

Einfluss von Unordnung und Grenzflächen auf elektronische und magnetische Eigenschaften von Heusler-Systemen

Von der Fakultät für Physik
der Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte Dissertation von

Bernhard Krumme

aus
Oberhausen

1. Gutachter: Prof. Dr. Heiko Wende
 2. Gutachter: Prof. Dr. Andreas Hütten
- Tag der Disputation: 17. Juli 2012

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	1
Abstract	3
1 Motivation	5
2 Grundlagen	9
2.1 Heusler-Gemische	9
2.1.1 Kristallstruktur	10
2.1.2 Elektronische Struktur	13
2.1.3 Ferromagnetismus in Heusler-Gemischen	15
2.2 Grundlagen der Messmethoden	18
2.2.1 Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Materie	18
2.2.2 Magnetischer Röntgenzirkulardichroismus XMCD	21
2.3 Grundlagen der Mößbauer-Spektroskopie	26
3 Experiment	31
3.1 Probenpräparation	31
3.1.1 Fe ₃ Si	32
3.1.2 Co ₂ -basierte Heusler-Gemische	33
3.1.3 Ni _{51.6} Mn _{32.9} Sn _{15.5}	33
3.2 Konversionselektronen-Mößbauerspektroskopie CEMS	35
3.3 Röntgenabsorptionsuntersuchungen	36
3.3.1 Synchrotronstrahlung	36
3.3.2 Messapparatur: Die Bessy-Kammer	40
3.3.3 Aufbau und Funktionsweise der Strahlrohre	40
3.3.4 Datenanalyse	42
4 Einfluss der Substratgrenzfläche auf magnetische und elektronische Eigenschaften von Fe₃Si	45
4.1 Volumeneigenschaften von Fe ₃ Si	45

4.2	Lokale chemische und magnetische Ordnung volumenartiger Fe ₃ Si-Filme	46
4.3	Auswirkung der chemischen Ordnung auf magnetische und elektronische Eigenschaften von Fe ₃ Si	56
4.4	Zusammenfassung	64
5	Röntgenspektroskopische Untersuchungen an Co₂-basierten Heusler-Systemen	67
5.1	Strukturelle und magnetische Charakterisierung	68
5.2	Einfluss des Y- und Z-Atoms auf elektronische Struktur und magnetische Eigenschaften der 3d-Übergangsmetalle	71
5.3	Magnetische und elektronische Eigenschaften von Co ₂ MnSi an einer MgO-Grenzschicht	84
5.4	Einstellung der Eigenschaften von Co ₂ FeSi durch Änderung der Fe- und Si-Konzentrationen	92
6	Untersuchung des Martensit-Austenit-Phasenübergangs in Ni_{51.6}Mn_{32.9}Sn_{15.5} mit XAS und XMCD	105
6.1	Temperaturabhängige Magnetisierung	106
6.2	Einfluss magnetischer Felder auf die Martensitphase	115
7	Zusammenfassung und Ausblick	123
8	Anhang	127
8.1	Wichtige Daten und Ergebnisse bezüglich der Summenregelanalyse . .	127
8.2	Korrektur von Sättigungseffekten	129
8.3	Ergänzende XA- und XMCD-Ergebnisse	130
8.4	Einfluss von Unordnung auf die elementspezifische, elektronische Struktur von Cu ₂ MnAl	132
8.4.1	Einleitung	132
8.4.2	Probencharakterisierung und Präparation	132
8.4.3	Unordnungs-Ordnungsübergang in Cu ₂ MnAl	134
	Liste der Abkürzungen	143
	Curriculum vitae	145
	Publikationsliste	147
	Beiträge zu Konferenzen und Workshops	151
	Literaturverzeichnis	159

Danksagung

173

Kurzfassung

Anhand von Mössbauer-spektroskopischen Untersuchungen von Fe_3Si -Filmen auf $\text{GaAs}(100)$ und $\text{MgO}(100)$ konnte nachgewiesen werden, dass das Wachstum von Fe_3Si auf $\text{GaAs}(100)$ durch eine Interdiffusion von Ga/As-Atomen gestört wird. Die Verwendung einer 3 nm dicken MgO -Tunnelbarriere auf der GaAs -Oberfläche unterdrückt diese Interdiffusion deutlich und ermöglicht so ein epitaktisches Filmwachstum von Fe_3Si . Ein Vergleich der Röntgenabsorptionsuntersuchungen mit DFT-Rechnungen offenbart die Beiträge der verschiedenen Fe-Untergitter zum XAS und XMCD. Eine Berücksichtigung von Unordnung durch Ga/As-Atome in DFT-Rechnungen zeigt nur eine geringe Abnahme der Spinpolarisation von Fe_3Si , so dass das System $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{GaAs}(100)$ weiterhin ein interessanter Kandidat für spintronische Anwendungen ist.

Für die Gemische Co_2MnSi und Co_2FeSi konnte der Einfluss der $3d$ -Übergangsmetalle Mn/Fe auf die Hybridisierung durch Röntgenabsorption und DFT-Rechnungen bestimmt werden. Eine tiefenselektive Untersuchung der elektronischen Struktur von Mn in Co_2MnSi an einer MgO -Grenzschicht lässt einen Anstieg der unbesetzten d -Zustände vermuten und weist somit auf eine MnSi-Terminierung hin. Die elektronische Struktur von Si-reichem Co_2FeSi zeigt eine Abhängigkeit vom externen Magnetfeld. Dies könnte ein Hinweis auf magnetostruktive Effekte in diesem Gemisch sein.

