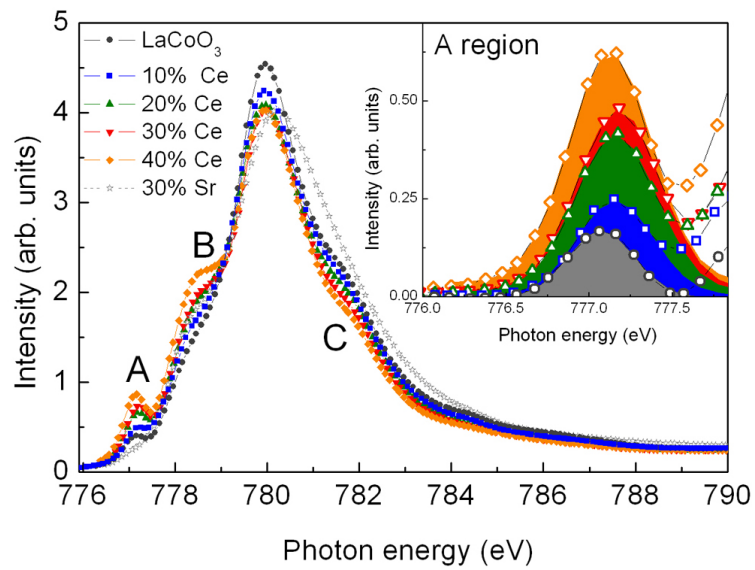
***Ex-situ* hergestellte Proben** Die Spektren wurden mit einer Auflösung von ca. 0.3 eV an der Co-L_{2,3}- und ca. 0.2 eV an der O-K-Kante gemessen. Die Co-Absorption wurde mit der TEY-Methode gemessen, während bei der Sauerstoffkante sowohl die TEY- als auch die bulksensitivere FY-Methode angewendet wurden. Die Ähnlichkeit der mit beiden Methoden gemessenen Signale stellt sicher, dass in diesem Fall auch die TEY-Spektren repräsentativ für die gesamte Schicht sind. Die bei zwei Proben aufgetretenen Abweichungen werden weiter unten ausführlich diskutiert. Die Energiekalibrierung der Messungen wurde durch die gleichzeitige Messung der Sauerstoffkante bzw. der anschließenden Messung der Ni-L-Kante einer NiO-Referenzprobe durchgeführt. Die gemessenen Energien wurden mit Literatur-EELS-Werten [84, 85] von 531.8 eV für die O-K- und 853.0 eV für die Ni-L₃-Kante verglichen und korrigiert.

Ein typisches Co-L_{2,3}-Spektrum ist in Abbildung 4.10 dargestellt. In erster Linie ist es durch die Spin-Bahn-Kopplung geprägt, die das gemessene Signal in zwei Hauptpeaks aufspaltet, den L₃-Peak bei $h\nu \approx 780$ eV und den L₂-Peak bei $h\nu \approx 795$ eV. Details der Spektren werden durch die Multiplettstruktur bestimmt. Diese wird durch die Co $3d-3d$ und $2p-3d$ Coulomb- und Austauschwechselwirkung maßgeblich beeinflusst. Sie beeinflussen zusammen mit der Stärke des Kristallfeldes der oktaedrischen Umgebung und der Hybridisierung mit den Sauerstoffnachbarn die Feinstruktur der Spektren. Des Weiteren hat der Valenzzustand der Co-Ionen einen starken Einfluss auf die Form der Spektren. Die farblich unterlegten Bereiche in Abbildung 4.10 stellen berechnete Multiplett-Spektren für Co²⁺ und Co³⁺ in LS-Konfiguration dar (s. Abschnitt 4.4.2.3) und sollen verdeutlichen, wie sich das gemessene Spektrum aus den Teilspektren der

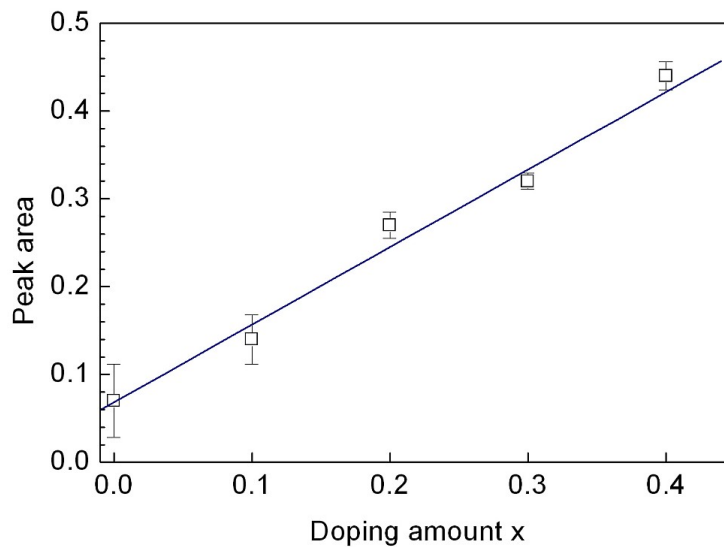
verschiedenen Valenzen zusammensetzt. Der kleine Peak A und die Schulterstruktur B gehören zum Multiplett des Co^{2+} , während die mit C markierte Schulter oberhalb des Maximums des L_3 -Peaks, aber auch die Form des L_2 -Peaks typische Merkmale der Co^{3+} -LS-Konfiguration sind [86–88].

Die Veränderung der Feinstruktur der Spektren mit steigender Dotierung von $x = 0$ bis $x = 0.4$ wird in Abbildung 4.11a dargestellt. Für eine bessere Übersicht wird lediglich der L_3 -Peak gezeigt. Die in Abbildung 4.10 mit A, B und C markierten Strukturen werden nun in Abbildung 4.11a betrachtet. Mit steigender Ce-Dotierung gewinnen die Strukturen A und B an Intensität, während die mit C markierte Schulter gleichzeitig abflacht. Im Sinne der zuvor erklärten Zusammensetzung des Spektrums bedeuten diese Veränderungen, dass der Co^{2+} -Anteil auf Kosten des Co^{3+} zunimmt. Um diesen Sachverhalt quantitativ zu untersuchen, wird die Fläche des Peaks A bestimmt und gegen die Dotierung aufgetragen. Um seine Fläche auswerten zu können, muss zuerst der Untergrund bestimmt werden. Dazu wird der L_3 -Hauptpeak durch drei Gaußpeaks gefittet. Der durch diese Peaks im Bereich des Peaks A verursachte Untergrund wird abgezogen. Der Einsatz in Abbildung 4.11a zeigt eine Vergrößerung des Co^{2+} -Peaks A nach Abzug des Untergrunds. Darin sind an dem Peak A gefittete Gaußpeaks als farbig ausgefüllte Flächen dargestellt (die Datenpunkte sind zur besseren Übersicht als offene Symbole gezeigt). Die Flächen dieser Gaußpeaks sind in Abbildung 4.11b gegen den Grad der Dotierung aufgetragen. Sie wachsen proportional zu dem Ce-Anteil in den Proben, was durch den linearen Fit verdeutlicht wird. Es kann demnach gefolgert werden, dass der Co^{2+} -Gehalt der Proben mit der Ce-Dotierung der Proben wächst, was einen Beweis für eine erfolgreiche Dotierung von LaCoO_3 mit Elektronen liefert. Die Fitgerade verläuft bei $x = 0$ nicht durch Null, wie für undotiertes LaCoO_3 zu erwarten wäre. Das bedeutet, dass diese Probe einen gewissen Grad an Co^{2+} -Anteilen enthält, die möglicherweise von einem Sauerstoffdefizit herrühren. An der undotierten Probe kann der Anteil des durch Sauerstoffdefizit verursachten Co^{2+} -Gehalts zu $\sim 10\%$ abgeschätzt werden. Falls die Ce-dotierten Proben in etwa dem gleichen Maß weniger Sauerstoff als gewünscht beinhalten, so dass die Filme der Formeleinheit $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ entsprechen, dann muss die Gerade in Abbildung 4.11b lediglich parallel nach unten verschoben werden. Ihre Steigung bleibt jedoch erhalten.

Eine ähnliche Untersuchung wurde an der Sauerstoffkante der Ce-dotierten Proben durchgeführt. Doch zuerst zu einer allgemeinen Beschreibung der Sauerstoffkanten. Abbildung 4.12 zeigt das FY-Spektrum der O-K-Kante einer undotierten LaCoO_3 -Probe. Das Spektrum gehört zu Übergängen von $1s$ in die unbesetzten Zustände



(a)



(b)

Abbildung 4.11: Die Zunahme des Co^{2+} Anteils mit wachsender Ce-Dotierung wird Anhand der Zunahme der Struktur A aus Abbildung 4.10 dokumentiert. (a) Die Co- L_3 -Kante für Ce-Dotierungen von 0 - 40 %. In dem Einsatz ist die Region des Prepeaks nach Abzug des Untergrunds dargestellt. Die farbigen Flächen werden begrenzt durch die zur Ermittlung der Fläche gefitteten Gaußkurven. (b) Fläche des Peaks A in Abhängigkeit der Ce-Dotierung. Die Fehlerbalken repräsentieren den relativen Fehler.

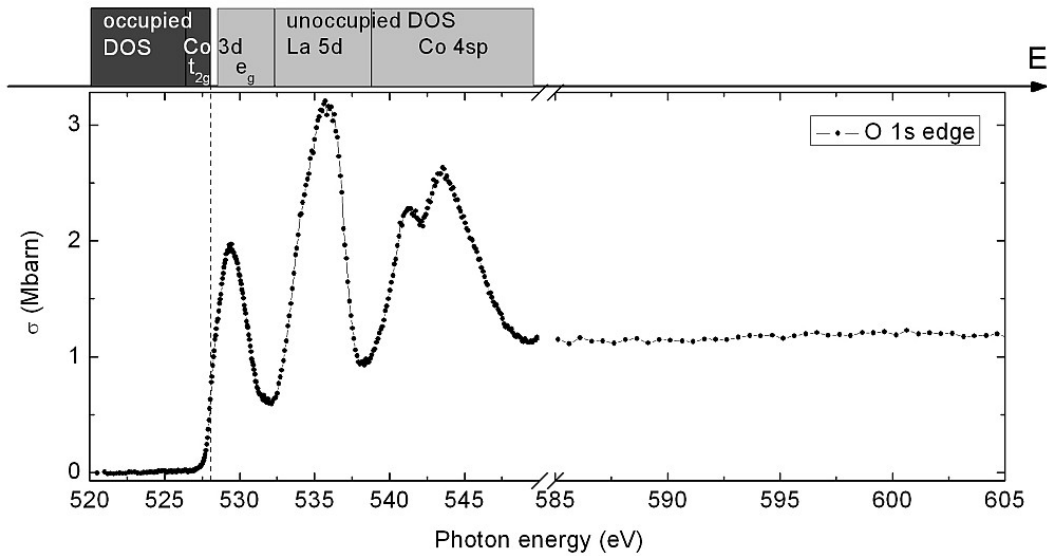
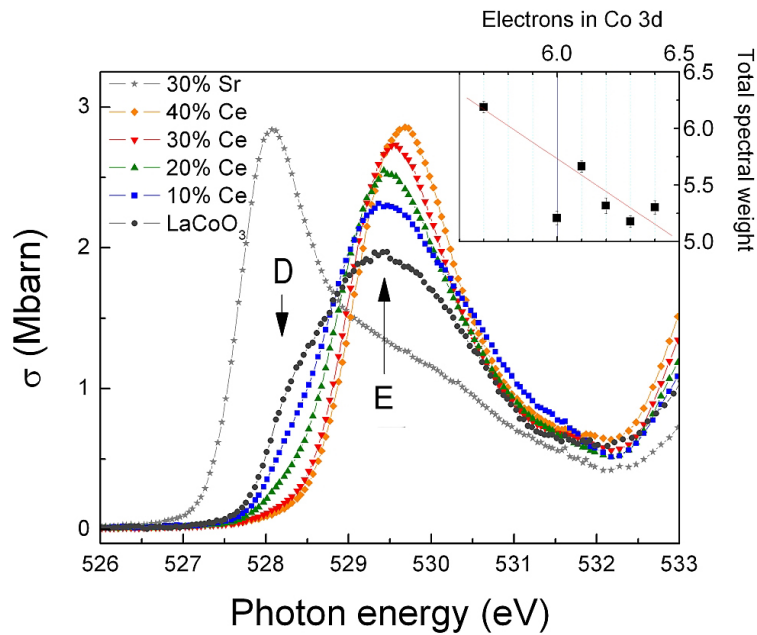


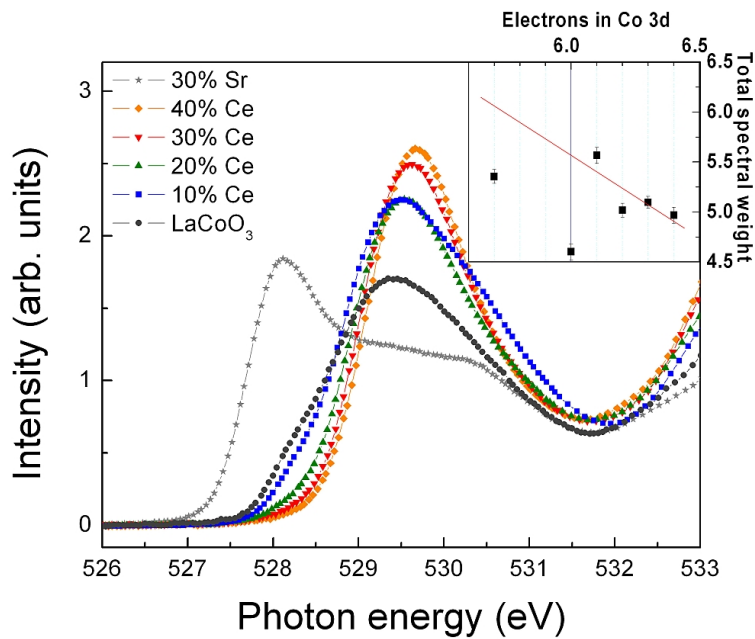
Abbildung 4.12: Die Struktur der O-K-Kante gemessen in FY an einer LaCoO_3 -Filmprobe. Die Skizze oberhalb repräsentiert die besetzte und die unbesetzte Zustandsdichte, und zeigt den Ursprung der einzelnen Peaks in dem Spektrum.

oberhalb der Fermienergie. Es zeigt somit eine Abbildung der unbesetzten DOS der Sauerstoffliganden mit den Metallionen im Festkörper. Die einzelnen Peaks können den zugehörigen Niveaus der Molekülorbitale zugeordnet werden [88–90], was schematisch im oberen Teil des Graphen 4.12 dargestellt ist. Die für die Bindung zwischen Sauerstoff und den $\text{Co}3d$ -Orbitalen interessante Struktur befindet sich bei $h\nu \approx 530$ eV. Eine Zunahme der Elektronenanzahl in den $\text{Co}3d$ -Zuständen macht sich wegen der Hybridisierung der $\text{Co}3d$ - mit den $\text{O}2p$ -Niveaus durch eine Abnahme des gesamten Spektralgewichtes in der Prepeak-Region zwischen 527 eV und 532 eV bemerkbar.

Im weiteren Verlauf werden nun die Ergebnisse der O-K-Kanten diskutiert. Die mit der für Bulk sensitiveren FY-Nachweismethode aufgenommenen Daten (Abbildung 4.13a) wurden einer Selbstabsorptionskorrektur unterzogen (siehe Abschnitt 3.1.5). Die Spektren sind auf den Wert des Absorptionskoeffizienten $\mu_{\text{O}1s}$ bei 600 eV normiert und zeigen die Entwicklung der Sauerstoffkante gemessen an Proben mit steigender Ce-Dotierung. Dabei nimmt die Intensität des Peaks E mit der Dotierung zu, was natürlich mit einer Erhöhung der Anzahl der Elektronen (also einer Reduktion der Anzahl der unbesetzten Zustände in den $\text{O}2p$ - $\text{Co}3d$ -Molekülorbitalen) nicht zu vereinbaren wäre. Ein verständlicheres Bild ergibt sich nach der Ermittlung der Peakfläche durch Integration zwischen 526.5 eV und 532 eV. Sie nimmt mit wachsender Dotierung



(a) FY Messung



(b) TEY Messung

Abbildung 4.13: (a) FY-Spektren und (b) TEY-Spektren der O-K-Kante, gemessen für Schichtproben von undotiertem, 10 - 40 % Ce-dotiertem und 30 % Sr-dotiertem LaCoO_3 . Dargestellt ist die Region, die der DOS der $\text{O}2p\text{-Co}3d$ -Molekülorbitalen entspricht. Die Einsätze zeigen die Entwicklung des Gesamtspektralgewichts mit der Anzahl Elektronen in den $\text{Co}3d$ -Zuständen.

tatsächlich ab (Einsatz in Abbildung 4.13a). Es findet offenbar mit steigender Dotierung mit Elektronen eine Umverteilung von Spektralgewicht statt, von der linken Struktur D, die wohl vornehmlich t_{2g} Zuständen entspricht, zum Peakmaximum E, also in die Gegend, in der eher e_g -Zustände erwartet werden – die Gesamtfläche schrumpft jedoch. In diesem Bild ist die Entwicklung des Gesamtspektralgewichts über die Anzahl der Elektronen in den $3d$ -Zuständen aufgetragen. Dabei wurde der lineare Fit (rote Linie) ohne Einbeziehung des 0 %-Datenpunktes durchgeführt, da dieser offensichtlich nicht zum linearen Verlauf der restlichen Datenpunkte passt. Bemerkenswert ist dennoch, dass eine solche vereinfachende Behandlung der Sauerstoffkante die Abnahme des spektralen Gewichtes infolge der Dotierung anscheinend recht gut widerspiegelt. Diese Feststellung bestätigt erneut den Erfolg der Dotierung des Kobaltates mit Elektronen durch die Substitution von La mit Ce. Die Abweichung der undotierten Probe deutet darauf hin, dass die Vorgänge in der O-K-Kante über ein einfaches Verschieben von Spektralgewicht hinausgehen. Ein vollständigeres Bild der Vorgänge an der Sauerstoffkante wird in Abschnitt 4.4.3 vorgestellt.

Abbildung 4.13b zeigt die gleichzeitig mit der TEY-Nachweismethode gemessenen Spektren. Die undotierte Probe und die mit 20, 30 und 40 % Ce-dotierten Proben zeigen (zu FY) sehr ähnliche Ergebnisse. Das spricht, wie in der Einleitung ausgeführt, für die Aussagekraft der TEY-Messungen. Die Sr-dotierte Probe, die zum Vergleich herangezogen wurde, war leider sehr dünn (ca. 80 nm Filmdicke in Vergleich zu 160 nm der anderen Proben), so dass die FY-Messung etwas überkorrigiert wurde. Das ist an dem stark überhöhten Peak D und dem etwas zu tiefen Einbruch in dem Bereich des Minimums bei ~ 532 eV zu sehen. Das Spektrum des Films beginnt ca. 2 eV vor dem des LSAT-Substrats, deshalb wurden beide Strukturen D und E, durch Annahme eines zu dünnen Films bei der Selbstabsorptionskorrektur⁸, durch die Renormierungsschritte nach Abzug des Substratsignals, zu stark hochskaliert. Die Form des Spektrums zeigt dennoch die für Sr-dotierten Proben typische Doppelpeakstruktur [91]. Das TEY-Signal der mit 10 % Ce-dotierten Probe zeigt zu viel Spektralgewicht im Bereich des Peaks E: dort ist das Signal vergleichbar mit dem Signal der mit 20 % Ce-dotierten Probe. Ein Vergleich der spektralen Gewichte (Einsätze der Abbildungen 4.13a und b) zeigt jedoch, dass die Abweichung im Rahmen der Fehlerbalken liegt.

Messungen an *in-situ* hergestellten Proben Die bisherigen Untersuchungen haben bereits gute Ergebnisse geliefert. Für ein tieferes Verständnis waren jedoch weitere

⁸Diese erfolgte unter der Annahme einer 50 nm dicken Schicht.

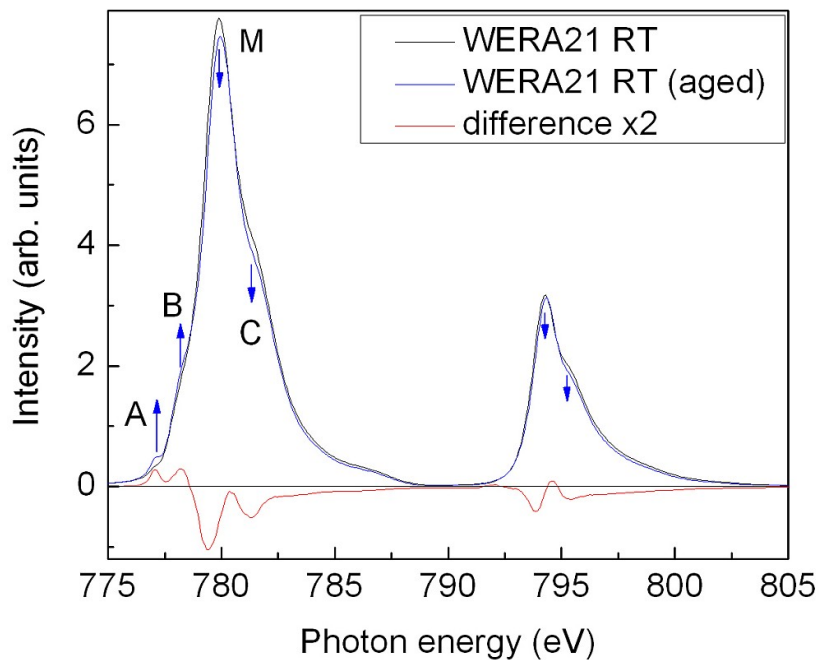


Abbildung 4.14: Vergleich von Messdaten aufgenommen bei Raumtemperatur an der Probe WERA21 ca. 1 h nach der Herstellung und vier Wochen später. Die rote Linie zeigt die Differenz der beiden Kurven.

Messungen insbesondere mit SXMCD, aber auch mit PES und ResPES nötig. Da inzwischen die *in-situ*-Herstellung zur Verfügung stand, und manche der noch anstehenden Meßmethoden noch oberflächensensitiver sind als die XAS-Methode, wurde eine Wiederholung der Messungen an Proben mit unkontaminierten Oberflächen durchgeführt, die vor allem den Vorteil hatte, dass die weiterführenden Untersuchungen am selben Probenatz möglich waren.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der NEXAFS-Untersuchung an diesem Probenatz vorgestellt, wobei nur noch zu Auffälligkeiten in den neuen Daten Bezug genommen wird. Die gemessenen Co-L_{2,3}-Kanten sind das „Bindeglied“ der alten mit den neuen Messungen. In Abbildung 4.21 sind die Spektren für die verschiedenen Ce-Konzentrationen dargestellt. Wie schon an den *ex-situ* hergestellten Proben gezeigt (vgl. Abbildung 4.11), kann eine Zunahme der Co²⁺-zugehörigen Feinstrukturen A und B beobachtet werden. Eine wesentliche Abweichung ist in den Spektren der undotierten Probe zu beobachten: im Fall der *in-situ* hergestellten Probe ist die Struktur A nicht sichtbar. Dieser Peak, der bei der *ex-situ* hergestellten Probe als durch Sauerstoffmangel verursachter Co²⁺-Anteil diskutiert wurde, ist bei der neueren Probe nicht vorhanden. Das bedeutet, dass

diese Probe zum Zeitpunkt der Messung, zwei Stunden nach ihrer Herstellung, keinen nachweisbaren Co^{2+} -Anteil besaß, was wiederum bedeutet, dass bei dieser Probe die Sauerstoffstöchiometrie sehr genau erreicht wurde. Der Unterschied in der Präparation dieser Probe lag an der Zeit, in der das Substrat vorgeheizt wurde, bevor mit der Beschichtung begonnen wurde (siehe Abschnitt 3.3). Eine weitere Messung dieser Probe, ca. vier Wochen nach ihrer Herstellung, zeigte Anteile von Co^{2+} (s. Abbildung 4.14). Die blaue Kurve zeigt eine deutliche Zunahme der Strukturen A bei 777 eV und B bei 778 eV (positives Differenzsignal; rote Linie), während die gesamte Intensität des restlichen Spektrums reduziert ist. Am deutlichsten ist diese Reduktion an der mit M markierten Stellen zu sehen. Diese Beobachtung bedeutet, dass der Sauerstoffgehalt der Proben in der Oberflächenschicht mit der Zeit abnimmt. Die Co-Ionen, die sich in den unvollständig mit Sauerstoff gefüllten Oktaedern befinden, können nicht drei Elektronen abgeben, weshalb der Sauerstoffmangel sich wie eine Elektronendotierung auswirkt. Als Folge steigt der Gehalt an zweiwertigem Co an. Diese Beobachtung macht deutlich, dass diese Systeme extrem empfindlich sind und dass selbst während einer UHV-Lagerung die Qualität der Proben merklich nachlässt, vielleicht nicht einmal so sehr durch adsorbatinduzierte Kontamination als vielmehr durch Sauerstoffverlust aus der Oberflächenschicht.

Eine Darstellung der quantitativen Analyse der Spektren mittels Multipllett-Rechnungen folgt nach der Vorstellung der SXMCD-Resultate in Abschnitt 4.4.2.3.

4.4.2.2 SXMCD

An den Proben WERA14 bis WERA18 und WERA21 wurden SXMCD-Daten aufgenommen. Diese Messungen wurden bei $T \approx 30$ K in einem externen Feld von 1.5 T (senkrecht zur Probenoberfläche) durch Messung des Probenstroms durchgeführt. Die Energieauflösung betrug 0.28 eV bei einem Zirkularpolarisationsgrad von 0.86. In den Abbildungen 4.15c und 4.15d werden die Ergebnisse der extrahierten Spektren für die Dotierungsgrade $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ und 0 gezeigt. Zur Analyse der Spektren wird im oberen Teil der Graphen eine Co- $L_{2,3}$ -Kante (Linie mit Symbolen) zusammen mit den berechneten Komponenten aus Co^{2+} - und Co^{3+} -HS- und LS-Spektren gezeigt.

Es fällt auf, dass die Intensitäten der Spektren der dotierten Proben mit dem Grad der Dotierung skalieren (vgl. Abbildung 4.15c). Die Intensitäten nehmen zu, ohne dass die Form der Spektren sich wesentlich ändert. Die SXMCD-Spektren der Ce-dotierten Proben erreichen ihre maximale Intensität bei ca. 778.5 eV, also an der gleichen energie-

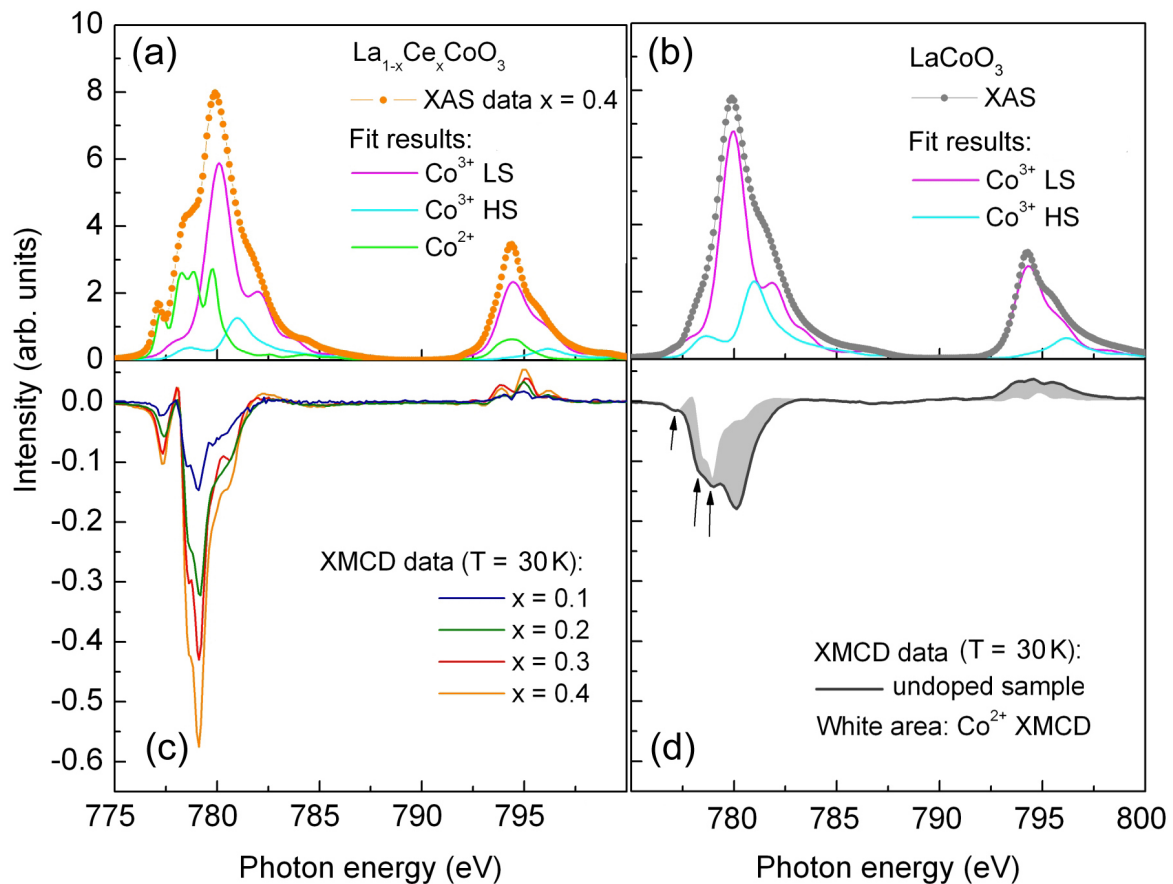


Abbildung 4.15: Gegenüberstellung von Co- $L_{2,3}$ -XAS und SXMCD-Spektren: XAS-Daten (Linie mit Symbolen) und berechneten Spektren (Linien) (a) einer $\text{La}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{CoO}_3$ -Schicht und (b) LaCoO_3 -Schicht. SXMCD an (c) $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ -Schichten (Proben WERA14–WERA18) und (d) LaCoO_3 -Schicht (WERA21). Die weiße Fläche zeigt ein Co^{2+} -SXMCD-Signal zum Vergleich. Die Pfeile markieren die Positionen der Merkmale, die von Co^{2+} stammen.

tischen Position wie das berechnete Co^{2+} -Spektrum. Die Fläche des SXMCD-Signals an der L_3 -Kante ist auffällig größer als die unter der L_2 -Kante, was nach den Summenregeln für SXMCD (siehe Gleichung 3.16 und Gleichung 3.17 auf Seite 38) bedeutet, dass ein verhältnismäßig großer Anteil des gesamten magnetischen Moments orbitalen Ursprungs ist.

Die Form des SXMCD Spektrums der undotierten Probe ist dazu deutlich verschieden, und sein Maximum fällt mit dem Maximum des gemessenen XAS-Spektrums bzw. mit dem Maximum des berechneten Co^{3+} -HS-Spektrums zusammen. Die unterschiedlichen Positionen der Maxima der SXMCD-Signale führen zu der Schlussfolgerung, dass in den dotierten Schichten die dotierungsinduzierten Co^{2+} -Anteile für den Magnetismus der

Proben verantwortlich sind, während bei der undotierten Probe der Magnetismus von Co^{3+} stammt. Die Fläche des Co^{3+} -Signals ist grau unterlegt. Die ausgesparte Fläche zeigt die Multipllett-Form eines Co^{2+} -SXMCD-Signals. Man erkennt deutlich in dem Co^{3+} -Spektrum an den mit Pfeilen markierten Stellen die drei Strukturen, die zum Co^{2+} -Spektrum gehören. Damit ist auch in dieser Messung klar zu sehen, dass Anteile von Co^{2+} in der undotierten Probe vorhanden sind. Allerdings sieht man auch deutlich, dass die Übereinstimmung sich nur auf die *Positionen* der Strukturen beschränkt. Die *Formen* der Signale passen nicht sehr gut zusammen. In erster Näherung kann dem Co^{2+} -Signal durch Faltung eine größere Gaußverbreiterung gegeben werden, um folgendem Umstand Rechnung zu tragen: ist Sauerstoffdefizit tatsächlich die Ursache für den Co^{2+} -Gehalt der Probe, dann verursachen die Fehlstellen eine zufällig verteilte Störung der Symmetrie um die betroffenen Co-Ionen. Die Übereinstimmung nach der Faltung einer Gaußfunktion mit einer Breite von 0.7 eV auf das berechnete Spektrum ist besser, jedoch immer noch nicht befriedigend. Verständlich wird dies, wenn man bedenkt, wie groß der Einfluss einer Fehlstelle auf einem Sauerstoffplatz ist: die Symmetrie um das betrachtete Co-Ion wird ja von oktaedrisch auf pyramidal reduziert. Damit kann das SXMCD-Signal für Co^{2+} in Oktaedersymmetrie nur schlecht diese Co^{2+} -Anteile beschreiben. Hier öffnet sich also im Prinzip eine Möglichkeit zwischen dotierungsinduziertem bzw. durch Sauerstoffmangel verursachtem Co^{2+} zu unterscheiden. Jedenfalls ist die qualitative Aussage möglich, dass ca. 7 % Co^{2+} ein Signal⁹ ausmacht, welches fast so viel Intensität aufweist wie das SXMCD-Signal des Co^{3+} -HS.

Durch Anwendung der Summenregeln für SXMCD wurden aus den Spektren Spin- und Bahnmomente m_{spin} und m_{orb} extrahiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.16 dargestellt. Spin- und Bahnmoment nehmen für die elektronendotierten Proben linear mit der Dotierung zu und sind laut Abbildung 4.17 auf Seite 77 auch vom Magnetfeld abhängig. Das Verhältnis von Orbital- zu Spinmoment ist mit ca. 0.2 für LaCoO_3 -Schicht näher an dem von Chen et al. [54] für metallisches Kobalt gemessenen Wert von ca. 0.1, während die elektronendotierten Filme mit ca. 0.5 viel höher liegen, und eher vergleichbar mit dem von Haverkort et al. [86] an einem LaCoO_3 -Einkristall (in einem externen Feld eines 7 T-Magneten) gemessenen Wert von 0.5 sind. Dieser Wert wurde von Haverkort et al. in einem Modell einer Mischung aus LS- und HS- Co^{3+} -Ionen erklärt. Im Gegensatz zu dem von Korotin et al. [1] als Ergebnis einer LDA+U-Studie vorgeschlagenen Szenario wird bei Haverkort et al. der Co^{3+} -IS zur Erklärung des magnetischen Verhaltens von LaCoO_3 in Folge von Multipllett-Berechnungen an einem

⁹Dieser Wert stellt ein Ergebnis aus Abschnitt 4.4.2.3 auf Seite 78 dar und wird dort näher erläutert.

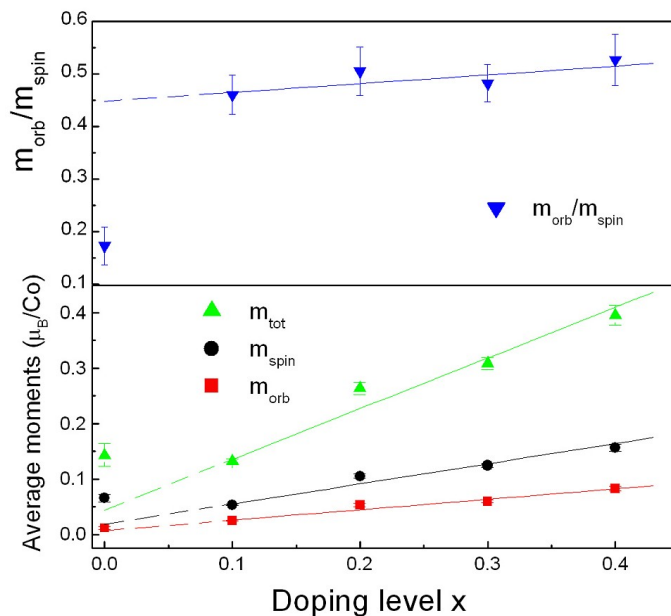


Abbildung 4.16: Magnetische Momente abgeschätzt nach Anwendung der SXMCD-Summenregeln auf die gemessenen SXMCD-Signale.

CoO_6 -Oktaeder ausgeschlossen.

Die hier gezeigten SXMCD-Spektren haben im Gegensatz zu den von Chen et al. an metallischem Kobalt gemessenen Daten eine sehr starke Multiplettstruktur. Diese Beobachtung kann als Hinweis dafür gesehen werden, dass die Ursache des Magnetismus in den Schichten nicht metallische Kobaltcluster sind, sondern Co-Ionen mit lokalisierten $3d$ -Elektronen. Die totalen magnetischen Momente, die aus den SXMCD-Amplituden entsprechend $\langle L_z \rangle + 2 \langle S_z \rangle$ abgeschätzt werden können, ergeben für die undotierte Probe einen mit dem Sättigungswert der SQUID-Magnetisierungsmessung vergleichbaren Wert (siehe Abbildung 4.3b). Allerdings musste der Wert, der für die undotierte Probe berechnet wurde, für einen Gehalt von ca. 7 % Co^{2+} korrigiert werden. Dieser Wert stellt ein Ergebnis der Fitprozedur aus Abschnitt 4.4.2.3 dar und ist genauer als der im Abschnitt 4.4.2.1 abgeschätzte Wert. Die weiße Fläche, die diesen Anteilen von Co^{2+} entspricht (Abb. 4.15d), ist in etwa so groß wie das Spektrum der mit 10 % Ce-dotierten Probe (Abbildung 4.15c), also wurde der Wert des totalen magnetischen Moments dieser Probe vom Ergebnis der undotierten Probe abgezogen. Für die Ce-dotierten Proben bedürfen die Ergebnisse im Vergleich zu den SQUID-Resultaten einer eingehenderen Diskussion. Zuerst muss festgestellt werden, dass die minimal erreichbare Temperatur in der SXMCD-Apparatur bei allen dotierten Proben oberhalb der Curie-Temperatur

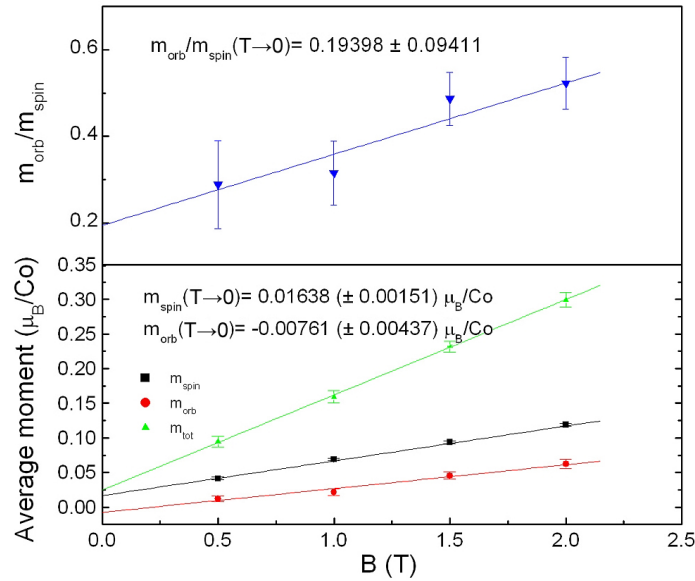


Abbildung 4.17: Magnetische Momente feldabhängig an einer frisch präparierten mit 30 % Ce-dotierten Probe gemessen. Ein Vergleich der Datenpunkte bei 1.5 T mit den Datenpunkten der ebenfalls mit 30 % Ce-dotierten Probe (WERA15) in Abbildung 4.16 zeigt eine sehr gute Übereinstimmung.

der Proben lag. Damit ist klar, dass die Proben magnetisch nicht in Sättigung waren, wodurch die niedrigeren Ergebnisse für die mit 30 % und mit 40 % Ce-dotierten Proben erklärbar sind. Für die 10 %-Probe können keinerlei Vergleiche gezogen werden, da selbst in den SQUID-Messungen zu sehen ist, dass diese Probe sich noch im Übergang befindet und noch bei weitem nicht gesättigt ist (vgl. Abb. 4.2a auf Seite 49). Bei der 20 %-Probe könnten die Hinweise aus PES auf Abweichungen in der Stöchiometrie helfen, die hier beobachtete Abweichung zu erklären.