Des Weiteren wurde das Heusler-Gemisch $\text{Ni}_{51.6}\text{Mn}_{32.9}\text{Sn}_{15.5}$ in dieser Arbeit untersucht, das ein Formgedächtnismetall darstellt und einen deutlichen inversen magnetokalorischen Effekt zeigt. In dieser Arbeit lag der Schwerpunkt auf den elementspezifischen magnetischen Eigenschaften von Ni und Mn. Für Mn wurde ein starker Anstieg des Verhältnisses von Bahn- zu Spinmoment m_l/m_s beobachtet. Während dieses Verhältnis in der Austenitphase 5 % beträgt, steigt es in der Martensitphase auf 13.5 % an, während es bei Ni nahezu konstant 28 % bleibt. Legt man in der Martensitphase ein Magnetfeld von 3 T an, so lässt sich der Wert des Verhältnisses von m_l/m_s für beide Elemente reduzieren, was auf einen feldinduzierten inversen Martensitübergang (FIRMT) hinweist.

Abstract

A Mössbauer-spectroscopic investigation of Fe₃ films on GaAs(100) and MgO(100) revealed a disordered growth mode of Fe₃Si on GaAs(100), which is caused by an interdiffusion of Ga/As atoms. Implementing a 3 nm thick MgO tunnelbarrier on the GaAs surface inhibits the interdiffusion and enables an epitaxial film growth of Fe₃Si. By comparing experimental X-ray absorption measurements with DFT calculations we are able to resolve the contribution of the different Fe sublattices to the XAS and XMCD signal. Taking into account atomic disorder arising from Ga/As atoms within DFT calculation yields a small reduction of the spin polarization of Fe₃Si, indicating that the system Fe₃Si/GaAs(100) still is an interesting candidate for spintronic applications.

For the Heusler compounds Co₂MnSi and Co₂FeSi the influence of the 3*d* transition metals Mn/Fe on the hybridization was determined by X-ray absorption and DFT calculations. A depth-selective study of the electronic structure of Mn in Co₂MnSi at the vicinity to a MgO tunnelbarrier indicates an increased number of unoccupied *d* states referring a MnSi terminated interface. The electronic structure of Si-rich Co₂FeSi depends on the external magnetic field. This points to magnetostrictive effects in this compound.

Furthermore, the Heusler compound Ni_{51.6}Mn_{32.9}Sn_{15.5} was studied in this work. The compound is a shape memory alloy exhibiting a large inverse magnetocaloric effect. In this work the focus was put on the element-specific magnetic properties of Ni and Mn. For Mn a strong increase of the ratio of orbital to spin magnetic moment m_l/m_S was observed. In the austenite phase this ratio accounts for 5 %, whereas in the martensite this value becomes 13.5 %. For Ni m_l/m_S is almost constant at 28 %. applying a magnetic field of 3 T in the martensite phase leads to a reduction of m_l/m_S for both elements, indicating a field-induced reverse martensitic transition (FIRMT).

1 Motivation

Magnetische Materialien spielen heutzutage in vielen Bereichen eine wichtige Rolle. So werden beispielsweise der GMR- (engl.: giant magneto resistance) und TMR-Effekt (engl.: tunnel magneto resistance) in Festplattenleseköpfen ausgenutzt, um Daten zu schreiben und auszulesen. Erst die Entdeckung und das Verständnis dieser Effekte ermöglichte die Erhöhung der Speicherdichte von Festplatten in den letzten Jahrzehnten [1, 2]. Der fortwährende Bedarf größerer Speicher- und Rechenkapazitäten stößt aber bereits jetzt hinsichtlich einer weiteren Miniaturisierung an seine Grenzen. Daher bedarf es neuer Bauelemente, welche eine Erhöhung der Speicherkapazität durch eine veränderte Funktionsweise bewirken. Neben dem bereits erwähnten TMR- und GMR-Effekt besteht eine weitere Möglichkeit, den Elektronenspin nutzbar zu machen, darin, einen spinpolarisierten Strom von einem Ferromagneten in einen Halbleiter zu injizieren (Spininjektion). Dieses Verfahren hätte den Vorteil, dass ein halbleitendes Substrat verwendet wird, wodurch solche Elemente leicht in die bestehenden, halbleiterbasierten Rechnerarchitekturen integriert werden können [3].

Für die Realisierung solcher Bauelemente mit hoher Effizienz benötigt man Materialien mit einer hohen Spinpolarisation P bei der Fermi-Energie, welche durch die Differenz der Zustandsdichten der Majoritäts- $N^\uparrow(E_F)$ und Minoritätselektronen $N^\downarrow(E_F)$ durch

$$\frac{N^\uparrow(E_F) - N^\downarrow(E_F)}{N^\uparrow(E_F) + N^\downarrow(E_F)} \quad (1.1)$$

gegeben ist. Eine Materialklasse, die in den letzten Jahren wieder in den Fokus wissenschaftlicher Untersuchungen gerückt ist, umfasst die sogenannten Heusler-Gemische. Insbesondere unter den Co_2 -basierten Heusler-Gemischen befinden sich interessante Kandidaten für eine Anwendung in TMR-Elementen, da sie eine sehr hohe Curie-Temperatur aufweisen (bis zu 1100 K) [4] und zudem zur Gruppe der halbmetallischen Ferromagnete gehören [5]. Diese zeichnen sich durch eine Spinpolarisation von $P = 100\%$ aus, was theoretisch zu einem unendlich großen TMR-Effekt führen sollte. Dies konnte experimentell noch nicht erreicht werden, so dass Untersuchungen des Einflusses von Unordnung und Grenzflächen auf die magnetischen Eigenschaften

und die elektronische Struktur hier zu einem tieferen Verständnis führen. Weitere vielversprechende Eigenschaften der Heusler-Gemische sind der magnetokalorische Effekt [6, 7] und die Bildung von Formgedächtnismetallen [8, 9]. Diese speziellen Eigenschaften machen diese Materialklasse äußerst interessant für Anwendungen in TMR-Elementen [10, 11] oder als Aktuatoren [12]. Eine Variation der Zusammensetzung