Die linearen Regressionen für die dotierten Proben sind in Abbildung 4.16 eingezeichnet. Sehr auffällig ist, dass das Spinnmoment der undotierten Probe stark von dem extrapolierten Trend der dotierten Proben abweicht. Diese Beobachtung lässt sich damit erklären, dass die undotierte Probe mit ihrer Curie-Temperatur von 85 K als einzige voll in Sättigung ist, man also bei ihr das maximale Spinnmoment misst. Für die dotierten Proben bedeutet dies, dass die tatsächlichen Momente höher liegen als die gemessenen.

In Abbildung 4.17 sind die magnetischen Momente einer mit 30 % Ce-dotierten Schicht gezeigt, gemessen bei einer Temperatur von $T = 30$ K unter Variation der Feldstärke von 0.5 bis 2 T. Die Feldstärke wurde in Schritten von 0.5 T geändert. Die jeweilige lineare Regression ist ebenfalls eingetragen. Extrapoliert auf 0 T ergeben sie den Anteil

der Momente, der spontan ferromagnetisch ordnet. Die mit dem Feld veränderliche Komponente ist der paramagnetische Teil der Momente. Man sieht, dass das Orbitalmoment im Rahmen der Fehlergrenzen auf Null zurückgeht, während man von den Spins ein spontanes Moment von $0.02 \mu_B/\text{Co}$ zu erwarten hat.

Diese Messung wurde an einer eigens dafür frisch präparierten Probe durchgeführt. Ein Vergleich der Datenpunkte bei 1.5 T in Abbildung 4.17 mit den Ergebnissen an der ebenfalls 30 % Ce-dotierten Probe in Abbildung 4.16 illustriert die hohe Reproduzierbarkeit der Methode.

4.4.2.3 Multiplett-Auswertung

Für die qualitative Auswertung der an der Co-L-Kante gemessenen Spektren wurden atomare Multiplettberechnungen nach der in Abschnitt 2.2.4 beschriebenen Methode durchgeführt. Die Berechnungen für Co^{2+} und Co^{3+} unter Verwendung der O_h -Kristallfeldsymmetrie sind in Abbildung 4.18 für verschiedene Kristallfelder dargestellt. Die roten Balken markieren die Ergebnisse der Multiplettübergänge. Deren jeweilige Position und Intensität wird durch die Lage und Höhe der eingezeichneten Balken angegeben. Die Spektren ergeben sich daraus durch Berücksichtigung der Instrumentauflösung (Gauß-) und der natürlichen Linienbreite (Lorentzprofil). Die Instrumentauflösung beträgt in diesem Energiebereich 0.3 eV. Das Lorentzprofil wurde auf 0.2 eV (0.1 eV) für L_3 und 0.4 eV (0.3 eV) für L_2 gesetzt (Werte in Klammern für Co^{2+}). Genaugenommen haben alle Zustände unterschiedliche Lebensdauern, was aber bei über 600 möglichen Linien einen unverhältnismäßig hohen Rechenaufwand ausmacht. Die Wahl verschiedener Linienbreiten für $L_{2,3}$ stellt daher einen Kompromiss dar, führt jedoch zu guten Ergebnissen beim Vergleich der Rechnungen mit den Daten [29].

Für die Probenserie WERA14 bis WERA18 und WERA21 (siehe Tabelle 4.1) wurden Co- $L_{2,3}$ -Spektren bei Raumtemperatur und $T = 30$ K gefittet. Dazu wurden zuerst 1300 Co^{3+} -Spektren berechnet, um den Parameterraum von 1.3 bis 2.3 eV in 0.1-eV-Schritten fürs Kristallfeld und von -3.0 bis 9.0 eV ebenfalls mit einer Schrittweite von 0.1 eV für die Ladungstransferenergie abzudecken. Für Co^{2+} wurden insgesamt 16 Spektren berechnet, da nur die Stärke des Kristallfeldes variiert wurde. Eine Vorsimulation hatte ergeben, dass bei den Co^{2+} -Spektren die Berücksichtigung von Ladungstransfereffekten lediglich zu Entstehung und Verschiebung von kleinen Nebenpeaks (sog. Satelliten) führt. Da der Beitrag dieser Nebenpeaks an dem gesamten Spektralgewicht der berechneten Co^{2+} -Kanten nur wenige Prozent beträgt und Co^{2+} seinerseits einen erwarteten Beitrag

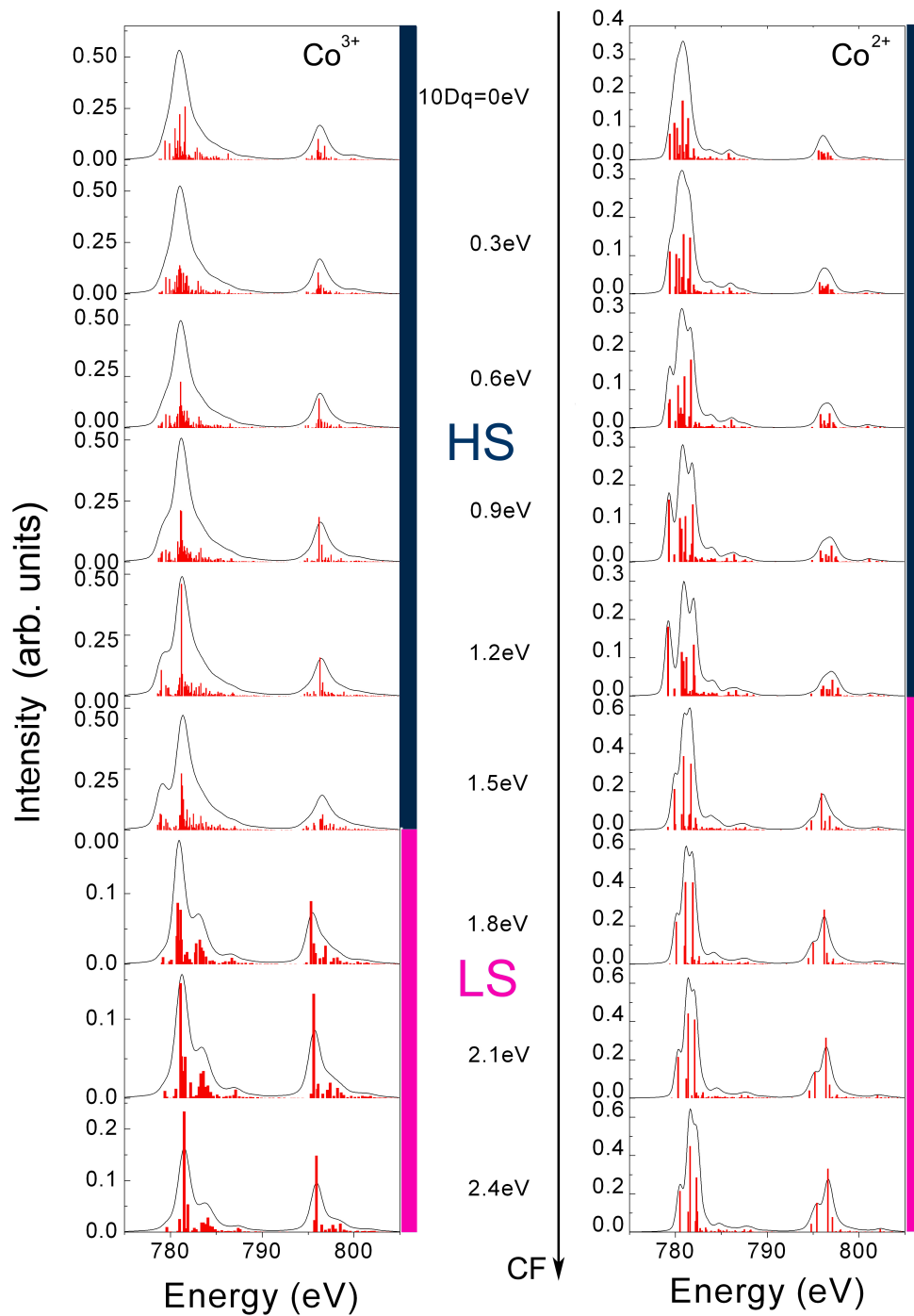


Abbildung 4.18: Berechnung der Multiplett-Struktur von Co^{3+} und Co^{2+} in O_h -Symmetrie unter Berücksichtigung von Ladungstransfer-Effekten. Die Kristallfeldenergie $10Dq$ wird in 0.3 eV Schritten verändert. Die farbigen Balken markieren den HS- zu LS-Übergang.

von maximal 40 % an der Gesamtintensität liefert, konnte man keine Signifikanz davon erwarten, und so hat man sich zu einer Reduktion der Anzahl an möglichen Fitparameter entschieden. Die Ladungstransferenergie wurde für Co^{2+} auf 3 eV festgesetzt, wobei dieser Wert einen Schätzwert darstellt. Nach Sichtung der Simulationsergebnisse und ersten Vergleichen mit den Daten wurde die Anzahl der in Frage kommenden Spektren auf 223 für Co^{3+} HS und 91 für Co^{3+} LS eingeschränkt. Co^{2+} wurde auf sechs Spektren reduziert. Im Anschluss wurden die berechneten Spektren unter Verwendung des Levenberg-Marquardt-Algorithmus an die Messdaten gefittet. Dabei wurde von

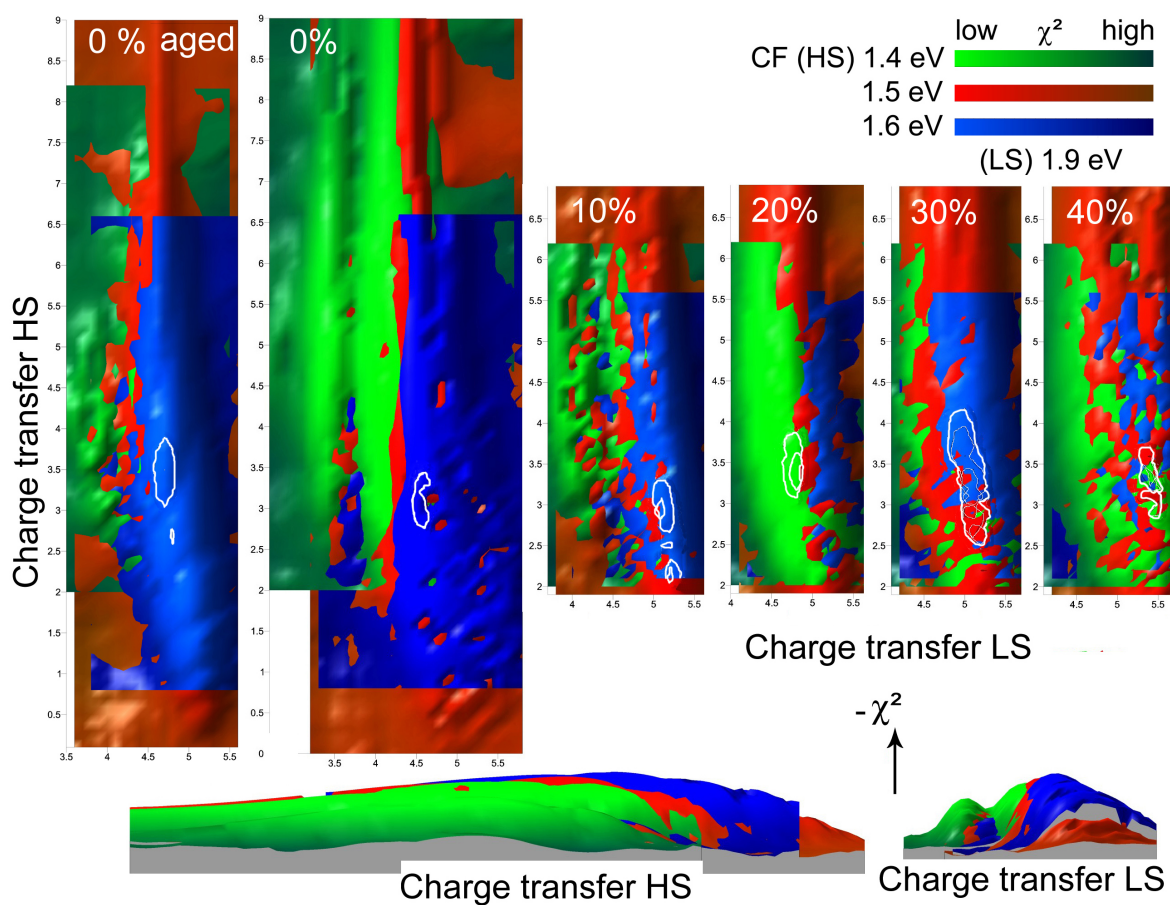


Abbildung 4.19: χ^2 -„Landschaften“ der Raumtemperatur-Fitergebnisse. Die weiß markierten Gebiete haben χ^2 -Werte, die sich im Bereich von 2σ um das Minimum befinden. Auf den x- und y-Achsen sind die Ladungstransferparameter für Co^{3+} LS bzw. HS aufgetragen. Im unteren Teil des Bildes sind Seitenansichten der 0 % Daten dargestellt. Die z-Richtung, also die Höhe der „Landschaften“ ist proportional zu $-\chi^2$. Die drei Farben stehen für die drei verschiedenen Werte der Kristallfeldaufspaltung für Co^{3+} HS. Die Helligkeitsstufen repräsentieren Werte für χ^2 : hell=niedrig; dunkel=hoch. Ein Schattenwurf von links nach rechts erzeugt einen „3D-Effekt“.

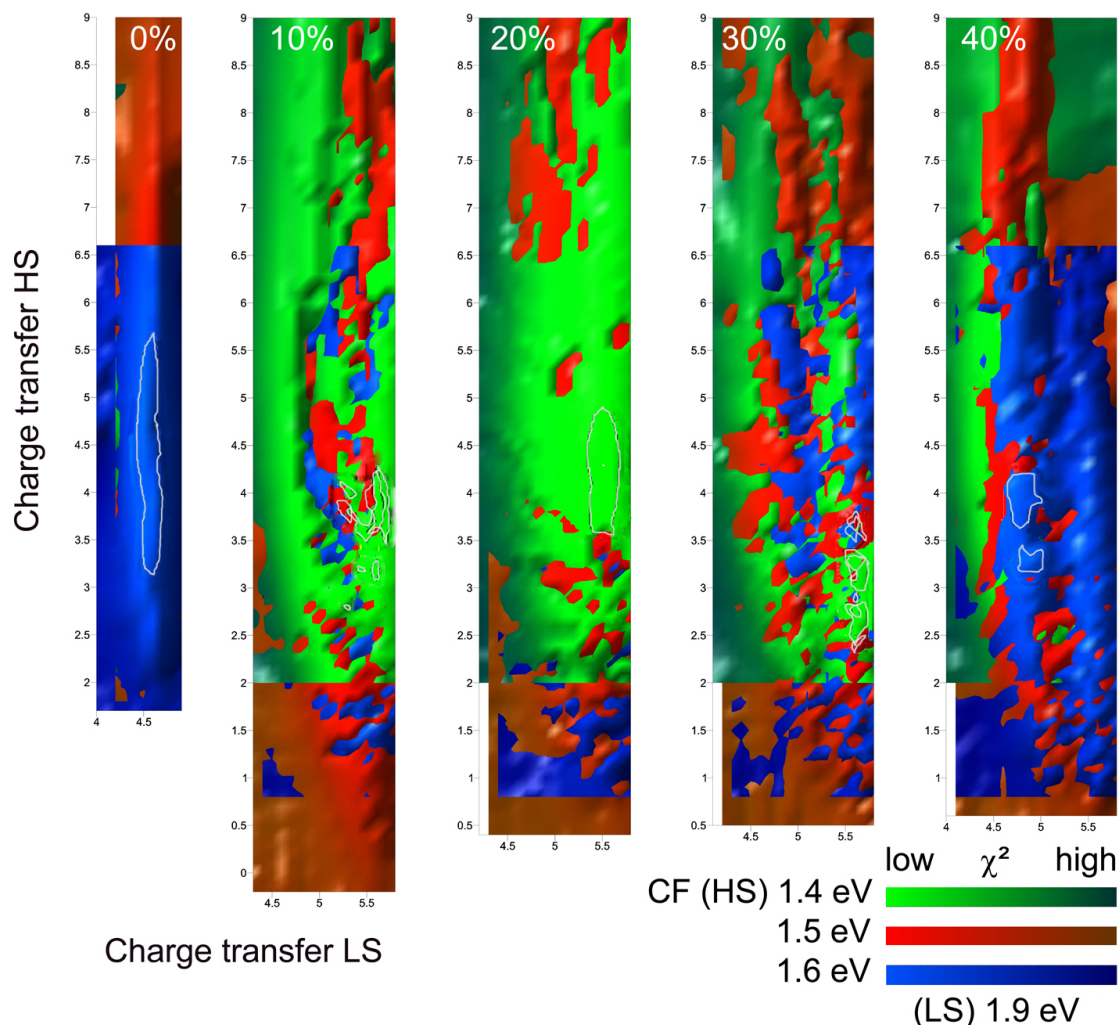


Abbildung 4.20: χ^2 -„Landschaften“ der Tieftemperatur-Fitergebnisse.

einem Modell ausgegangen, in dem die Spektren Co^{3+} -HS-, Co^{3+} -LS- und Co^{2+} -Anteile besitzen. Dass der IS-Zustand bei diesem Modell nicht berücksichtigt wurde, ist ein Ergebnis der Berechnungen: im gesamten Parameterraum ist der IS-Zustand nie der energetisch tiefstliegende Zustand gewesen, und zwar weder bei Rechnungen für $T = 0$ noch für 300 K. Alle möglichen Kombinationen aus den drei Spektrenklassen wurden gebildet. Angestrebt wurde eine χ^2 -Minimierung durch Variation der Intensität und relativen Energieposition der drei Komponenten. Die einzige Ausnahme, bei der nur zwei Komponenten verwendet wurden, nämlich Co^{3+} LS und HS, stellt die Rechnung an der frisch präparierten undotierten Probe bei Raumtemperatur dar. Die Wiederholungsmessung, die vier Wochen nach Präparation durchgeführt wurde, wies bereits einen gewissen Co^{2+} -Anteil auf und musste daher zusätzlich mit Co^{2+} -Spektren gefittet

werden.

In den Abbildungen 4.19 bis 4.20 sind χ^2 -„Landschaften“ der Fits dargestellt. An den x- und y-Achsen können die Ladungstransferenergien für die Co^{3+} -LS- und HS-Spektren abgelesen werden. Die Höhenprofile, die der z-Achse entsprechen, dargestellt in Richtung beider Ladungstransferachsen im unteren Teil der Abbildung 4.19, gehören zu der undotierten Probe und sind proportional zu $-\chi^2$. Das bedeutet: je höher der „Berg“, desto kleiner der zugehörige Wert für χ^2 und desto besser der Fit. Schliesslich stehen die drei Farben für die unterschiedlichen Kristallfeldaufspaltungen (KF), die bei den Co^{3+} -HS-Spektren eine Rolle gespielt haben: grün 1.4 eV, rot 1.5 eV und blau 1.6 eV. Alle Co^{3+} -LS-Spektren, die für die Fits in Frage gekommen sind, hatten einen KF-Wert von 1.9 eV. Die Co^{2+} -Anteile haben laut Fit zwar HS-Charakter, jedoch wurde aus bereits aufgeführten Signifikanzgründen darauf verzichtet, den Spinzustand zu dieser Valenz anzugeben.

Die weiß umrandeten Stellen in den Aufsichtplots markieren die Bereiche der Fits, deren χ^2 sich im Bereich von 2σ um das Minimum befinden („Signifikanzbereiche“). Wenn in manchen Plots mehr als nur eine weiße Kontur zu sehen ist, bedeutet dies, dass zwar das absolute Minimum sich bei dem KF-Wert befindet, dessen Farbe dargestellt ist, aber andere KF-Werte χ^2 -Werte besitzen, die ebenfalls dem optimalen sehr nahe kommen. Allgemein lassen sich die Ergebnisse der Plots wie folgt zusammenfassen:

1. Die Signifikanzbereiche der Fits stellen in den Parameterraum weitgehend zusammenhängende und kleine Bereiche dar.
2. In LS-Richtung sind die Bereiche viel schmaler als in HS-Richtung. Sehr gut sichtbar ist dies in Abbildung 4.19 in den Bergrückenplots zu sehen: in Richtung der HS-Achse sind diese Bergrücken langgezogen und verändern sich nur langsam über mehrere Elektronenvolt. In LS-Richtung dagegen ist ein recht scharfes Maximum zu erkennen. Das bedeutet, dass die Form der Co^{3+} -HS-Spektren nicht sehr stark mit den Ladungstransferparametern variiert. Gleichzeitig repräsentiert HS bei den Temperaturen, bei denen die Messungen durchgeführt wurden, prozentual den kleineren Anteil, was eine genauere Bestimmung der Parameter ebenfalls erschwert.
3. Je größer die Ce-Konzentration in den Proben (angezeigt durch die Prozentangaben in den oberen Teilen der Plots), desto größer ist die Durchmischung der Parameter. Das ist ebenfalls verständlich, da mit wachsender Ce-Dotierung der Anteil des

Co^{2+} steigt, wodurch die Bestimmung der Co^{3+} -Parametern immer schwieriger wird bzw. mit größerem Fehler behaftet ist.

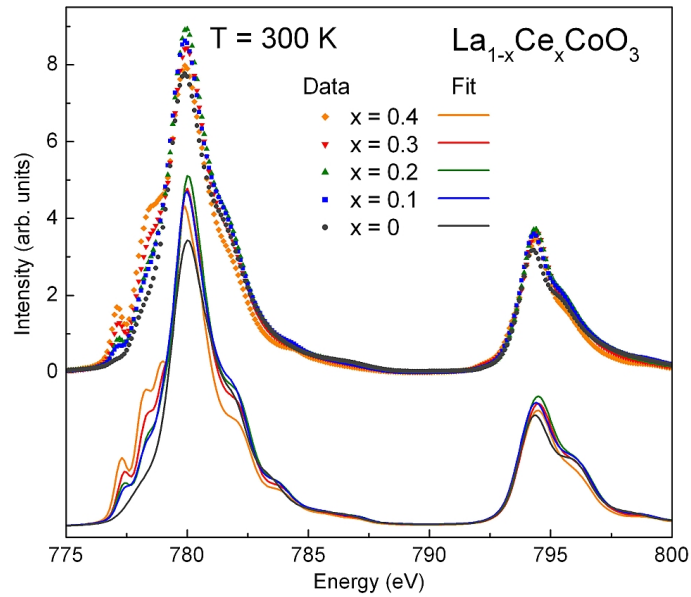
4. Zwischen der Raumtemperatur- (RT) und der Tieftemperatur- (TT) Messreihe gibt es eine Verschiebung der Signifikanzbereiche in HS-Richtung um 0.5–1 eV zu größeren Werten hin. Einen weiteren Unterschied neben der Temperatur stellt das Alter der Proben dar: die RT-Messungen wurden sofort nach der Herstellung, die TT-Messungen 4 Wochen später durchgeführt.

Abbildung 4.21 zeigt die Gegenüberstellung der Daten und Fitergebnisse für beide Temperaturen, wobei die Messdaten zur besseren Übersicht nach oben verschoben dargestellt sind. In beiden Fällen kann eine sehr gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Spektren festgestellt werden. Es wurden nicht nur die Hauptmerkmale reproduziert, wie z. B. die zu Co^{2+} zugehörigen Strukturen um 777.5 eV. Insbesondere konnten auch die kleinen Ladungstransfersatelliten bei 784 eV und 786.7 eV wiedergegeben werden.

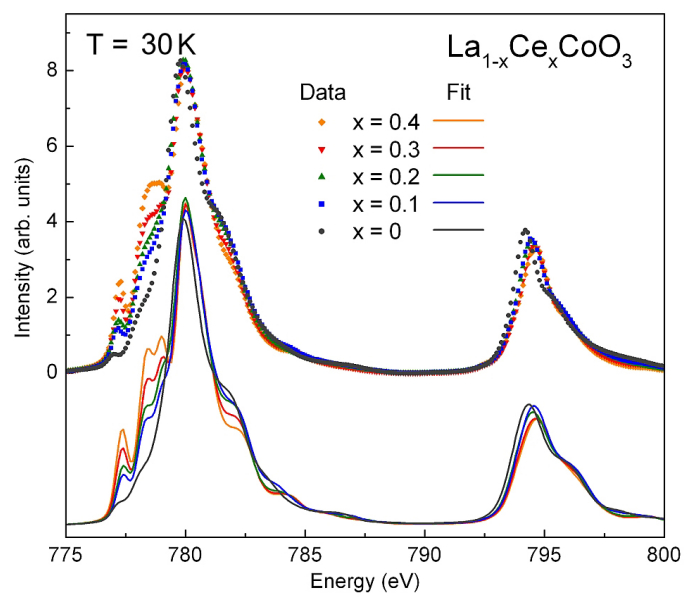
Die Anteile der drei Co-Spezies, die zum Fitten der Messdaten verwendet wurden, sind quantitativ untersucht worden und in Abbildung 4.22 dargestellt. Zur quantitativen Bestimmung der Konzentrationen wurden die berechneten Spektren entsprechend der Anzahl der Löcher im $3d$ -Band normiert. Dabei wurde die Beimischung von Ladungstransferzuständen für jedes Spektrum berücksichtigt.

In Abbildung 4.22 sind die RT-Daten als offene, die TT-Daten durch ausgefüllte Symbole dargestellt. Die linearen Fits stellen eine Sichthilfe dar. Man beobachtet eine ähnliche Entwicklung der Konzentrationen, was die Steigung der Verläufe angeht. Mit steigender Dotierung steigt der Co^{2+} -Gehalt an, während die Co^{3+} -Anteile in etwa halb so schnell abfallen.

Eine deutliche Zunahme des Co^{2+} -Gehaltes kann zwischen der RT- und der TT-Serie festgestellt werden. Ein solcher Effekt ist mit der Temperaturänderung nicht erklärbar und ist sehr wahrscheinlich auf eine Reduktion des Sauerstoffgehaltes der Probenoberflächen mit der Zeit durch die Lagerung im Ultrahochvakuum (UHV) zurückzuführen. Dieser Effekt wurde qualitativ in Abschnitt 4.4.2.1 besprochen und kann hier durch die Ergebnisse der Fits quantifiziert werden. Im Mittel beträgt die Zunahme des Co^{2+} -Anteils $\sim 10\%$. Die Fits haben jedenfalls die Annahme bestätigt, dass nicht nur die undotierten Proben davon betroffen sind. Am Spektrum der Probe WERA21 waren die



(a)



(b)

Abbildung 4.21: Vergleich zwischen Messdaten und Multiplett-Berechnungen an der Co-L_{2,3}-Kante. (a) T = 300 K. (b) T = 30 K.

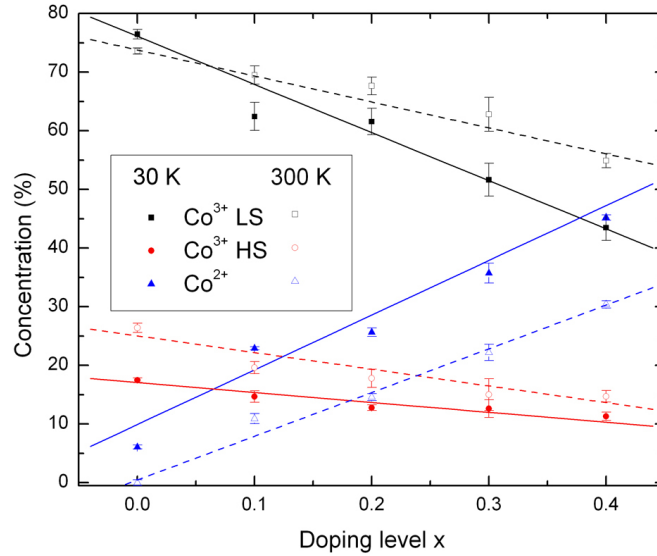


Abbildung 4.22: Anteile von Co^{2+} und Co^{3+} LS und HS dotierungsabhängig aufgetragen.

zusätzlich entstandenen Co^{2+} -Details bei der Wiederholungsmessung sofort offensichtlich. Aussagen über eine Zunahme des Co^{2+} -Gehalts an den dotierten Proben waren erst nach Beendigung der Rechnungen möglich. Entsprechend verändern sich die Co^{3+} -LS- und Co^{3+} -HS-Anteile. Co^{2+} nimmt zu, deshalb muss Co^{3+} abnehmen, und zwar verteilt sich diese Abnahme in etwa gleichmässig auf HS und LS.

Die Werte der Ladungstransferenergien für den RT- und den TT-Bereich, die sich aus den Fits ergeben, sind in Abbildung 4.23a und 4.23b gegen den Dotierungsgrad aufgetragen. Die Fehlerbalken entsprechen den Signifikanzbereichen aus den χ^2 -Plots. Aus den bei der Diskussion der χ^2 -Landschaften genannten Gründen sind die Fehlerbalken in HS-Richtung sehr groß und lassen keine eindeutigen Trends erkennen. Die Linien stellen Sichthilfen dar, und im Falle der HS-Daten repräsentieren sie den gewichteten Mittelwert der Daten. Die Verschiebung des Mittelwerts um ca. 0,7 eV nach oben von der RT- zu der TT-Messreihe ist von der Größenordnung der Fehlerbalken und deshalb vernachlässigbar.

Wegen der schärferen Struktur der χ^2 -Plots in LS-Richtung lässt sich hier eine dotierungsabhängige Zunahme erkennen. Sie ist für beide Temperaturbereiche erkennbar, bei der TT-Messreihe scheint die Veränderung bereits nach der 20 %-dotierten Probe abgeschlossen zu sein. Es ist fraglich, ob diese schnellere Veränderung bei der TT-Messreihe echt ist. Fest steht dennoch: für beide Temperaturen beginnt die Entwicklung mit $\sim 4,5$ eV

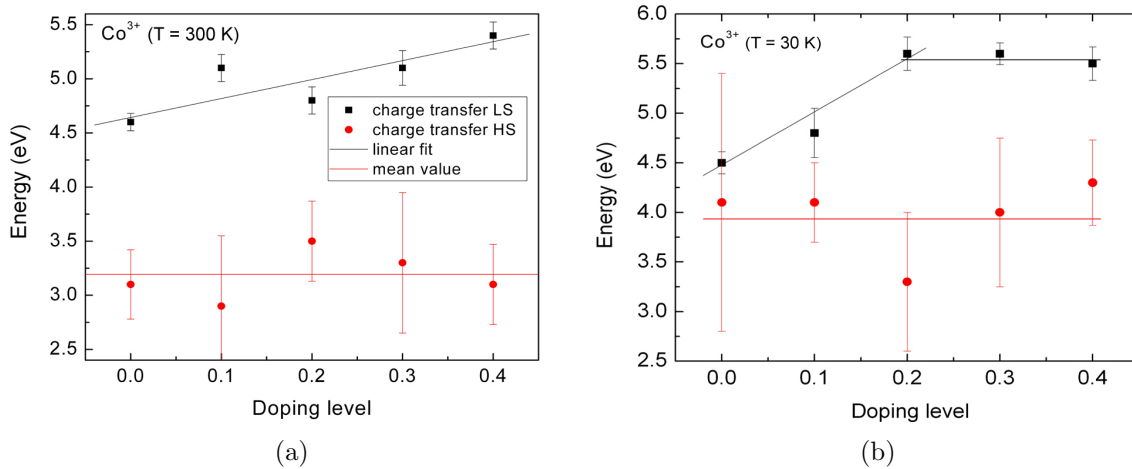


Abbildung 4.23: Ladungstransferenergien für Co^{3+} LS und HS dotierungsabhängig aufgetragen. (a) $T = 300$ K. (b) $T = 30$ K.

bei der undotierten Probe und endet bei ~ 5.5 eV bei dem Dotierungsgrad von 0.4. Diese Veränderung der Ladungstransferenergie kann mit dem steigenden Toleranzfaktor T^* erklärt werden und gliedert sich perfekt in die Reihe der in den Abschnitten 4.1.1 und 4.1.2 angestellten strukturellen und magnetischen Beobachtungen: ein steigender Ce-Gehalt bedeutet eine Vergrößerung des Winkels zwischen den Sauerstoffoktaedern, was eine Abnahme der effektiven Hybridisierung zur Folge hat. Deshalb muss immer mehr Energie aufgewendet werden, um Ladung von $\text{O}2p$ nach $\text{Co}3d$ zu transferieren. Die Abnahme der Hybridisierung spiegelt sich auch in den Sauerstoffkanten wider (s. Abbildung 4.13a). Die Verschiebung der Struktur A zu größeren Energien sowie die Abnahme des spektralen Gewichtes kann auch als Folge des Rückgangs der Bindung zwischen Sauerstoff und Kobalt verstanden werden: weniger Überlapp bedeutet weniger DOS mit $\text{Co}3d$ -Charakter. Die dotierungsbedingten Effekte (vgl. Abschnitt 4.4.2.1) dürften dennoch überwiegen.

4.4.3 Diskussion: Folgerungen für das Gesamtbild

Die Ladungstransferenergie Δ_c , die nach den Ergebnissen des Fits aus Abschnitt 4.4.2.3 im Bereich von 4.5–5.5 eV für Co^{3+} LS und ca. 3–4 eV für Co^{3+} HS liegen, lassen sich mit der Korrelationsenergie U vergleichen. In der Literatur findet man für LaCoO_3 , je nachdem mit welcher Methode U berechnet wurde, Werte zwischen 5 eV und 7.8 eV und für Δ_c Werte, die zwischen 2 eV und 4 eV liegen [1, 8, 86, 92]. Die in der gegenwärtigen

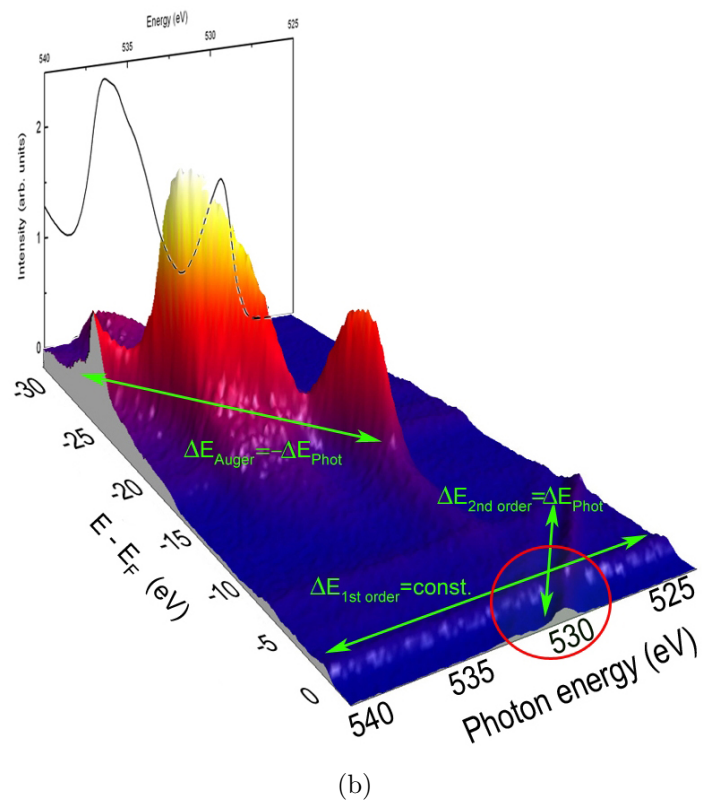
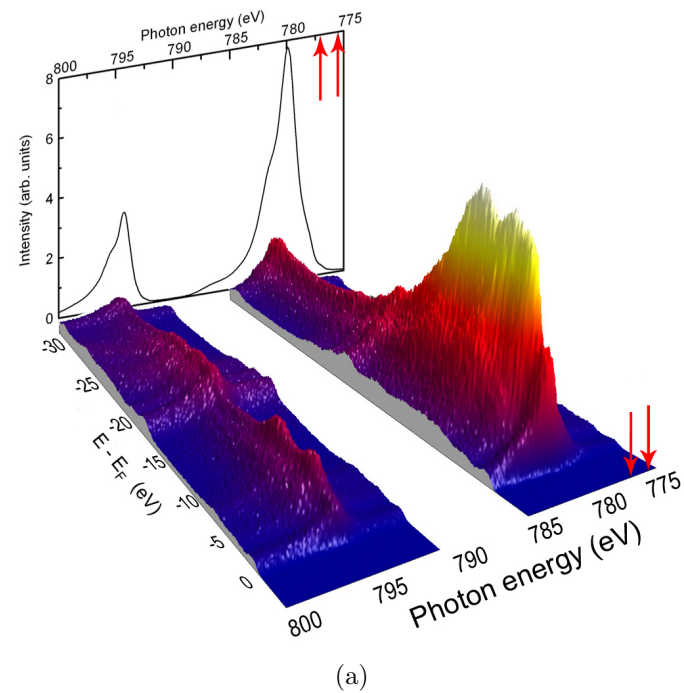


Abbildung 4.24: Resonante Photoemission gemessen an einer undotierten LaCoO_3 -Schicht (WERA21). Durch Addition aller Augerelektronen zu einer Photonenenergie erhält man das zugehörige Absorptionsspektrum. (a) $\text{Co}2p3d$ -Resonanz. (b) $\text{O}1s2p$ -Resonanz.