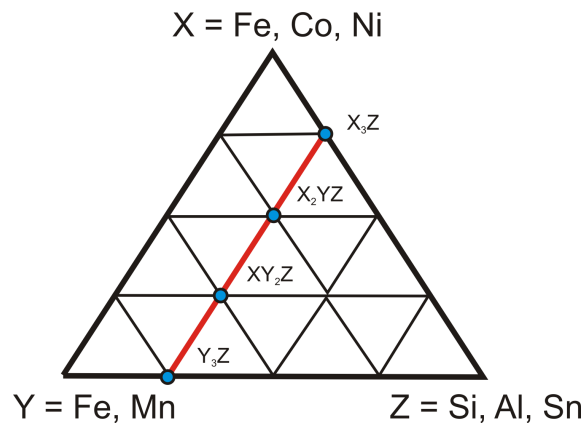


Abbildung 1.1: Schema eines Phasendiagramms für ternäre Verbindungen.

zung von Heusler-Gemischen durch Austausch der Konstituenten (Abb. 1.1) wirkt sich direkt auf die Anzahl der Valenzelektronen aus und beeinflusst so die magnetischen Eigenschaften. Ersetzt man beispielsweise in Fe_3Si (entspricht Y_3Z in Abb. 1.1) zwei Fe-Atome durch Co (X_2YZ in Abb. 1.1), ändert sich die Hybridisierung elektronischer Zustände, so dass die Spinpolarisation von $P_{\text{Fe}_3\text{Si}} = 45 \pm 5 \%$ [13] auf theoretisch $P_{\text{Co}_2\text{FeSi}} = 100 \%$ [14, 15, 16] ansteigt und man erhält einen halbmetallischen Ferromagneten. Ein anderer Weg wäre die Variation der Zusammensetzung durch eine veränderte Stöchiometrie, welche ebenfalls Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften hat. Eine Kombination von theoretischen und experimentellen Untersuchungen könnte daher neue Heusler-Gemische hervorbringen, die eine hohe Spinpolarisation haben und gleichzeitig auch Charakteristika eines Formgedächtnismetalls aufweisen.

Diese Arbeit befasst sich im Folgenden mit Materialien, die sowohl für die Spininjektion als auch für Anwendungen in TMR-Elementen gut geeignet sind. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf dem Einfluss der strukturellen Ordnung der Filme auf ihre elektronische Bandstruktur und die elementspezifischen, magnetischen Eigenschaften. Die zentralen Fragen, die hier diskutiert werden sollen, lauten:

- Wie wirkt sich eine GaAs-Grenzschicht auf Struktur, Magnetismus und Spinpolarisation von Fe_3Si aus? Eine kombinierte Studie dieser Eigenschaften mittels Mössbauer-Spektroskopie und Röntgenabsorption wird am Beispiel von

Fe₃Si-Filmen auf GaAs(100), MgO(100) und auf einer MgO-Tunnelbarriere auf GaAs(100) durchgeführt.

- Welchen Einfluss haben Zusammensetzung und Ordnung Co₂-basierter Heusler-Gemische auf die elektronische Bandstruktur und magnetische Eigenschaften? Anhand verschiedener Co₂YZ-Gemische wird der Einfluss der Y- (Mn, Fe) und Z-Atome (Al, Si) auf die Bandstruktur und den Magnetismus elementspezifisch durch Röntgenabsorptionsexperimente untersucht. Zusätzlich wird der Einfluss einer MgO-Tunnelbarriere auf die magnetischen Eigenschaften von Co₂MnSi an der Grenzschicht studiert. Am Beispiel von Co₂FeSi wird die Auswirkung verschieden großer Fe- und Si-Konzentrationen auf die Bandstruktur und magnetische Eigenschaften untersucht.
- Wie wirkt sich ein Martensit-Austenit-Übergang auf elementspezifische elektronische und magnetische Eigenschaften aus? Temperaturabhängige Messungen der Magnetisierung und der elektronischen Bandstruktur mittels XMCD und XAS werden zur Aufklärung dieser Frage am Gemisch Ni_{51.6}Mn_{32.9}Sn_{15.5} durchgeführt.

Die Gliederung der vorliegenden Arbeit stellt sich wie folgt dar:

In Kap. **2** wird ein Überblick über die kristallinen, elektronischen und magnetischen Eigenschaften der hier untersuchten Heusler-Gemische gegeben. Außerdem werden die physikalischen Grundlagen der Röntgenabsorption und des Röntgenzirkulardichroismus erläutert. Kap. **3** behandelt die Probenpräparation, sowie die Erzeugung von Synchrotronstrahlung und verwendete Messaufbauten. Darauf folgt eine Darstellung der Ergebnisse dieser Arbeit. Ausgehend vom Heusler-artigen Gemisch Fe₃Si (Kap. **4**) werden die Konstituenten der verschiedenen Untergitter der Gemische systematisch geändert und deren Einfluss auf die elektronische Bandstruktur und die magnetischen Eigenschaften elementspezifisch untersucht (Kap. **5**). Abb. 1.1 zeigt hierzu das Schema eines Phasendiagramms. Das letzte Ergebniskapitel (Kap. **6**) zeigt eine Untersuchung der elementspezifischen temperaturabhängigen Magnetisierung des Formgedächtnismetalls Ni_{51.6}Mn_{32.9}Sn_{15.5}. Zum Abschluss werden die Ergebnisse in Kap. **7** zusammengefasst und ein Ausblick auf weitergehende Untersuchungen gegeben.