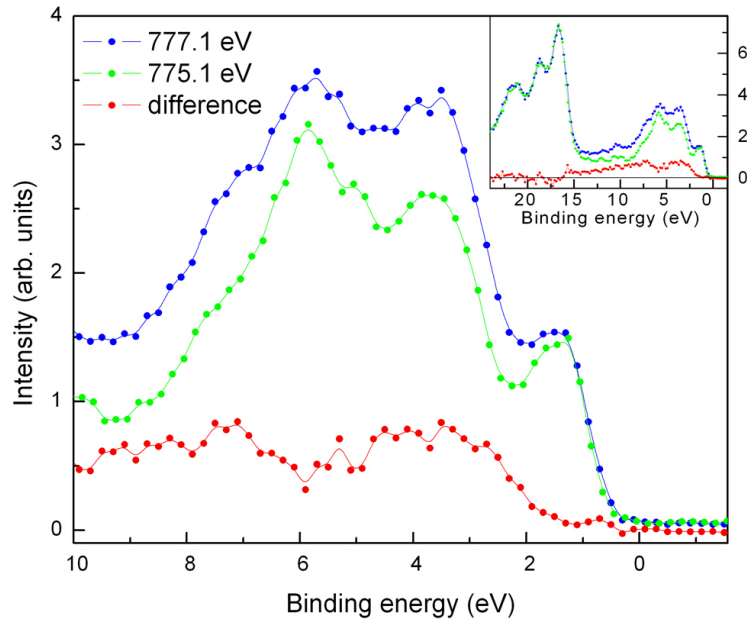


Abbildung 4.25: Co $2p3d$ -resonante Photoemission an einem undotierten LaCoO $_3$ -Film (WERA21). Zwei Spektren aus dem Bereich vor der Resonanz (siehe rote Pfeile in Abb. 4.24a) wurden ausgewählt und voneinander abgezogen. Der Einsatz zeigt den gesamten Messbereich.

Arbeit für Δ_c erhaltenen Werte sind hoch im Vergleich zu den Literaturdaten. Letztere basieren jedoch auf Experimenten, die an (ein- bzw. polykristallinen) *Volumenproben* durchgeführt wurden. Außerdem wurde noch nie elektronendotiertes LaCoO $_3$ untersucht. Die epitaktische Verspannung, die den Filmen durch die Substrate aufgeprägt wird, führt zu einer Verringerung der Symmetrie, da die Filme in *a*- und *b*-Richtung gedehnt, in *c*-Richtung aber gestaucht werden. Vorausgesetzt die Sauerstoffoktaeder bleiben starr, wie die EXAFS-Untersuchung zeigt, müssen sie durch Kippung und Rotation reagieren. Dadurch wird die Hybridisierung der Co- und O-Ionen reduziert, was letztlich ein erhöhtes Δ_c erklären kann. Hinzu kommt, dass nach unserer Kenntnis in keiner der Arbeiten spinzustandsaufgelöste Werte angegeben werden. Demnach stellt ein gewichteter Mittelwert über die Δ_c -Resultate aus den Fits eine bessere Grundlage für ein Vergleich mit den Literaturdaten dar. Unter Berücksichtigung der beteiligten Spinzustandsanteile erhält man aus den Ergebnissen der Fits Werte zwischen 3.8 und 4.1 eV, und damit eine gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten. Damit handelt es sich bei dem hier untersuchten Material nach dem ZSA-Klassifizierungsmodell [32] um einen Ladungstransfer-Isolator ($\Delta_c < U$).

Um diese Feststellung zu überprüfen, bzw. um den Charakter der Zustände im besetz-

ten Teil des Valenzbandes zu bestimmen, wurden resonante Photoemissionsmessungen (ResPES) durchgeführt. Abbildung 4.24a zeigt die ResPES Spektren, gemessen über der Sauerstoff K-Kante und 4.24b über die L_2 - und L_3 -Peaks an der Co-L-Kante einer undotierten Probe. Die Bilder zeigen die Bereiche mit Energien $E - E_F$ zwischen 0 und -30 eV aufgenommen mit verschiedenen Anregungsenergien im Bereich der genannten Absorptionskanten. Resonant werden dabei Photoelektronen aus dem Valenzband mit Augerelektronen passender Energie und gleichen Endzuständen, die bei der strahlungslosen Wiederauffüllung von absorptionsbedingten Löchern in den Rumpfniveaus entstehen. Durch Addition aller Augerelektronen zu einer bestimmten Photonenenergie erhält man das dazugehörige PEY-Spektrum¹⁰, das in erster Näherung vergleichbar mit dem TEY-Spektrum ist; diese Näherung reicht aus, um den Zusammenhang zwischen der ResPES und den NEXAFS-Spektren herzustellen (im Hintergrund der ResPES Spektren in Abbildung 4.24a und 4.24b aufgetragen).

An der Co- L_3 -Kante ($E_{phot} \approx 780$ eV) gibt es eine sehr starke Resonanz im Bereich des Valenzbandes ($15 \text{ eV} \leq E_{bin} \leq 0 \text{ eV}$). Durch ihre starke Überhöhung zieht sie alle benachbarten Peaks mit in die Höhe, so dass im Bereich dieser Resonanz eine eindeutige Zuordnung von Zuständen nicht möglich ist. Deshalb wurden für die Charakterisierung der Zustände im Bereich des Valenzbandes zwei Spektren herangezogen, die noch vor der Resonanz liegen, so dass zusätzliche, durch Auger-Prozesse hervorgerufene spektrale Strukturen noch keine Rolle spielen. Hingegen ist für die höhere der beiden Anregungsenergien bereits der Co-Wirkungsquerschnitt merklich erhöht. Die Energiepositionen der zwei Spektren, die 775.1 eV und 777.1 eV betragen, sind in Abbildung 4.24a durch Pfeile markiert. In dem PEY-Spektrum sieht man, dass der erste Energiewert sich im Vorkantenbereich befindet, während bei dem zweiten Wert das Spektrum bereits etwas Intensität besitzt. Das zweite Spektrum wird leicht erhöhte Strukturen im PES-Spektrum besitzen, die eindeutig Co-Charakter haben. Die PES-Spektren selbst und ihre Differenz sind in Abbildung 4.25 zu sehen. Der Einsatz der Abbildung zeigt den gesamten Messbereich. Die Differenz der beiden Spektren (rote Linie) ist deutlich von Null verschieden zwischen 2 eV und 10 eV. Bei höheren Bindungsenergien (s. Einsatz zwischen 15 eV und 27 eV) - in dem Bereich, der $La5p$ - bzw. $O2s$ -Zuständen zugeordnet wird [92] - sind die Kurven wieder nahezu identisch, die Differenz ist Null. Besonders interessant ist der Bereich zwischen 0 und 2 eV: hier ist die Differenz ebenfalls Null,

¹⁰*Partial electron yield.* Sekundärelektronen niedrigerer Energie, die das TEY-Signal dominieren, fehlen bei der PEY-Methode. Da diese eine größere freie Weglänge haben, ist PEY gegenüber TEY die oberflächensensitivere Methode.

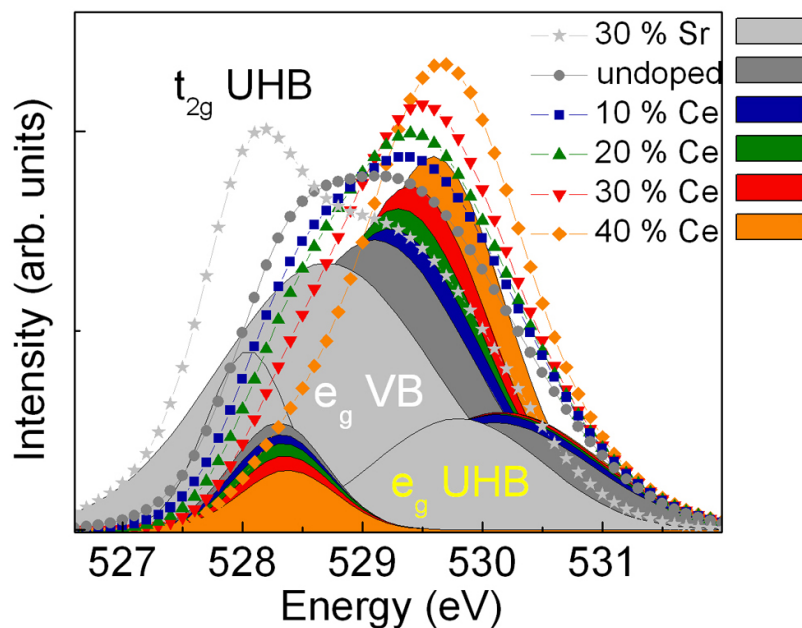


Abbildung 4.26: Einfaches Modell der unbesetzten Zustände mit O-Charakter (vgl. Meßdaten aus Abb. 4.13).

was bedeutet, dass dieser Bereich keinen wesentlichen Co-Charakter hat. Der Peak bei etwa $E_{bin} = 1.3$ eV hat demnach dominant O $2p$ -Charakter.

Die Gegenprobe mit der Sauerstoffresonanz wird leider durch eine Photoemissionslinie höherer Ordnung vereitelt, die im fraglichen Energiebereich das Spektrum überlagert. Der Bereich ist in Abbildung 4.24b rot umkreist. Der Effekt ist jedoch an der Co-Resonanz so deutlich zu sehen, dass davon ausgegangen werden kann, dass die besetzten Co-artigen Zustände energetisch tiefer liegen als die Zustände mit überwiegend O $2p$ -Charakter, wie es für einen Ladungstransferisolator nach dem ZSA-Schema erwartet wird (vgl. Abbildung 2.7).

Bei den in Abschnitt 4.4.2.3 vorgestellten Ergebnissen ist Co $^{3+}$ immer im LS- oder im HS-Zustand. Der IS war für den gesamten untersuchten Parameterraum nie der energetisch tiefstliegende Zustand. Damit unterscheidet sich das Ce-dotierte Material von dem lochdotierten, dessen elektronische Konfiguration als IS angegeben wird [2, 6–8]. Gleiches gilt auch für das undotierte Material als Schicht, womit diese Arbeit sich in der Reihe der LS-HS-Szenario-Arbeiten einreicht (siehe etwa Einleitung bei Haverkort et al. [86]).

Die bislang diskutierten Ergebnisse erlauben nun auch eine etwas eingehendere Interpre-

tation der Sauerstoffkanten aus Abschnitt 4.4.2.1. Abbildung 4.26 zeigt eine schematische Darstellung eines einfachen und beschreibenden Modells der unbesetzten Zustandsdichte mit O-Charakter, das im Folgenden erläutert wird. Die möglichen Zustände werden durch farbig unterlegte Gaußkurven symbolisiert. Die zu einem Dotierungsgrad zugehörigen Kurven sind jeweils in der gleichen Farbe gehalten. Es gibt drei Gruppen von Peaks: t_{2g} -UHB und e_g -UHB, getrennt durch die Kristallfeldaufspaltung Δ_{CF} von ca. 1.8 eV, und das e_g -Valenzband. Diese Untergruppierungen ergeben sich durch Betrachtung der elektronischen Konfiguration in den vorkommenden Co-Valenzen und Spinzuständen: z. B. hat Co^{3+} in LS sechs Elektronen in t_{2g} -Zuständen aber vier Löcher in e_g . Diese vier Löcher tragen zum sogenannten e_g -Valenzband bei. Dagegen hat z. B. Co^{2+} LS drei Löcher in e_g , davon sind aber nur zwei in einem unbesetzten Orbital und tragen zum e_g -Valenzband bei (siehe Abschnitt 2.2). Das dritte Loch befindet sich in einem halb gefüllten Orbital, weshalb dieses zum e_g -UHB beiträgt. In den t_{2g} -Zuständen gibt es immer nur Löcher in halb gefüllten Orbitalen oder keine Löcher. Deshalb gibt es in diesem Schema nur ein t_{2g} -UHB und kein Valenzband. Die Summen der drei Kurven ergeben die durch Linien mit Symbolen gezeigten Kurven, die die Trends der Sauerstoffkante widerspiegeln.

Zugelassen werden also Co^{2+} und Co^{3+} in LS und HS. Co^{3+} in HS verfügt nur über halb gefüllte Orbitale, deshalb trägt es nur zu den t_{2g} - bzw. e_g -UHB bei. Schließlich hat Co^{2+} HS ein halb gefülltes t_{2g} -Orbital (t_{2g} -UHB) und zwei halb gefüllte e_g -Orbitale (e_g -UHB). In der Berechnung der Flächen der Gaußkurven gehen die Informationen über die Spinzustände aus den Fits der Co- $L_{2,3}$ -Kanten ein. Neben der Größe der Kristallfeldaufspaltung und den quantitativen Spinzustandsbesetzungen, sind an das Modell noch weitere Randbedingungen gestellt worden: die Breite der e_g -UHB-Peaks ist doppelt so hoch wie die der t_{2g} -UHB-Peaks, um dem unterschiedlichen Überlapp der σ - bzw. π -Bindungen Rechnung zu tragen, und betragen 1.6 eV für die e_g -UHB-Peaks. Die Energieposition der UHB-Peaks darf leicht variieren, und verschiebt sich um etwa 0.3 eV von der Sr-dotierten zu der mit 40 % Ce-dotierten Probe, wobei der Abstand konstant bleibt (Δ_{CF}). Diese Verschiebung sollte wegen der geänderten Energiebilanz in den Materialien in Folge der unterschiedlichen Dotierung vertretbar sein. Die Breite des e_g -Valenzbandes wird zwischen 1.8 eV im Fall des Sr bis 1.2 eV für die maximale Ce-dotierung verändert; dieser Veränderung liegt die Überlegung zugrunde, dass beim Sr-dotierten Material, dessen Toleranzfaktor T^* nahezu eins ist, mehr Überlapp zwischen den Co3d- und O2p-Orbitalen existiert als im Fall des undotierten bzw. des infolge steigender Dotierung immer stärker verzerrten Ce-dotierten Materials. Aus dem im Fall

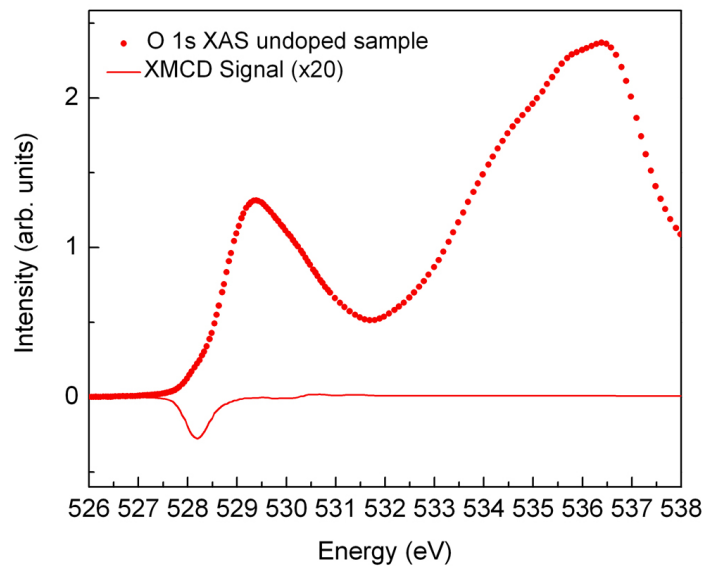


Abbildung 4.27: XAS- und SXMCD-Signale gemessen bei $T=30$ K an einem LaCoO_3 -Film (WERA21). Das SXMCD-Signal ist 20-fach vergrößert dargestellt.

der UHB-Peaks genannten Grund darf auch das e_g -Valenzband eine Energieverschiebung erfahren. Sie beträgt 0.9 eV, wieder von der Sr-dotierten Probe aufwärts.

In der Abbildung 4.26 werden die dotierungsabhängigen Entwicklungen gezeigt: während das t_{2g} -UHB mit steigender Dotierung stark abnimmt, gewinnt das e_g -VB an Intensität. Das e_g -UHB bleibt im wesentlichen konstant. Ein Vergleich der Summenkurven (Linien mit Symbolen in der Abb. 4.26) mit den gemessenen O-K-Kanten (Abbildung 4.13a auf Seite 70) zeigt, dass zwar die absoluten Intensitäten der einzelnen Beiträge nicht perfekt reproduziert werden, dass aber die Spektralgewichtsverlagerungen und die tatsächlich beobachteten Verhältnisse durch dieses einfache Modell doch sehr gut beschrieben werden. Damit wurde ein konsistentes Bild der Zusammenhänge der $\text{Co}2p$ - mit der $\text{O}1s$ -Kante erstellt.

Aus der SXMCD-Messung an der O-K-Kante der undotierten Probe WERA18 (Abbildung 4.27) können weitere Informationen über die $\text{O}2p$ -Zustände und – durch ihre Hybridisierung – auch über die $\text{Co}3d$ -Zustände gewonnen werden. Da im Fall der Absorption an der Sauerstoffkante Elektronen aus den $1s$ -Zuständen angeregt werden, hat das SXMCD-Signal nur eine Bahnmoment-Komponente. Deshalb kann das gezeigte Signal nur von einem Hybridzustand mit einem HS-Co^{3+} -Ion stammen. Im LS sind alle t_{2g} -Orbitale mit zwei Elektronen besetzt, ergo kein Bahnmoment. Die Ausrichtung des Signals ist negativ, was eine parallele Ausrichtung der Spinnmomente von O und Co be-

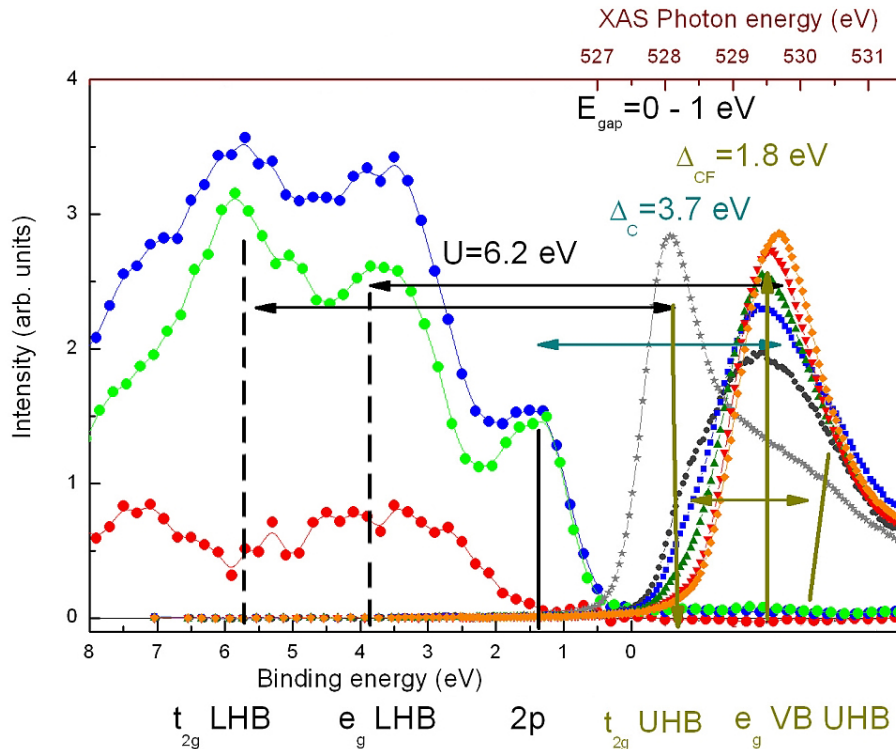


Abbildung 4.28: Übersicht der gemessenen besetzten und unbesetzten Zustandsdichte in einem Modell starrer Bänder. Die untere Energieskala gehört zu den XPS-VB-Daten, die obere Skala zu den XAS-O-K-Kanten. Das Bild wurde aus den Daten aus Abbildung 4.25 und Abbildung 4.13a zusammengesetzt.

deutet. Schliesslich ist der Peak so schmal, dass er nur von einem schwach hybridisierten Zustand stammen kann. Die schwächste Hybridisierung haben aufgrund ihrer π -Bindung die t_{2g} -UHB, also kommen nur diese in Frage. Damit bestätigt diese Messung das oben aufgestellte Modell, sowohl was die Position als auch die angenommene Breite des t_{2g} -UHB angeht.

Aus den Bildern des besetzten Teils des VB und dem unbesetzten Teil, repräsentiert durch die Sauerstoffkanten, lässt sich nun ein komplettes Bild des besetzten und unbesetzten Teils des Valenzbandes entwerfen. Abbildung 4.28 zeigt ein zusammengesetztes Bild aus VB-XPS und O-K-XAS Messungen, das unser Verständnis der elektronischen Situation widerspiegelt. In Ermangelung von dotierungsabhängigen Daten muss die besetzte DOS-Seite durch die Messung an der undotierten Probe vertreten werden. Diese Näherung ist nur dann richtig, wenn die Position der Zustände auf der besetzten Seite des Valenzbandes sich mit der Dotierung nicht ändert. Hiervon kann genaugenommen nicht ausgegangen werden: bedenkt man die vorherige Interpretation der Verschiebungen

der Peakpositionen auf der unbesetzten Seite, also in den $O1s$ -Kanten, kann man auf der besetzten Seite auch mit Änderungen von einigen hundert meV rechnen. In einer ersten Näherung von starren Bändern ausgehend, kann man jedoch das Bild verwenden, um energetische Positionen zu identifizieren. Die Energie der XAS-Messungen ist auf der oberen Skala dargestellt, während die untere Skala die Bindungsenergie für die ResPES-Daten zeigt. Die Spektren aus XPS und XAS wurden so zueinander ausgerichtet, dass der halbe Anstieg des Spektrums der Sr-dotierten Probe in etwa bei 0 eV Bindungsenergie liegt. Damit wird der Tatsache Rechnung getragen, dass das mit 30 % Sr-dotierte Material metallische Eigenschaften hat. Die möglichen Energiedifferenzen, die sich dann aus diesem Bild ergeben, sind durch Doppelpfeile markiert. Der Korrelationsparameter U ist mit 6.2 eV in guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten (5.5-7.8 eV). Die Ladungstransferenergie Δ_c ist mit 3.7 eV vergleichbar mit den aus der Simulation über die Spinzuständen gemittelten Durchschnittswerten von 3.8-4.1 eV.

Kapitel 5

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde mit spektroskopischen Methoden im Weichröntgenbereich die elektronische Struktur dotierter $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ -Schichten untersucht. Die untersuchten Filme konnten teilweise *in-situ*, in einer speziell hierfür in Betrieb genommenen Anlage präpariert werden, um Oberflächenverunreinigungen zu vermeiden. XAS-Untersuchungen haben den Erfolg der Elektronendotierung bestätigt.

NEXAFS-Messungen der Co- $L_{2,3}$ -Kante, begleitet von Multiplett-Rechnungen, mit denen die Co- $L_{2,3}$ -Kanten simuliert werden konnten, ergaben typische Parameter wie Kristallfeldaufspaltung und Ladungstransferenergie für diese Systeme. Die Rechnungen wurden sowohl in O_h - als auch in D_{4h} -Symmetrie durchgeführt, wobei die Symmetriereduzierung keine wesentlich verbesserte Übereinstimmung von Fit und Daten gebracht hat. Das bedeutet, dass die durch die epitaktische Verspannung induzierte Symmetrierniedrigung (Vergrößerung der a - und b -Gitterparameter, Reduzierung in c -Richtung) sich nicht direkt auf die Symmetrie innerhalb des Sauerstoffoktaeders auswirkte.

Die Spinzustände für alle Dotierungsgrade konnten quantitativ bestimmt werden. Die Ladungstransferenergie der untersuchten Schichten hat sich als hoch herausgestellt, im Vergleich zu Werten gemessen an undotierten und lochdotierten Kobaltaten in Volumen-Form. Dies wird als Folge der epitaktischen Verspannung verstanden, die zu einer Verringerung der Hybridisierung führt.

Mit den Parametern aus den Simulationen der Co-L-Kanten konnte ein Modell erstellt werden, das die Entwicklung der gemessenen O-K-Kanten mit der Dotierung erklärend beschreibt. Damit ist eine konsistente Interpretation der Vorgänge an den Co-L- und O-K-Kanten gelungen. Es hat sich gezeigt, dass alle untersuchten Filme Ladungstransferisolatoren im Zaanen-Sawatzky-Allen-Phasendiagramm sind [32]. Darüber hinaus

konnten die Peaks im besetzten Teil des Valenzbandes mit Hilfe resonanter Photoemission kobalt- und sauerstoffartigen Zuständen zugeordnet werden, passend zu obigem Ladungstransferisolator-Bild.

In dem gesamten Dotierungsbereich $0 \leq x \leq 0.4$ wird das Material ferromagnetisch, wie SQUID-Magnetisierungsmessungen ergeben haben. Die Curie-Temperatur T_C ist jedoch für die dotierten Filme viel niedriger als für die undotierten Filme. Diese Beobachtung, die bereits unterschiedliche Ursachen des Magnetismus andeutet, konnte durch SXMCD-Messungen untermauert werden. Es konnte gezeigt werden, dass die magnetischen Momente des undotierten Materials vom Co^{3+} im HS-Zustand stammen. Ein Superaustausch mit ferromagnetischer Ausrichtung der $\text{Co}3d$ -Spinmomente nach den Goodenough-Kanamoori-Anderson-Regeln könnte die Ursache für das Verhalten des Materials sein. Bei den elektronendotierten Schichten ist durch die Ce-Dotierung hervorgerufenen Co^{2+} Träger magnetischer Momente. Zudem haben EXAFS-Untersuchungen gezeigt, dass die Unterdrückung der Übergangstemperatur der Ce-dotierten Filme eine Folge von Unordnungseffekten ist, die durch die Dotierung mit Ce bedingt ist.

Anhang A

Strahlrohre

WEWA - „Weichröntgen-Analytik-Anlage“

WEWA ist eine Anlage für Experimente mit weicher Röntgenstrahlung und bietet eine ganze Reihe spektroskopischer Verfahren im Energiebereich von 100–1500 eV. Die Beamline wurde vom IFP aufgebaut und betrieben und befindet sich seit Ende 2005 im Nutzerbetrieb. Wie in Abbildung A.1 skizziert, besteht das Strahlrohr aus einem Optik-Abschnitt zwischen der Aperturblende und dem biegbaren Spiegel-Paar, und einer Folge von Experimentierkammern. Das gesamte Strahlrohr wird im Ultrahochvakuum betrieben, einerseits wegen der Oberflächenempfindlichkeit der Messmethoden, andererseits weil ein strahlungsdurchlässiges und gleichzeitig druckresistentes Material für die Herstellung von Fenstern, wie das Beryllium im Fall harter Röntgenstrahlung, nicht existiert. Als Quellpunkt für die Strahlung dient ein 1.5 T Ablenkmagnet an der Synchrotronstrahlungsquelle ANKA, von dem ein divergentes Strahlenbündel ausgeht. Die Aperturblende schneidet zunächst einen Teil aus diesem Bündel aus und bestimmt die horizontale Akzeptanz, die 10 mrad beträgt. Es folgt ein astigmatisches Spiegel-Paar in der sogenannten Kirkpatrick-Baez-Anordnung, das den Quellpunkt vertikal auf den Eintrittsspalt abbildet. Wegen der hohen Strahlenbelastung, die zu einer Erwärmung der Spiegel führt, müssen diese gekühlt werden. Durch die Verstellung der Position der Polarisationsapertur kann zwischen Linear- (Apertur in der Ringebene) und Zirkularpolarisation (Apertur oberhalb bzw. unterhalb der Ringebene) umgeschaltet werden. Gleichzeitig bestimmt diese die vertikale Akzeptanz (typischerweise 0.13 mrad bei Photonen mit 96 % linearer Polarisation). Der nachfolgende Monochromator besteht aus einem sphärischen Gitter zwischen einem Ein- und Austrittsspalt. Das Strahlrohr

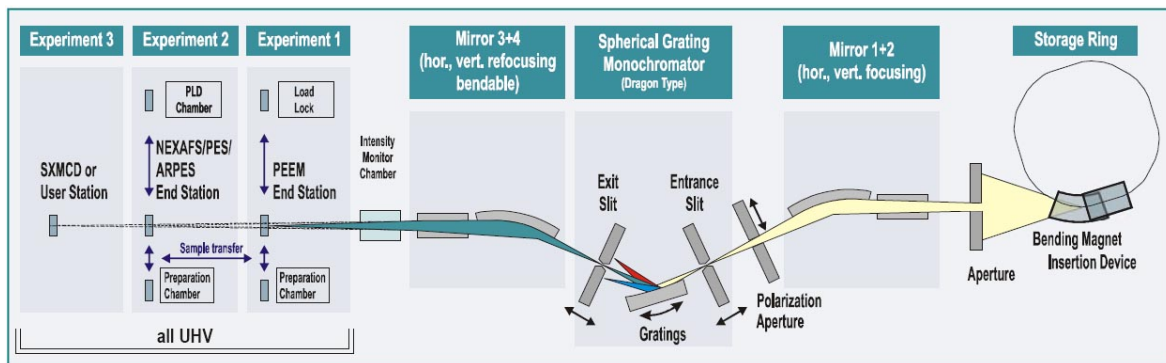


Abbildung A.1: Schematischer Aufbau des WERA-Strahlrohrs an der Synchrotronstrahlungsquelle ANKA (aus Ref. [93]).

verfügt über drei Gitter mit 350, 700 und 1400 Linien/mm. Die Liniengitter können *in-situ* gewechselt werden und deren Winkel zum Strahl kann mit einer Genauigkeit von $0.1 \mu\text{rad}$ verstellt werden. Das Licht wird durch die Gitter gebeugt und gleichzeitig auf den Austrittsspalt fokussiert, mit dem die gewünschte Beugungsordnung und Wellenlänge ausgewählt wird. Der Fokuspunkt der Gitter hängt von der Wellenlänge der Strahlung ab, deshalb muss der Austrittsspalt in die Nähe des vertikalen Fokus gefahren werden. Die Energieauflösung setzt sich zusammen aus Abbildungsfehler und der Anzahl ausgeleuchteter Linien des Gitters, der vertikalen Akzeptanz, der Breite des Ein- und Austrittspaltes und der Abweichung des Austrittspaltes von seiner optimalen Position [35]. Das darauf folgende biegbare plan-elliptische Spiegel-Paar bildet den Austrittsspalt auf den hintereinander aufgestellten Experimentierstationen ab. Der Fokus in der ersten Experimentierkammer beträgt dabei typischerweise $0.4 \times 0.1 \text{ mm}$ (Breite x Höhe, FWHM). An der Beamline befinden sich gegenwärtig drei Experimentierkammern, mit einer ersten in der ein Photoemissionselektronenmikroskop installiert ist, einer zweiten Kammer für NEXAFS und PES mit einem fensterlosen 4-Element Si(Li)-Fluoreszenzdetektor und einem Scienta-Analysator SES2002 und der SXMCD-Kammer des MPI-MF Stuttgart in der gegenwärtigen Ausführung mit einem 2 T Magnet.

XAS - Beamline

Die Lichtquelle der XAS-Beamline (s. Abb. A.2) ist ebenfalls ein ANKA-Ablenk magnet. Monochromatisches Licht wird mit Hilfe eines Doppel-Kristall-Monochromators (DKM)

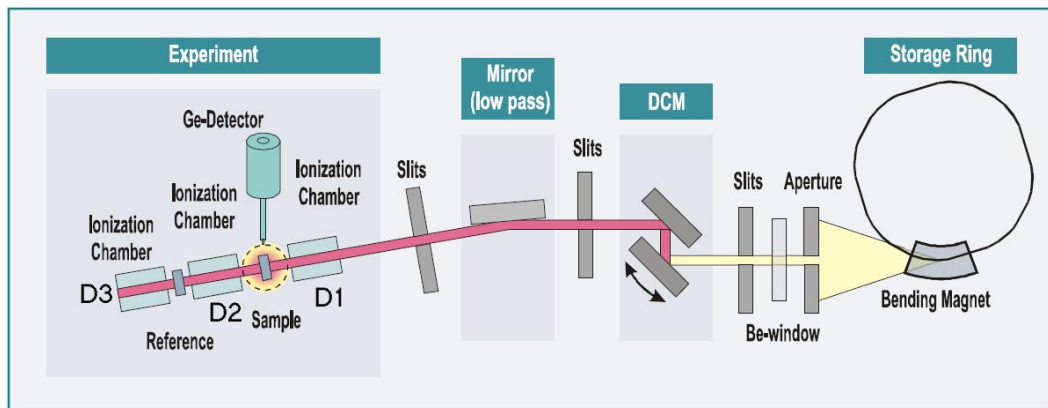


Abbildung A.2: Schematische Darstellung der XAS-Beamline an der Synchrotron-Strahlungsquelle ANKA (aus Ref. [94]).

bestehend aus zwei Si-Kristallen in einem Energiebereich von 2.4–27 keV erzeugt. Die Beamline verfügt über einen planaren Zerodur-Spiegel, der als Hochpaßfilter hinter dem DKM Reflexe höherer Ordnung unterdrückt. Drei Photoionisations-Detektoren (D1–D3) erlauben Messungen in Transmission, wobei die Probe sich zwischen D1 und D2 befindet. Zwischen D2 und D3 können Referenzproben zur Energiekalibration eingesetzt werden. D1 misst die einfallende Intensität I_0 , die zur Normierung verwendet wird. Für dünne Filme eignet sich die Transmissionsmethode nicht, da der Strahl vollständig im Substrat absorbiert wird. Solche Proben werden anhand der Fluoreszenzmethode mit einem 5-Element HPGe-Detektor gemessen (s. Abschnitt 3.1.4). Die Energieauflösung der Photonen betrug 1.5 eV an der Co-K-Kante (7709 eV). Die Schrittweite der Messpunkte wurde äquidistant im k Raum des Photoelektrons im Bereich der EXAFS-Region gewählt. Gemessen wurde über einen Bereich von mindestens 14 \AA^{-1} , was einem Energiebereich von ca. 800 eV entspricht.

Anhang B

Photoemissionsspektroskopie

Die im folgenden Abschnitt vorgestellte Methode beruht auf dem photoelektrischen Effekt [96] und stellt heute eine etablierte Methode für die Untersuchung der elektronischen Struktur von Festkörpern dar. Zur mathematischen Beschreibung kann ausgehend von Fermis Goldener Regel ein Ausdruck für den Photostrom J aufgestellt werden, wobei dieser als Folge einer durch ein Photon induzierter Anregung eines Systems aus einem Grundzustand $|\psi_i\rangle$ in einen Endzustand $|\psi_f\rangle$ verstanden wird

$$J(h\nu) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_s |\langle \psi_f | H_{PE} | \psi_i \rangle|^2 \delta(\epsilon_\kappa - \epsilon_s - h\nu).$$

Der Hamiltonoperator $H_{PE} = e/2m_e c(\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}) + (e^2/2m_e c^2)A^2$ beschreibt die Wechselwirkung eines Elektrons mit einem elektromagnetischen Feld, das durch das Vektorpotenzial \mathbf{A} ausgedrückt wird. $\epsilon_\kappa = \hbar^2 k^2 / 2m_e$ repräsentiert die kinetische Energie des Photoelektrons. Der Index s bezieht sich auf mehrere Quantenzahlen, die alle möglichen Anregungen des Endzustands beschreiben, Phononen, Plasmonen, Elektron-Loch-Paare und Mehrfachanregungen eingeschlossen. Eine knappe theoretische Einführung kann dem Übersichtsartikel von Reinert und Hüfner [95] entnommen werden.

In einem Ein-Teilchen-Bild kann ein Photoemissionsprozess, wie in Abbildung B.1 dargestellt, verstanden werden: Elektronen mit der Bindungsenergie E_B können über das Vakuumniveau E_{vac} angeregt werden, wenn die Energie der Photonen der Bedingung $h\nu > E_B + \Phi_0$ genügt. Die kinetische Energie der Elektronen kann mit einem elektrostatischen Analysator (s. Abbildung B.2) untersucht werden. Das Prinzip dieser Analysatoren beruht auf der dispersiven Ablenkung der Photoelektronen in einem sphärischen elektrostatischen Feld. Die zwei Halbkugelschalen (in Abbildung B.2 durch

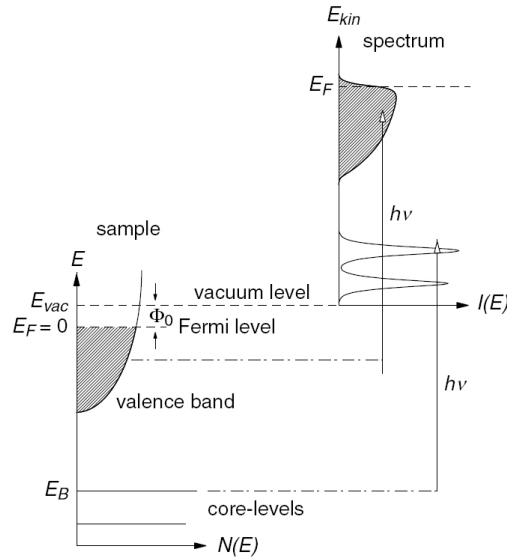


Abbildung B.1: Schema eines Photoemissionsprozesses in einem Ein-Teilchen-Bild [95].

die zwei Halbkreise dargestellt) sind auf unterschiedliches Potenzial gelegt, so dass die Elektronen beim Passieren des Zentralfeldes, das zwischen den Halbkugelschalen entsteht, auf Kreisbahnen gezwungen werden. In dieser einfachen Darstellung ist das System elektrostatischer Linsen vor dem Analysatoreingang nicht enthalten, das die Aufgabe erfüllt, die Elektronen auf den Eintrittsspalt des Analysators zu fokussieren und die Elektronen auf die Passenergie E_{pass} zu beschleunigen oder abzubremmen. Die Potentialdifferenz der Kugelschalen wird so gewählt, dass nur Elektronen der Passenergie E_{pass} den Austrittsspalt des Analysators erreichen. Hinter dem Austrittsspalt wird die Intensität der Photoelektronen mit einem Elektronenvervielfacher gemessen. Die Verteilung der Photoelektronen $I(E_{kin})$ ist in erster Näherung ein Abbild der besetzten Zustandsdichte $N(E)$ in der Probe.

Die Energieauflösung ΔE des Detektors berechnet sich nach Ref. [97] nach der Formel $\Delta E/E_{pass} = w/2\bar{r} + \alpha^2/4$, wobei w die Größe des Eintrittsspalts, \bar{r} der mittlere Radius der Kugelschalen des Detektors und α der Stiftwinkel des Elektronenbündels ist. Da $\alpha \propto \sqrt{E_{kin}/E_{pass}}$, trägt der letzte Term nur dann zur Auflösung bei, wenn die Elektronen hohe kinetische Energien haben und stark abgebremst werden müssen.