2 Grundlagen

2.1 Heusler-Gemische

Seit ihrer Entdeckung 1903 durch F. Heusler [17] sind die sogenannten Heusler-Gemische von großem wissenschaftlichem Interesse. Bei der Entdeckung dieser Materialgruppe synthetisierte F. Heusler Cu_2MnAl . Dieses Material zeichnet sich dadurch aus, dass es bei Zimmertemperatur eine spontane Magnetisierung besitzt und somit ferromagnetisch ist, obwohl die einzelnen Konstituenten Cu, Mn und Al bis dahin als nicht magnetisch galten (Antiferromagnetismus war zu dieser Zeit noch nicht entdeckt worden). Nachdem sich die Forschung zunächst mit der Untersuchung der kristallinen Struktur und der Ursache des Ferromagnetismus dieser Materialien befasste, liegt das Augenmerk heutzutage bei der halbmetallischen Eigenschaft, die diese Gemische auszeichnet. Die Besonderheit der Halbmetallizität lässt sich am

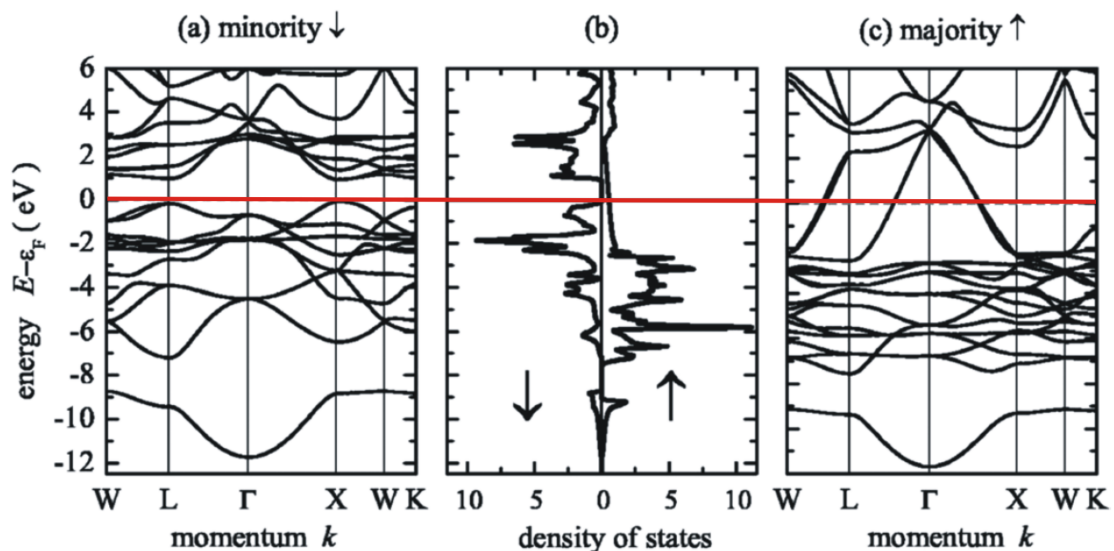


Abbildung 2.1: Beispiel einer gerechneten Bandstruktur für Minoritäts- (spin-down, links) und Majoritätselektronen (spin-up, rechts) eines halbmetallischen Ferromagneten. Es handelt sich hierbei um eine Berechnung der Bandstruktur von Co_2FeSi aus [14].

Besten anhand Abb. 2.1 beschreiben. Diese zeigt eine berechnete Bandstruktur für Minoritäts- (\downarrow) (links) und Majoritätselektronen (\uparrow) (rechts) des Heusler-Gemischs Co_2FeSi [14]. Man erkennt, dass in der Bandstruktur der Minoritätselektronen eine Bandlücke um die Fermi-Energie E_F (rote Linie) vorliegt. Dadurch haben Minoritätselektronen in Co_2FeSi halbleitende bzw. isolierende Eigenschaften, während die Fermi-Energie bei den Majoritätselektronen in einem Band liegt, so dass diese Elektronen metallisch leitend sind. Diese Bandstruktur führt zu einer theoretischen Spinpolarisation an E_F von 100 % [5] und kann in Heusler-Gemischen durch eine perfekte kristalline Ordnung realisiert werden. Gerade im Bereich der Spintronik sind Materialien mit hohem Grad der Spinpolarisation um E_F wünschenswert, da diese zur Herstellung effizienter Bauteile, die z.B. den Magneto-Tunnelwiderstand ausnutzen, notwendig sind [11, 18]. Eine Erklärung der Bildung des Ferromagnetismus und der Halbmetallizität in diesen Gemischen wird im Folgenden beschrieben.

2.1.1 Kristallstruktur

Heusler-Gemische werden in zwei Gruppen aufgeteilt, die Voll-Heusler- und Halb-Heusler-Gemische. Halb-Heusler-Gemische haben die Formeleinheit XYZ und kristallisieren in einer $C1_b$ -Struktur, während Voll-Heusler-Gemische eine Formeleinheit von X_2YZ haben und eine $L2_1$ -Struktur bilden. Hierbei sind X und Y Übergangsmetalle und Z ist ein Element der III.-V. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente. Da im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich Voll-Heusler-Gemische vorkommen, wird nur dieser Fall ausführlich besprochen. Das Kristallgitter der $L2_1$ -Struktur setzt sich aus vier kubisch-flächenzentrierten fcc (engl. face centered cubic) Untergittern zusammen. Abb. 2.2 a zeigt das Kristallgitter eines perfekt geordneten Heusler-Gemischs mit $L2_1$ -Struktur. In diesem Fall wird jedes fcc-Untergitter von nur einem Element besetzt. Die Einheitszellen der X-Untergitter haben die Positionen $(0,0,0)$ und $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Das Y-Untergitter liegt bei $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ und die Z-Atome befinden sich auf $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$. Betrachtet man nun beispielsweise einen perfekt geordneten Co_2MnSi -Kristall, dann besetzen die Co-Atome die beiden X-Untergitter (blaue Kugeln), Mn-Atome besetzen das Y-Untergitter (rote Kugeln) und die Si-Atome sitzen auf dem Z-Untergitter (grüne Kugeln). Bei einer solchen Kristallstruktur haben Mn- und Si-Atome je acht Co-Atome als nächste Nachbarn (n.N.) und befinden sich daher in einer oktaedrischen Symmetrie. Co-Atome hingegen haben je vier Mn- und Si-Atome als n.N., wodurch die Co-Gitterplätze eine tetraedrische Symmetrie aufweisen. Enthalten die Untergitter X und Y Atome des gleichen Elements, wie beispielsweise bei Fe_3Si , erhält man als Kristallstruktur einen Spezialfall der $L2_1$ -

Struktur, die sogenannte $D0_3$ -Struktur (Abb. 2.2 **b**). Besetzt man in einem Kristall mit $L2_1$ -Ordnung die Y und Z Gitterplätze statistisch, so liegt eine B2-Struktur vor (Abb. 2.2 **c**). Werden alle Untergitter statistisch besetzt, erhält man die chemisch ungeordnete A2-Struktur (Abb. 2.2 **d**). Ein interessanter Punkt ist, dass die $L2_1$ -Struktur bevorzugt bei Si-haltigen Heusler-Gemischen, wie Co_2MnSi , auftritt, während Al-haltige Gemische oftmals in B2-Struktur kristallisieren. Ursache dafür ist laut [19] die größere Elektronegativität von Si, die zu einer stärkeren Bindung mit Co und Mn führt. Tabelle 8.2 zeigt eine Auflistung der in dieser Arbeit untersuchten Heusler-Gemische zusammen mit ihren experimentell bestimmten Gitterkonstanten und entsprechenden Werten aus der Literatur.