Ein typisches Photoemissionsspektrum, aufgenommen bei einer Anregungsenergie von 1100 eV, ist in Abbildung B.3 zu sehen. In dieser Abbildung ist die Energieachse als Bindungsenergie gewählt. Markiert sind die Emissionslinien, die in Abschnitt 4.2

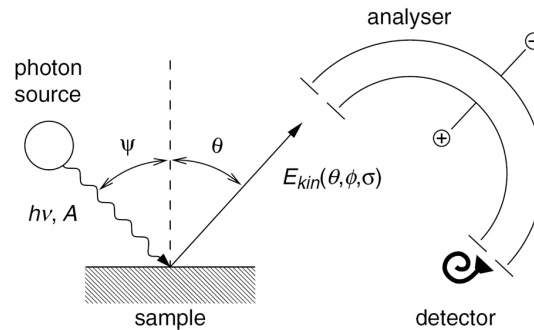


Abbildung B.2: Prinzip eines Photoemissionsspektrometers: monochromatische Photonen der Energie $h\nu$ treffen die Probe unter einem Winkel ψ zu der Flächennormalen. Die unter dem Emissionswinkel (θ, ϕ) emittierten Elektronen können mit einem elektrostatischen Analysator nach Winkel (θ, ϕ) und Energie untersucht werden.

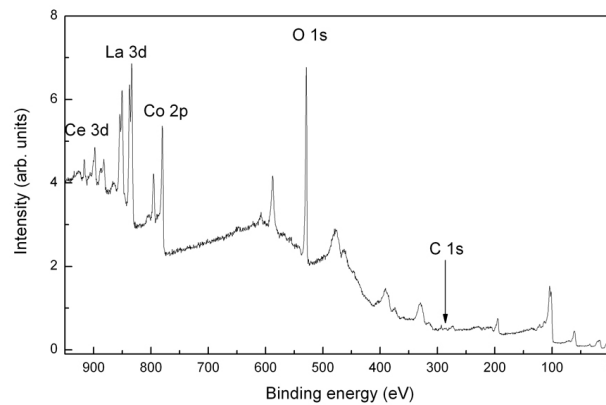


Abbildung B.3: Übersichtsspektrum einer mit 30% Ce dotierten LaCoO_3 -Schicht. Markiert sind die Emissionspeaks, die zur quantitativen Analyse herangezogen wurden und der C 1s Peak der zum Nachweis der Oberflächenreinheit dient.

zur quantitativen Analyse der chemischen Zusammensetzung der Proben verwendet wurden. Eine Ausnahme stellt der Kohlenstoffpeak dar ($C1s$), der als Nachweis der Oberflächenreinheit verwendet wird. Kontaminationen von Oberflächen, wie sie durch ein schlechtes Vakuum oder gar durch Ausschleusen der Proben entstehen, sind meist kohlenstoffhaltig. In einem solchen Fall kann die Intensität des $C1s$ -Peaks vergleichbar mit der des $O1s$ -Peaks in Abb. B.3 werden.

Zur Charakterisierung der Zustände im Bereich des Valenzbandes (VB) wurde auch resonante Photoemission (ResPES) verwendet. Für ResPES wird die anregende Photonenenergie in die Nähe der Bindungsenergie eines Rumpfniveaus gebracht. Hier tritt neben der „direkten“ Photoemission (bei der die Energie des anregenden Photons im VB der untersuchten Ionen absorbiert wird, wobei ein Photoelektron die Probe verlässt) ein weiterer Prozess auf: die Anregung eines Elektrons aus einem Rumpf-Niveau. Der somit entstandene Zwischenzustand zerfällt entweder durch einem Fluoreszenzprozess oder unter Aussendung eines Photoelektrons¹ (ein-Loch-Endzustand) oder eines Augerelektrons² (zwei-Loch-Endzustand). Da diese „indirekte“ Photoemission simultan zur direkten PES stattfindet, können die Wellenfunktionen der Endzustände dieser Kanäle miteinander interferieren, was im Fall konstruktiver Interferenz zu einer Resonanzüberhöhung des Photoemissionssignals führt. Gerade durch die Einbindung des Rumpfniveaus in den Anregungsprozess in der Nähe der Resonanz wird die PES des VB elementspezifisch.

ResPES enthält eine große Menge an Informationen (s. z. B. Ref. [98, 99]), deren Extraktion eine lohnende Arbeit in sich selbst darstellen würde. Dies geht jedoch über den Rahmen dieser Arbeit hinaus. Hier wurden deshalb nur Bereiche angeschaut, die weit genug vor der Absorptionskante liegen, so dass lediglich ein selektives Ansteigen des Co-Wirkungsquerschnitts zum Tragen kommt, während zusätzliche spektrale Strukturen, verursacht durch Auger-Prozesse noch nicht merkbar auftreten.

Eine weitere Anwendung der Photoemissionsspektroskopie wurde in dieser Arbeit eingesetzt. Sie dient zur quantitativen Analyse der Zusammensetzung von Materialien. Die Abkürzung ESCA steht für *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis* und ist auf Siegbahn [100], den Begründer der Methode, zurückzuführen. Informationsträger sind Auger- und Photoelektronen, die von der Festkörperoberfläche emittiert werden.

¹Kohärenter Zerfall nach einer Lebensdauer des angeregten Zustandes von ca. $1 \cdot 10^{-18}$ s bei dem das angeregte Elektron selbst in das Vakuum entkommt.

²In diesem Fall spricht man von einem inkohärenten Zerfall, da ein anderes Elektron zur Wiederherstellung der Energiebilanz ausgesendet wird. Die Lebensdauer des angeregten Zustands, der diesem

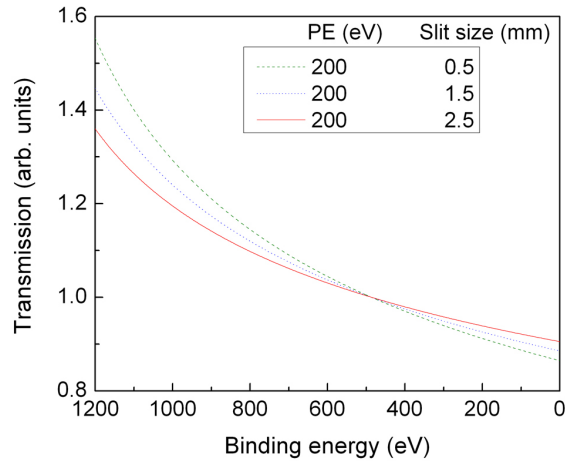


Abbildung B.4: Transmissionsfunktionen $T(E)$ für PE 200 eV bestimmt für drei verschiedene Eintrittsspaltgrößen.

Die quantitative Auswertung der Spektren wurde mit der Software UNIFIT durchgeführt. Zuerst wurde die Transmissionsfunktion $T(E)$ des Detektors durch Messung der $\text{Cu}3p$ - und $\text{Cu}2p_{3/2}$ -Peaks an eine $\text{Cu}(111)$ -Einkristall bestimmt [101]. Die für die Passenergie (PE) 200 eV resultierenden Transmissionsfunktionen sind in Abbildung B.4 dargestellt.

Anschließend wurden zur quantitativen Analyse die $\text{La}3d$ -, $\text{Ce}3d$ -, $\text{Co}2p$ - und $\text{O}1s$ -Peaks untersucht. Dazu wurden zuerst die Untergründe der Peaks bestimmt. Die Form des Untergrunds eines Photoemissionsspektrums wird durch inelastische Stöße innerhalb der Probe, Streuprozesse im Analysator, Sekundärelektronen und Ausläufer benachbarter Peaks beeinflusst. Die inelastischen Streuprozesse der Photoelektronen innerhalb der Probe werden durch den empirischen Shirley-Untergrund [102] oder den physikalisch begründeten Tougaard-Untergrund [103] gut beschrieben. Sekundärelektronen und Ausläufer benachbarter Peaks werden durch Polynome niedriger Ordnung erfolgreich modelliert.

Nach Abzug des Untergrunds wurden die Flächen der Peaks I_{Abs} bestimmt und normiert. Dabei gilt

$$I_{Norm} = \frac{I_{Abs}}{\sigma \lambda T}. \quad (\text{B.1})$$

Das Verhältnis der so normierten Flächen gibt die Elementkonzentrationen der Proben an.

Die jeweiligen Photoemissionswirkungsquerschnitte σ nach Yeh und Lindau [104] wurden

Zerfallskanal zu Grunde liegt, beträgt etwa 0.5 fs.

mit den zugehörigen atomaren Asymmetriefaktoren β (aus Ref. [104]) und bezüglich der durch γ beschriebenen Abweichung des Messaufbaus von dem sogenannten „magischen Winkel“³ korrigiert [105]. Dazu wurde die Formel von Jablonski [69] verwendet:

$$\sigma_{korrr} = \sigma \cdot \left(1 - \frac{\beta}{4} (3 \cdot \cos^2 \gamma - 1) \right). \quad (\text{B.2})$$

Durch diese Korrekturen beträgt die Präzision der Messmethode im besten Fall ca. 5 % [69].

Die Informationstiefe ist gegeben durch die Austrittstiefe der Photo- und Augerelektronen und beträgt einige Monolagen bis maximal 12 Å bei $E_{\text{kin}} = 500 \text{ eV}$. Die inelastische freie Weglänge der Elektronen kann mit Hilfe der als TPP-2M bekannten Formel⁴ errechnet werden [106–108]:

$$\lambda = \frac{E}{E_p^2 \cdot [\beta \cdot \ln(\gamma E) - (C/E) + (D/E^2)]}. \quad (\text{B.3})$$

Die notwendigen Parameter sind :

$$\beta = -0.10 + 0.944 / (E_p^2 - E_g^2)^{\frac{1}{2}} + 0.069 \rho^{0.1},$$

$$\gamma = 0.191 \rho^{-0.5},$$

$$C = 1.97 - 0.91U,$$

$$D = 53.4 - 20.8U,$$

$$U = N_\nu \rho / M = E^2 / 829.4.$$

$E_p = 28.8(N_\nu \rho / M)$ ist die freie Elektronen-Plasmon-Energie, ρ ist die Dichte⁵, N_ν ist die Anzahl der Valenzelektronen pro Formeleinheit [109] (für LaCoO_3 ergibt sich $N_\nu = 30$), M ist das Molekulargewicht, E_g ist die Energielücke.

³Bei dem Magischen Winkel $\gamma = 54.7$ verschwindet die Klammer in B.2. Bei unserem Aufbau beträgt $\gamma = 45^\circ$.

⁴Benannt nach Tanuma, Powell und Penn. 2M steht für das zweite Millenium.

⁵ $\rho_{\text{LaCoO}_3} = 6.5644 \text{ g/cm}^3$.

Anhang C

χ^2 als Maß für die Güte eines Fits

Bei manchen der im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimenten wurden Daten theoretischen Modellen entsprechend angefitet. Im folgenden Abschnitt werden statistische Begriffe, die zur Beurteilung der Qualität eines Fits von Nutzen sind, kurz eingeführt.

Der beste Satz von Variablen eines Fits wird durch Minimierung einer Summe der Abweichungsquadrate zwischen Modellrechnung und den Messdaten gewonnen. Diese Summe wird χ^2 genannt, und ist allgemein definiert als

$$\chi^2 = \frac{N_{ind}}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{f_i}{\epsilon_i} \right)^2. \quad (\text{C.1})$$

Die drei verwendeten Größen sind $f_i = f_i^{model} - f_i^{data}$, die zu minimierende Funktion, N , die Anzahl der Messpunkte und N_{ind} , die Anzahl der unabhängigen Parameter eines Fits. N_{ind} ist gegeben durch die Anzahl der Datenpunkte abzüglich der Anzahl der Fitparameter. Sind die Unsicherheiten der Messung ϵ_i durch statistische Fluktuationen der Daten dominiert, wird im Falle einer Poisson-Verteilung der Messpunkte der statistische Fehler durch $\epsilon_i \approx \sqrt{f_i^{data}}$ gegeben.

Ein schlecht skaliertes χ^2 reicht zwar meistens aus, um die Güte verschiedener Modelle zu vergleichen, man kann jedoch damit allein nicht entscheiden, ob große Werte für χ^2 statistische Messfehler bedeuten oder einfach einen schlechten Fit. Für diese Unterscheidung ist es sinnvoll ein \mathcal{R} -Faktor einzuführen, der mit den Daten selbst skaliert. Dieser Faktor, definiert als

$$\mathcal{R} = \frac{\sum_{i=1}^N f_i^2}{\sum_{i=1}^N f_{data}^2}, \quad (\text{C.2})$$

gibt eine Quadratsumme der partiellen Abweichungen. \mathcal{R} hängt nicht von N , N_{ind} und ϵ_i ab. Solange die Daten nicht sehr verrauscht sind, kann man sich damit sicher sein, dass jeder Fit mit einem \mathcal{R} – Faktor größer als wenige Prozent ein schlechter Fit ist.

Tabellenverzeichnis

2.1	Berechnete Slater-Condon-Parameter.	14
2.2	Übersetzungstabelle der Orbitalsymmetrien.	14
4.1	Übersicht der Proben.	46
4.2	Tabelle der Ionenradien ausgewählter Elemente.	48
4.3	Ergebnisse der semiquantitativen Zusammensetzungsbestimmung.	54
4.4	Ergebnisse der Fits an den EXAFS-Daten.	59

Literaturverzeichnis

- [1] M. A. Korotin, S. Yu. Ezhov, I. V. Solovyev, V. I. Anisimov, D. I. Khomskii, and G. A. Sawatzky. Intermediate-spin state and properties of LaCoO_3 . *Phys. Rev. B*, 54(8):5309–5316, Aug 1996. doi: 10.1103/PhysRevB.54.5309.
- [2] R. H. Potze, G. A. Sawatzky, and M. Abbate. Possibility for an intermediate-spin ground state in the charge-transfer material SrCoO_3 . *Phys. Rev. B*, 51(17):11501–11506, May 1995. doi: 10.1103/PhysRevB.51.11501.
- [3] P. M. Raccah and J. B. Goodenough. First-Order Localized-Electron \leftrightarrow Collective-Electron Transition in LaCoO_3 . *Phys. Rev.*, 155(3):932–943, Mar 1967. doi: 10.1103/PhysRev.155.932.
- [4] F. Askham, I. Fankuchen, and R. Ward. The Preparation and Structure of Lanthanum Cobaltic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 72(8):3799–3800, 1950. doi: 10.1021/ja01164a505.
- [5] G. H. Jonker and J. H. van Santen. Magnetic compounds with perovskite structure iii. ferromagnetic compounds of cobalt. *Physica*, 19(1-12):120–130, 1953. doi: 10.1016/S0031-8914(53)80011-X.
- [6] John B. Goodenough. An interpretation of the magnetic properties of the perovskite-type mixed crystals $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\lambda}$. *J. Phys. Chem. Solids*, 6:287–297, 1958.
- [7] V. G. Bhide, D. S. Rajoria, C. N. R. Rao, G. Rama Rao, and V. G. Jadhao. Itinerant-electron ferromagnetism in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$: A Mössbauer study. *Phys. Rev. B*, 12(7):2832–2843, Oct 1975. doi: 10.1103/PhysRevB.12.2832.
- [8] A. Chainani, M. Mathew, and D. D. Sarma. Electron-spectroscopy study of the semiconductor-metal transition in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$. *Phys. Rev. B*, 46(16):9976–9983, Oct 1992. doi: 10.1103/PhysRevB.46.9976.

- [9] T. Saitoh, T. Mizokawa, A. Fujimori, M. Abbate, Y. Takeda, and M. Takano. Electronic structure and magnetic states in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ studied by photoemission and x-ray-absorption spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 56(3):1290–1295, Jul 1997. doi: 10.1103/PhysRevB.56.1290.
- [10] A. Maignan, D. Flahaut, and S. Hébert. Sign change of the thermoelectric power in LaCoO_3 . *The European Physical Journal B-Condensed Matter*, 39(2):145–148, 2004.
- [11] D. Fuchs, P. Schweiss, P. Adelman, T. Schwarz, and R. Schneider. Ferromagnetic order in the electron-doped system $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$. *Phys. Rev. B*, 72(1):014466, 2005. doi: 10.1103/PhysRevB.72.014466.
- [12] R. von Helmolt, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schultz, and K. Samwer. Giant negative magnetoresistance in perovskitelike $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_x$ ferromagnetic films. *Phys. Rev. Lett.*, 71(14):2331–2333, 1993. doi: 10.1103/PhysRevLett.71.2331.
- [13] R. J. Cava, B. Batlogg, R. B. van Dover, D. W. Murphy, S. Sunshine, T. Siegrist, J. P. Remeika, E. A. Rietman, S. Zahurak, and G. P. Espinosa. Bulk superconductivity at 91 K in single-phase oxygen-deficient perovskite $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{9-\delta}$. *Phys. Rev. Lett.*, 58(16):1676–1679, 1987.
- [14] R. E. Cohen. Origin of ferroelectricity in perovskite oxides. *Nature*, 358(6382):136–138, 1992. doi: 10.1038/358136a0.
- [15] A. P. Ramirez. Colossal magnetoresistance. *J. Phys.: Condens. Matter*, 9(39):8171–8199, 1997.
- [16] V. M. Goldschmidt. Die Gesetze der Krystallochemie. *Naturwissenschaften*, 14(21):477–485, 1926.
- [17] G. Thornton, B. C. Tofield, and A. W. Hewat. Neutron diffraction study of LaCoO_3 in the temperature range $4.2 < T < 1248$ K. *J. Solid State Chem*, 61(3):301–307, 1986. doi: 10.1016/0022-4596(86)90035-6.
- [18] J. Stöhr. *Magnetism*. Springer, 2006.
- [19] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, 136:864–871, 1964.

- [20] W. Kohn and L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, 140(4A):1133–1138, 1965.
- [21] C. E. Mortimer. *Chemie*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Germany, 1987.
- [22] R. Gross and A. Marx. *Festkörperphysik - Vorlesungsskript zur Vorlesung im WS 2004/2005*. WMI Garching, 2004.
- [23] P. A. Cox. *Transition metal oxides. An introduction to their electronic structure and properties*. Oxford University Press, 1995.
- [24] B. T. Thole, G. van der Laan, and P. H. Butler. Spin-mixed ground state of Fe phthalocyanine and the temperature-dependent branching ratio in X-ray absorption spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 149(3):295–299, 1988. doi: 10.1016/0009-2614(88)85029-2.
- [25] G. van der Laan, B. T. Thole, G. A. Sawatzky, and M. Verdaguer. Multiplet structure in the $L_{2,3}$ x-ray-absorption spectra: A fingerprint for high- and low-spin Ni^{2+} compounds. *Phys. Rev. B*, 37(11):6587–6589, 1988. doi: 10.1103/PhysRevB.37.6587.
- [26] R. D. Cowan. Theoretical calculation of atomic spectra using digital computers. *J. Opt. Soc. Am.*, 58:808, 1968.
- [27] R. D. Cowan. *The Theory of Atomic Structure and Spectra*. University of California Press, 1981.
- [28] P. H. Butler. *Point Group Symmetry Applications: Methods and Tables*. Plenum Press, 1981.
- [29] F. M. F. de Groot. Multiplet effects in X-ray spectroscopy. *Coordination Chemistry Reviews*, 249(1-2):31–63, 2005. doi: 10.1016/j.ccr.2004.03.018.
- [30] J. S. Griffith. *The theory of transition-metal ions*. Cambridge University Press, 1971.
- [31] V. J. Emery. Theory of high- T_c superconductivity in oxides. *Phys. Rev. Lett.*, 58(26):2794–2797, Jun 1987. doi: 10.1103/PhysRevLett.58.2794.
- [32] J. Zaanen, G. A. Sawatzky, and J. W. Allen. Band Gaps and Electronic Structure of Transition-Metal Compounds. *Phys. Rev. Lett.*, 55:418–421, 1985. doi: 10.1103/PhysRevLett.55.418.