Heusler-Gemisch	Kristallstruktur	Gitterkonstante in Å	Referenz
Cu_2MnAl	$L2_1$	5.95	[20, 21]
Co_2MnSi	$L2_1$	5.654	[4, 20]
Co_2MnAl	$L2_1/B2$	5.756	[4, 20]
Co_2FeSi	$L2_1$	5.64 - 5.658	[11, 14, 22, 23]
Co_2FeAl	$L2_1/B2$	5.69 - 5.737	[22, 23, 24]
Ni_2MnSn	$L2_1$	6.052	[25]

Tabelle 2.1: Kristallstrukturen und Gitterkonstanten a , der in dieser Arbeit untersuchten Heusler-Gemische.

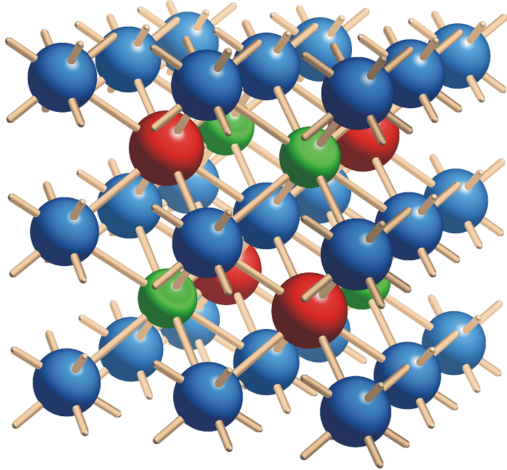
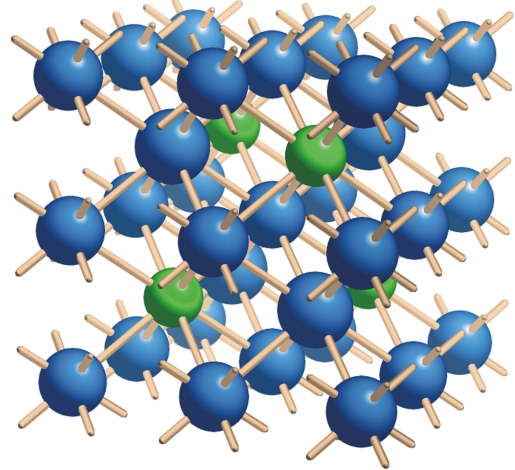
Untersuchung der Kristallstruktur mittels XRD

Die Kristallstruktur der verschiedenen Heusler-Gemische wird im Rahmen dieser Arbeit mittels Röntgendiffraktion XRD (engl.: X-ray diffraction) überprüft. Dazu werden Weitwinkelmessungen in einem Bereich von 20° - 120° in einer θ - 2θ -Anordnung durchgeführt. Bei der Messapparatur handelt es sich um das Modell PW 1730 der Firma Philips, welches eine Kupferanode als Röntgenquelle verwendet, d.h., für die Messungen wird die Cu K_α -Linie ($\lambda=1.54178$ Å) verwendet. Zur Beobachtung von Röntgenreflexen in einem Diffraktogramm muss die Bragg-Bedingung erfüllt sein:

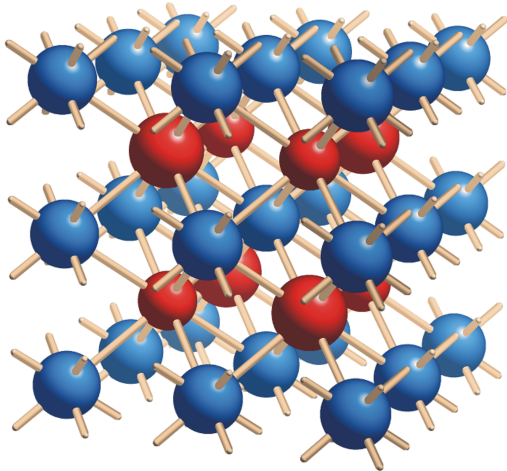
$$2d_{hkl} \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda. \quad (2.1)$$

θ gibt den Beugungswinkel des Reflexes an, λ ist die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung (hier 1.54178 Å), n gibt die Ordnung der Beugung an und d_{hkl} ist der Abstand zweier benachbarter Netzebenen im Gitter. In kubischen Gittern lässt sich die Gitterkonstante a mit der folgenden Gleichung bestimmen:

$$d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = a. \quad (2.2)$$

a) $L2_1$ -Strukturb) $D0_3$ -Struktur

c) B2-Struktur



d) A2-Struktur

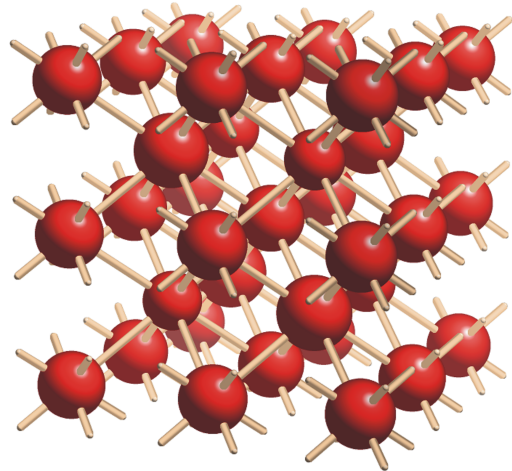


Abbildung 2.2: Kristallstruktur eines Heusler-Gemischs in verschiedenen Ordnungsgraden von der perfekt geordneten $L2_1$ -Struktur (a), über teilweise ungeordnete B2- (c) hin zu einer vollständig ungeordneten A2-Struktur, (d). b zeigt die $D0_3$ -Struktur, die ein Spezialfall der $L2_1$ -Struktur ist.

Die für die Beugung eines Kristallgitters wichtige Größe ist der sogenannte Strukturfaktor \mathbf{F} . Dieser Faktor beschreibt den Einfluss der inneren Interferenz einer Einheitszelle auf die Reflexintensität. Allgemein kann der Strukturfaktor als

$$\mathbf{F} = \sum_{j=1}^z f_j \exp(2\pi i(hu_j + kv_j + lw_j)) \quad (2.3)$$

geschrieben werden. Die Summation wird für die Atome der Basis der Einheitszelle durchgeführt, was im Fall der vollständigen Heusler-Gemische einer Summation von 1 bis 4 entspricht. f_j ist der Amplitudenfaktor des zugehörigen Atoms und ist ein Maß für das relative Streuvermögen eines Atoms der Basis. u_j , v_j und w_j geben die Position des j -ten Basisatoms an. Setzt man in Gl. 2.3 nun die Positionen der vier Basisatome eines vollständigen Heusler-Gemischs ein, erhält man folgende Bedingungen für die Ausbildung von Beugungsreflexen [26]:

- Fundamentalreflex: Alle h , k und l sind gerade Zahlen und es gilt $h+k+l = 4n$, mit $n = 1, 2, 3, \dots$; z.B. (220) oder (400).
- B2-Überstrukturreflex: Alle h , k und l sind gerade Zahlen und es gilt $h+k+l = 4n + 2$, mit $n = 0, 1, 2, \dots$; z.B. (200) oder (222).
- L2₁-Überstrukturreflex: Alle h , k und l sind ungerade; z.B. (111) oder (113).

Das in dieser Arbeit verwendete Diffraktometer ermöglicht es nur den (200) B2-Überstrukturreflex und den (400) Fundamentalreflex zu beobachten. Dies liegt daran, dass die Proben eine starke (100)-Textur aufweisen und somit der L2₁-Überstrukturreflex nicht in der Messebene des Diffraktometers liegt. Zusätzlich zur Gitterkonstanten kann man durch die Halbwertsbreite B der Reflexe Informationen über die Korngröße L und die Verzerrung n der Filme erhalten. Hierzu werden Überstruktur- und Fundamentalreflex gekoppelt mit dem Programm P von U. von Hörsten angepasst [27]. Grundlage des Fits ist die Debye-Scherrer-Formel:

$$B = \frac{0.9 \cdot \lambda_{K\alpha}}{L \cdot \cos\theta + n \cdot \tan\theta}. \quad (2.4)$$

Die Korngröße gibt die Größe einkristallin geordneter Kristallite im untersuchten Film an. In den folgenden Diskussionen wird die Verzerrung nicht weiter berücksichtigt.

2.1.2 Elektronische Struktur

Anhand von Berechnungen der spinaufgelösten Bandstruktur des Halb-Heuslers NiMnSb führten de Groot et al. 1983 den Begriff des halbmetallischen Ferroma-

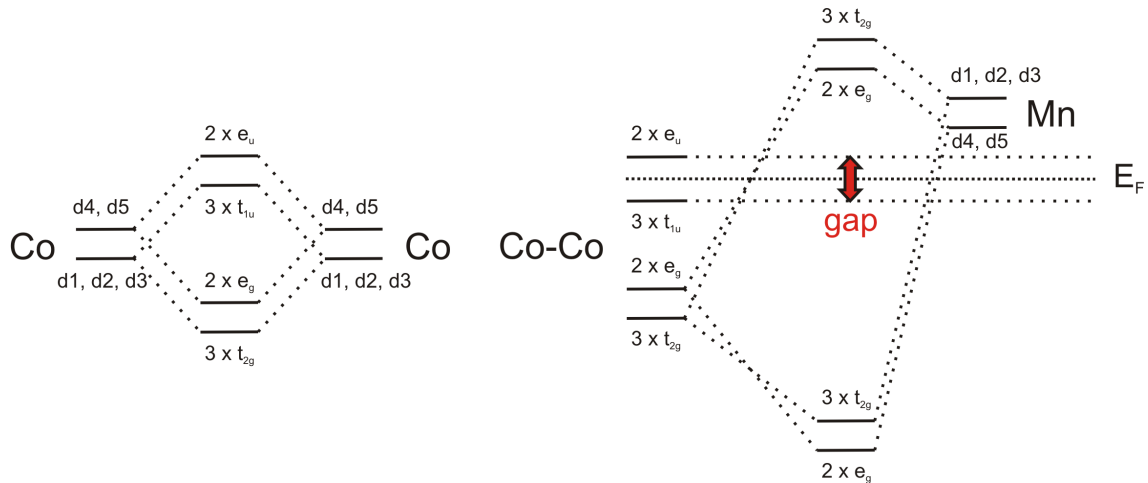


Abbildung 2.3: Modell der Co-Co- und (Co-Co)-Mn-Hybridisierung zur Erklärung der Ursache der Halbmetallizität in Co₂Mn-basierten Heusler-Gemischen nach Galanakis et al. [28].

gneten ein [5]. Eine Ursache der Halbmetallizität eines Materials kann, wie bereits angedeutet, eine Bandlücke in der Bandstruktur der Minoritätselektronen sein, wodurch es keine Zustände dieser Elektronen bei E_F gibt. Der Ursprung dieser Bandlücke liegt in der Hybridisierung der Elektronen, die für die Bindungen im Kristall zuständig sind. Abb. 2.3 zeigt ein Modell für die Hybridisierung elektronischer Zustände am Beispiel Co₂Mn-basierter Heusler-Gemische basierend auf Ref. [28, 29], mit der man die Entstehung einer Bandlücke im Minoritätsband erklären kann. Die energetische Anordnung der Bänder am Γ -Punkt der Brillouinzone kann durch eine gruppentheoretische Analyse nachvollzogen werden [30].