- [33] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura. Metal-insulator transitions. *Rev. Mod. Phys.*, 70(4):1039–1263, Oct 1998. doi: 10.1103/RevModPhys.70.1039.
- [34] J. Stöhr. *NEXAFS Spectroscopy*. Springer, 1992.
- [35] S. Gerhold. *Untersuchung der elektronischen Struktur von Hochtemperatursupraleitern und verwandten Übergangsmetalloxiden mit Nahkanten-Röntgenabsorptionsspektroskopie*. PhD thesis, Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (TH), 2001.
- [36] Dale E. Sayers, Edward A. Stern, and Farrel W. Lytle. New Technique for Investigating Noncrystalline Structures: Fourier Analysis of the Extended X-Ray Absorption Fine Structure. *Phys. Rev. Lett.*, 27(18):1204–1207, Nov 1971. doi: 10.1103/PhysRevLett.27.1204.
- [37] P. A. Lee and J. B. Pendry. Theory of the extended x-ray absorption fine structure. *Phys. Rev. B*, 11(8):2795–2811, Apr 1975. doi: 10.1103/PhysRevB.11.2795.
- [38] E. A. Stern. *X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*. John Wiley & Sons, 1988.
- [39] E.-E. Koch, D. E. Eastman, and Y. Farge. In *Handbook of Synchrotron Radiation*, volume 1A, page 1. editor: E.-E. Koch. North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1983.
- [40] S. Krinsky, M. L. Perlman, and R. E. Watson. In *Handbook of Synchrotron Radiation*, volume 1A, page 65, 1983.
- [41] D. Raoux. *Introduction to synchrotron radiation and to the physics of storage rings*, volume 1, chapter II, pages 37–78. Springer-Verlag, 1993.
- [42] M. O. Krause. Atomic radiative and radiationless yields for K and L shells. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 8:307, 1979.
- [43] F. M. F. de Groot. X-ray absorption of transition metal oxides: an overview of the theoretical approaches. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 62:111–130, 1993.
- [44] W. J. Veigle. *Handbook of spectroscopy*. CRC Press, Cleveland, 1974.

- [45] J. Jaklevic, J. A. Kirby, M. P. Klein, A. S. Robertson, G. S. Brown, and P. Eisenberger. Fluorescence detection of exafs: Sensitivity enhancement for dilute species and thin films. *Solid State Commun.*, 23:679–682, 1977.
- [46] F. M. F. de Groot, M. A. Arrio, Ph. Sainctavit, Ch. Cartier, and C. T. Chen. Fluorescence yield detection: Why it does not measure the X-ray absorption cross section. *Solid State Commun.*, 92:991–995, 1994.
- [47] L. Tröger, D. Arvanitis, K. Baberschke, H. Michaelis, U. Grimm, and E. Zschech. Full correction of the self-absorption in soft-fluorescence extended x-ray-absorption fine structure. *Phys. Rev. B*, 46(6):3283–3289, Aug 1992. doi: 10.1103/PhysRevB.46.3283.
- [48] S. Eisebitt, T. Böske, J.-E. Rubensson, and W. Eberhardt. Determination of absorption coefficients for concentrated samples by fluorescence detection. *Phys. Rev. B*, 47(21):14103–14109, Jun 1993. doi: 10.1103/PhysRevB.47.14103.
- [49] M. Merz. PhD thesis, Universität Karlsruhe, 1997.
- [50] M. Sacchi and J. Vogel. Dichroism in X-ray Absorption. In E. Beaurepaire, F. Scheurer, G. Krill, and J.-P. Kappler, editors, *Magnetism and Synchrotron Radiation*, volume 565 of *Lecture Notes in Physics*, Berlin Springer Verlag, 2001.
- [51] J. Stöhr and Y. Wu. In *New Directions in Research With Third-Generation Soft X-ray Synchrotron Radiation Sources*, 1994.
- [52] 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(12):1943–1946, Mar 1992. doi: 10.1103/PhysRevLett.68.1943.
- [53] P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli, and X. Wang. X-ray circular dichroism and local magnetic fields. *Phys. Rev. Lett.*, 70(5):694–697, Feb 1993. doi: 10.1103/PhysRevLett.70.694.
- [54] 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(1):152–155, Jul 1995. doi: 10.1103/PhysRevLett.75.152.

- [55] D. Fuchs, C. Pinta, T. Schwarz, P. Schweiss, P. Nagel, S. Schuppler, R. Schneider, M. Merz, G. Roth, and H. v. Löhneysen. Ferromagnetic order in epitaxially strained LaCoO_3 thin films. *Phys. Rev. B*, 75(14):144402, 2007. doi: 10.1103/PhysRevB.75.144402.
- [56] A. N. Petrov, V. A. Cherepanov, E. M. Novitskii, and V. M. Zhukovitskii. *Russian J. Phys. Chem.*, 58:1619, 1984. translated from *Zhurnal Fizicheskoi Khimii* 58 (1984), p. 2662.
- [57] T. Schwarz. *Kritisches Verhalten dünner ferromagnetischer $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ -Schichten*. PhD thesis, Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (TH), 2007.
- [58] D. Fuchs, E. Arac, C. Pinta, S. Schuppler, R. Schneider, and H. v. Löhneysen. Tuning the magnetic properties of LaCoO_3 thin films by epitaxial strain. *Phys. Rev. B*, 77(1):014434, 2008. doi: 10.1103/PhysRevB.77.014434.
- [59] R. D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.*, 32(5):751–767, Sep 1976. doi: 10.1107/S0567739476001551.
- [60] P. W. Anderson and H. Hasegawa. Considerations on Double Exchange. *Phys. Rev.*, 100(2):675–681, Oct 1955. doi: 10.1103/PhysRev.100.675.
- [61] Clarence Zener. Interaction between the d -Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure. *Phys. Rev.*, 82(3):403–405, May 1951. doi: 10.1103/PhysRev.82.403.
- [62] P. M. Raccah and J. B. Goodenough. A Localized-Electron to Collective-Electron Transition in the System $(\text{La}, \text{Sr})\text{CoO}_3$. *J. Appl. Phys.*, 39(2):1209–1210, 1968. doi: 10.1063/1.1656227.
- [63] H. Taguchi, M. Shimada, and M. Koizumi. Magnetic properties in the system $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($0.5 \leq x \leq 1.0$). *Materials Research Bulletin*, Volume 13:1225–1230, 1978. doi: doi:10.1016/0025-5408(78)90213-1.
- [64] P. W. Anderson. New Approach to the Theory of Superexchange Interactions. *Phys. Rev.*, 115(1):2, Jul 1959. doi: 10.1103/PhysRev.115.2.

- [65] Junjiro Kanamori. Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals. *J. Phys. Chem. Solids*, 10:87–98, 1959.
- [66] D. I. Khomskii and G. A. Sawatzky. Interplay between spin, charge and orbital degrees of freedom in magnetic oxides. *Solid State Communications*, 102:87–99, 1997.
- [67] T. Mizokawa and A. Fujimori. Unrestricted Hartree-Fock study of transition-metal oxides: Spin and orbital ordering in perovskite-type lattice. *Phys. Rev. B*, 51(18):12880–12883, May 1995. doi: 10.1103/PhysRevB.51.12880.
- [68] S. Tougaard. Background removal in x-ray photoelectron spectroscopy: Relative importance of intrinsic and extrinsic processes. *Phys. Rev. B*, 34(10):6779–6783, Nov 1986. doi: 10.1103/PhysRevB.34.6779.
- [69] A. Jablonski. Database of correction parameters for the elastic scattering effects in XPS. *Surf. Interface Anal.*, 23:29–37, 1995.
- [70] A. Gupta, T. R. McGuire, P. R. Duncombe, J. Z. Sun, W. J. Gallagher, and G. Xiao. Growth and giant magnetoresistance properties of La-deficient $\text{La}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($0.67 \leq x \leq 1$) films. *Appl. Phys. Lett.*, 23:3494–3496, 1995.
- [71] J. A. M. van Roosmalen, P. van Vlaanderen, E. H. P. Cordfunke, W. L. IJdo, and D. J. W. IJdo. Phases in the Perovskite-Type $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ Solid Solution and the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$ Phase Diagram. *J. Solid State Chem.*, 114:516–523, 1995.
- [72] C. N. R. Rao, O. Parkash, D. Bahadur, P. Ganguly, and S. Nagabhushana. Itinerant electron ferromagnetism in Sr^{2+} -, Ca^{2+} -, and Ba^{2+} -doped rare-earth orthocobaltites ($\text{Ln}_{1-x}^{3+}\text{M}_x^{2+}\text{CoO}_3$). *J. Solid State Chem.*, 22(3):353–360, 1977. doi: 10.1016/0022-4596(77)90011-1.
- [73] H. Y. Hwang, S. W. Cheong, P. G. Radaelli, M. Marezio, and B. Batlogg. Lattice Effects on the Magnetoresistance in Doped LaMnO_3 . *Phys. Rev. Lett.*, 75(5):914–917, 1995. doi: 10.1103/PhysRevLett.75.914.
- [74] R. Ganguly, I. K. Gopalakrishnan, and J. V. Yakhmi. Influence of the size of dopant ion on ferromagnetic behavior of $\text{Ln}_{0.7}\text{A}_{0.3}\text{CoO}_3$ system [Ln= La, Nd; and A= Ca,(Ca, Sr), Sr,(Sr, Ba), Ba]. *Physica B*, 271(1):116–124, 1999. doi: 10.1016/S0921-4526(99)00245-8.

- [75] L. M. Rodriguez-Martinez and J. P. Attfield. Cation disorder and size effects in magnetoresistive manganese oxide perovskites. *Phys. Rev. B*, 54(22):R15622–R15625, Dec 1996. doi: 10.1103/PhysRevB.54.R15622.
- [76] J. D. Grunwaldt, S. Hannemann, J. Göttlicher, S. Mangold, M. A. Denecke, and A. Baiker. X-ray absorption spectroscopy on heterogeneous catalysts at the new XAS beamline at ANKA. *Physica Scripta*, T115:769–772, 2005.
- [77] B. L. Henke, E. M. Gullikson, and J. C. Davis. X-Ray Interactions: Photoabsorption, Scattering, Transmission, and Reflection at $E = 50\text{--}30,000$ eV, $Z = 1\text{--}92$. *At. Data Nucl. Data Tabl.*, 54:181, 1993. doi: 10.1006/adnd.1993.1013.
- [78] J. W. Robinson. *Handbook of spectroscopy*. CRC Press Cleveland, 1974.
- [79] S. I. Zabinsky, J. J. Rehr, A. Ankudinov, R. C. Albers, and M. J. Eller. Multiple-scattering calculations of x-ray-absorption spectra. *Phys. Rev. B*, 52(4):2995–3009, Jul 1995. doi: 10.1103/PhysRevB.52.2995.
- [80] G. Maris, Y. Ren, V. Volotchaev, C. Zobel, T. Lorenz, and T. T. M. Palstra. Evidence for orbital ordering in LaCoO_3 . *Phys. Rev. B*, 67(22):224423, Jun 2003. doi: 10.1103/PhysRevB.67.224423.
- [81] V. V. Efimov, E. A. Efimova, K. Iakoubovskii, D. V. Karpinskii, S. Khasanov, D. I. Kochubey, V. V. Kriventsov, A. Kuzmin, A. P. Sazonov, V. Sikolenko, M. Sakharov, A.N. Shmakov, and S.I. Tiutiunnikov. Effect of high-current pulsed electron beam irradiation on the structure of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ powder. *J. Phys. Chem. Solids*, 67:2001, 2006.
- [82] O. Haas, R. P. W. J. Struis, and J. M. McBreen. Synchrotron X-ray absorption of LaCoO_3 perovskite. *Journal of Solid State Chemistry*, 177:1000–1010, 2004. doi: 10.1016/j.jssc.2003.10.004.
- [83] C. Mitra, Z. Hu, P. Raychaudhuri, S. Wirth, S. I. Csiszar, H. H. Hsieh, H.-J. Lin, C. T. Chen, and L. H. Tjeng. Direct observation of electron doping in $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$ using x-ray absorption spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 67(9):092404, Mar 2003. doi: 10.1103/PhysRevB.67.092404.
- [84] F. Reinert, P. Steiner, S. Hufner, H. Schmitt, J. Fink, M. Knupfer, P. Sandl, and E. Bertel. Electron and hole doping in NiO. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 97(1):83–93, 1995.

- [85] C. Mitterbauer, W. Kothleitner, G. and Grogger, H. Zandbergen, B. Freitag, P. Tiemeijer, and F. Hofer. Electron energy-loss near-edge structures of 3d transition metal oxides recorded at high-energy resolution. *Ultramicroscopy*, 96: 469–480, 2003.
- [86] M. W. Haverkort, Z. Hu, J. C. Cezar, T. Burnus, H. Hartmann, M. Reuther, C. Zobel, T. Lorenz, A. Tanaka, N. B. Brookes, H. H. Hsieh, H.-J. Lin, C. T. Chen, and L. H. Tjeng. Spin State Transition in LaCoO_3 Studied Using Soft X-ray Absorption Spectroscopy and Magnetic Circular Dichroism. *Phys. Rev. Lett.*, 97(17):176405, 2006. doi: 10.1103/PhysRevLett.97.176405.
- [87] J. van Elp, J. L. Wieland, H. Eskes, P. Kuiper, G. A. Sawatzky, F. M. F. de Groot, and T. S. Turner. Electronic structure of CoO, Li-doped CoO, and LiCoO_2 . *Phys. Rev. B*, 44(12):6090–6103, Sep 1991. doi: 10.1103/PhysRevB.44.6090.
- [88] M. Abbate, J. C. Fuggle, A. Fujimori, L. H. Tjeng, C. T. Chen, R. Potze, G. A. Sawatzky, H. Eisaki, and S. Uchida. Electronic structure and spin-state transition of LaCoO_3 . *Phys. Rev. B*, 47(24):16124–16130, Jun 1993. doi: 10.1103/PhysRevB.47.16124.
- [89] D. W. Fischer. Molecular-Orbital Interpretation of the Soft X-Ray $L_{II,III}$ Emission and Absorption Spectra from Some Titanium and Vanadium Compounds. *J. Appl. Phys.*, 41:3561, 1970. doi: 10.1063/1.1659472.
- [90] D. W. Fischer. X-Ray Band Spectra and Molecular-Orbital Structure of Rutile TiO_2 . *Phys. Rev. B*, 5(11):4219–4226, Jun 1972. doi: 10.1103/PhysRevB.5.4219.
- [91] O. Toulemonde, N. N’Guyen, F. Studer, and A. Traverse. Spin State Transition in LaCoO_3 with Temperature or Strontium Doping as Seen by XAS. *J. Solid State Chem.*, 158:208–217, 2001. doi: 10.1006/jssc.2001.9094.
- [92] T. Saitoh, T. Mizokawa, A. Fujimori, M. Abbate, Y. Takeda, and M. Takano. Electronic structure and temperature-induced paramagnetism in LaCoO_3 . *Phys. Rev. B*, 55(7):4257–4266, Feb 1997. doi: 10.1103/PhysRevB.55.4257.
- [93] S. Schuppler. WERA - Soft x-ray analytics facility. ANKA Instrumentation Book, ANKA Angstroemquelle Karlsruhe, ISS Institute for Synchrotron Radiation, Forschungszentrum Karlsruhe, 2007.

- [94] S. Mangold. XAS - X-Ray Absorption Spectroscopy Beamline. ANKA Instrumentation Book, ANKA Angstroemquelle Karlsruhe, ISS Institute for Synchrotron Radiation, Forschungszentrum Karlsruhe, 2007.
- [95] F. Reinert and S. Hüfner. Photoemission spectroscopy - from early days to recent applications. *New Journal of Physics*, 7, 2005.
- [96] H. R. Hertz. Über einen Einfluß des ultravioletten Lichtes auf die electrische Entladung. *Annalen der Physik und Chemie*, 33:983–1000, 1887.
- [97] R. Matzdorf. Investigation of line shapes and line intensities by high-resolution UV-photoemission spectroscopy – Some case studies on noble-metal surfaces. *Surf. Sci. Rep.*, 30:153–206, 1998. doi: 10.1016/S0167-5729(97)00013-7.
- [98] H. Nylen, M. Qvarford, G. Chiaia, O. Tjernberg, S. Soderholm, A. A. Zakharov, M. Leandersson, V. G. Nazin, M. B. Tsetlin, L. Lev, J. N. Andersen, R. Nyholm, I. Lindau, U. O. Karlsson, M. N. Mikheeva, and L. Leonyuk. O KVV Auger emission versus resonant photoemission at the O K edge of high-Tc superconductors. *Physica C: Superconductivity*, 300:161–170, 1998.
- [99] A. Nilsson. Applications of core level spectroscopy to adsorbates. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 126:3–42, 2002.
- [100] K. Siegbahn. *ESCA; Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy*. Almqvist & Wiksells, 1967.
- [101] R. Hesse, P. Streubel, and R. Szargan. Improved accuracy of quantitative XPS analysis using predetermined spectrometer transmission functions with UNIFIT 2004. *Surf. Interface Anal.*, 37:589–607, 2005. doi: 10.1002/sia.2056.
- [102] D. A. Shirley. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. *Phys. Rev. B*, 5(12):4709–4714, Jun 1972. doi: 10.1103/PhysRevB.5.4709.
- [103] S. Tougaard and B. Jørgensen. Absolute background determination in XPS. *Surf. Interface Anal.*, 7:17–21, 1985. doi: 10.1002/sia.740070105.
- [104] J. J. Yeh and I. Lindau. Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 \leq Z \leq 103$. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 32: 1–155, 1985. doi: 10.1016/0092-640X(85)90016-6.

- [105] N. V. Smith and F. J. Himpsel. *Handbook on synchrotron radiation*, volume 1b, chapter 9 Photoelectron spectroscopy, pages 905–954. North-Holland Publishing Company, 1983.
- [106] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn. Calculations of electron inelastic mean free paths. II. Data for 27 elements over the 50-2000 eV range. *Surf. Interface Anal.*, 17:911–926, 1991. doi: 10.1002/sia.740171304.
- [107] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn. Calculations of electron inelastic mean free paths. III. Data for 15 inorganic compounds over the 50-2000 eV range. *Surf. Interface Anal.*, 17:927–939, 1991. doi: 10.1002/sia.740171305.
- [108] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn. Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50-2000 eV range. *Surf. Interface Anal.*, 21:165–176, 1994. doi: 10.1002/sia.740210302.
- [109] M. P. Seah and I. S. Gilmore. Quantitative AES. VIII: analysis of auger electron intensities from elemental data in a digital auger database. *Surf. Interface Anal.*, 26:908–929, 1998. doi: DOI: 10.1002/(SICI)1096-9918(199811)26:12<908::AID-SIA438>3.0.CO;2-H.