Im ersten Schritt wird eine Hybridisierung der $3d$ -Zustände der Co-Atome der beiden verschiedenen fcc-Untergitter angenommen. Durch diese Hybridisierung entstehen bindende e_g - und t_{2g} -Zustände, sowie antibindende e_u - und t_{1u} -Zustände. Hierbei sind Zustände mit der Bezeichnung e_g zweifach entartet ($d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2}) und jene mit der Bezeichnung t_{2g} dreifach (d_{xy} , d_{xz} und d_{yz}).

Im zweiten Schritt werden nun die hybridisierten Co-Zustände mit den $3d$ -Zuständen des Mn-Atoms gemischt. Es ist zu beachten, dass nur Zustände gleicher Symmetrie mischen. Das bedeutet, dass beispielsweise Co e_g - und Mn e_g -Zustände mischen, oder aber auch Co t_{2g} - mit Mn t_{2g} -Zuständen mischen. Die nicht-bindenden Co e_u - und t_{1u} -Zustände können nicht mit Mn-Zuständen hybridisieren und verbleiben daher nicht-bindend, weil Mn keine Zustände der Symmetrie e_u oder t_{1u} besitzt. Die Fermi-Energie E_F verläuft zwischen den nicht-bindenden e_u - und t_{1u} -Zuständen, welche die Bandlücke bilden.

In dieser Betrachtung wurden die Atome des Z-Untergitters außer Acht gelassen, da ihre energetisch tiefliegenden s - und p -Zustände nicht direkt zur Bildung der Minoritätsbandlücke beitragen. Betrachtet man jedoch die Lage der Fermi-Energie relativ zur Bandlücke, so werden die Z-Atome (in dieser Arbeit Si und Al) wichtig, da sie die Verteilung der Elektronen verschiedener Symmetrien ändern [19], und somit die Position von E_F in der Minoritätsbandlücke beeinflussen.

2.1.3 Ferromagnetismus in Heusler-Gemischen

Die magnetischen Eigenschaften von Heusler-Gemischen weisen einige Besonderheiten auf. Dazu gehören die bereits erläuterte ferromagnetische Halbmetallizität, aber auch das Slater-Pauling-Verhalten, dem diese Gemische unterliegen. Im Folgenden werden daher die magnetische Kopplung und das Slater-Pauling-Verhalten erläutert.

Slater-Pauling-Verhalten

Neben der Halbmetallizität sind die einzigartigen magnetischen Eigenschaften der Heusler-Gemische ein weiterer Grund, warum diese so interessant für spintronische Anwendungen sind. So zeichnen sich insbesondere die Co_2 -basierten Heusler-Gemische durch sehr hohe Curie-Temperaturen von $T_C \approx 700 - 1100$ K und hohe magnetische Momente pro Einheitszelle (EHZ) aus (s. Tabelle 2.2). Eine Besonderheit halbmetallischer, ferromagnetischer Heusler-Gemische ist, dass sie der sogenannten verallgemeinerten Slater-Pauling-Regel folgen [31], die ein Analogon zur bekannten Slater-Pauling-Kurve ist [32, 33]. Aus der Bändertheorie der Ferromagneten erhält man, dass die spontane Magnetisierung der Differenz der \uparrow - und \downarrow -Elektronen proportional ist:

$$m = (N_{\uparrow} - N_{\downarrow}) * \mu_B, \quad (2.5)$$

mit m als Magnetisierung in μ_B pro Einheitszelle und N_{\uparrow} und N_{\downarrow} als Anzahl der Elektronen mit Spin- \uparrow bzw. Spin- \downarrow [34]. Gleichzeitig gilt für die Anzahl der Valenzelektronen N_V pro EHZ:

$$N_V = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}. \quad (2.6)$$

Die Hybridisierung in halbmetallischen Voll-Heusler-Gemischen (s. Abb. 2.3) führt dazu, dass zwölf Minoritätszustände N_{\downarrow} besetzt sind (ein s -, drei p - und acht d -Zustände). Eine Änderung der Konstituenten und damit der Anzahl der Valenzelektronen wirkt sich somit nur auf die Anzahl der Majoritätselektronen aus und

beeinflusst so die Magnetisierung (2.7). Mit den Gln. 2.5 und 2.6 erhält man dann die verallgemeinerte Slater-Pauling-Regel:

$$m = (N_V - 24) * \mu_B. \quad (2.7)$$

Da N_V in Co_2 -basierten Heusler-Gemischen eine ganze Zahl ist, folgt aus Gl. 2.7 ein ganzzahliges magnetisches Moment pro EHZ.

Abb. 2.4 zeigt das Slater-Pauling-Verhalten verschiedener Heusler-Gemische. Der Graph zeigt eine Auftragung des Gesamtspinmoments über der Anzahl der Valenzelektronen. Die Gemische in schwarzer Schrift sind Beispiele aus [29] und die Gemische in roter Schrift sind die Gemische, die in dieser Arbeit besprochen werden.

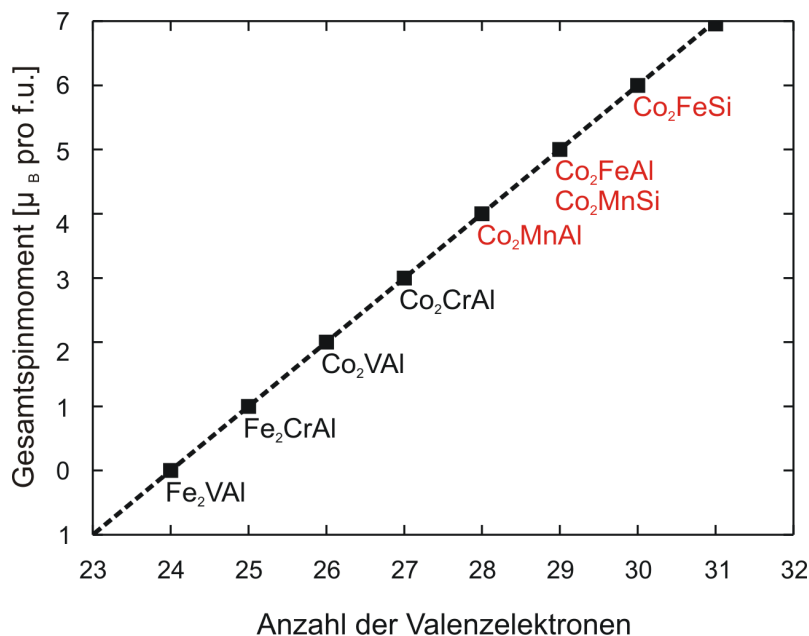


Abbildung 2.4: Slater-Pauling-Verhalten am Beispiel einiger Heusler-Gemische basierend auf [29]. Gemische in schwarzer Schrift wurden [29] entnommen, jene in roter Schrift werden in dieser Arbeit besprochen.

Magnetische Kopplung in Heusler-Gemischen

Aufgrund der komplizierten Gitterstruktur ergibt sich ein komplexer Kopplungsmechanismus der magnetischen Momente der einzelnen Untergitter. Am Beispiel Co_2 -basierter Heusler-Gemische haben Şaşıoğlu et al. und Kurtulus et al. die Kopplung lokalisierter magnetischer Momente untersucht [35, 36]. Im Fall von Co_2MnSi führt eine direkte Austauschwechselwirkung zwischen Co- und Mn-Atomen zur Bildung

einer stabilen ferromagnetischen Phase. Eine antiferromagnetische Kopplung zwischen verschiedenen Mn-Atomen wird durch den großen Mn-Mn-Abstand ($> 4 \text{ \AA}$) unterdrückt und man erhält für Mn eine Kopplung der Momente, die durch eine RK-KY-Wechselwirkung entsteht [37]. Diese zeigt sich in einer Oszillation der Größe der Austauschintegrale als Funktion des interatomaren Abstands. Der große Abstand benachbarter Mn-Atome führt dazu, dass Heusler-Gemische als ideale, lokalisierte magnetische Systeme gelten [38, 39, 40]. Das bedeutet, dass sie durch das Heisenberg-Modell beschrieben werden können. Zudem ist die Austauschwechselwirkung proportional zur Gitterkonstanten [35, 36], so dass die Austauschintegrale bei abnehmender Gitterkonstante zunehmen.

Heusler-Gemisch	Sättigungsmagnetisierung in μ_B pro EHZ	Curie-Temperatur in K	Referenz
Cu_2MnAl	3.8-4.12	≈ 603	[20, 21]
Co_2MnSi	4.96-5.07	985	[4, 20, 31]
Co_2MnAl	4.01-4.04	≈ 697	[4, 20, 41]
Co_2FeSi	5.9-6	≈ 1100	[14, 22]
Co_2FeAl	4.96	≈ 1000	[41]
Fe_3Si	4.9	≈ 840	[42, 43]
Ni_2MnSn	≈ 4	≈ 360	[43, 44, 45]

Tabelle 2.2: Literaturwerte der Sättigungsmagnetisierung pro EHZ und der Curie-Temperatur der hier untersuchten Heusler-Gemische.

2.2 Grundlagen der Messmethoden

Die Untersuchungen in dieser Arbeit wurden hauptsächlich mittels der Röntgenabsorptionsspektroskopie XAS (engl.: X-ray absorption spectroscopy) durchgeführt. XAS ist ein Oberbegriff für verschiedene Formen der Röntgenabsorptionsspektroskopie, wie beispielsweise die Nahkantenröntgenabsorptionsspektroskopie NEXAFS (engl.: near edge X-ray absorption fine structure spectroscopy), den magnetischen Röntgenzirkulardichroismus XMCD (engl.: X-ray magnetic circular dichroism) und die kantenferne Absorptionsfeinstruktur EXAFS (engl.: extended X-ray absorption fine structure). Im Folgenden werden nun die physikalischen Grundlagen der Röntgenabsorption und des Röntgenzirkulardichroismus erläutert und ein Überblick darüber gegeben, welche Informationen man durch diese Messmethoden erhalten kann.

2.2.1 Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Materie

Durchdringt elektromagnetische Strahlung Materie einer Dicke d , dann folgt die Extinktion der Strahlungsintensität dem Lambert-Beer'schen Gesetz:

$$I(d) = I_0 \cdot \exp(-\tilde{\mu}d). \quad (2.8)$$

Hierbei ist I_0 die eingestrahelte Intensität, $I(d)$ die abgeschwächte Intensität und $\tilde{\mu}(E)$ der Extinktionskoeffizient, welcher sich aus Photoabsorption und verschiedenen Streuprozessen zusammensetzt (s. Abb. 2.5).

Im Rahmen dieser Arbeit werden die elektronischen Strukturen und die magnetischen Eigenschaften der $3d$ -Übergangsmetalle Mn, Fe, Co, Ni und Cu an deren $L_{2,3}$ -Kanten in verschiedenen Heusler-Gemischen untersucht. Zudem wurden auch Untersuchungen an den Si und Al K-Kanten durchgeführt, womit die Energie der Röntgenstrahlung einen Bereich von 600–2000 eV abdeckt (Tab. 8.3). Abb. 2.5 zeigt den Wirkungsquerschnitt für die Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung in einem Energiebereich von 10 eV bis 10 GeV für das Element Cu. Es wird deutlich, dass der Wirkungsquerschnitt in dem hier betrachteten Energiebereich vom Photoabsorptionsprozess dominiert wird, welcher um Größenordnungen größer ist als beispielsweise die elastische Streuung von Photonen an quasifreien Elektronen (Thompson-Streuung). Daher kann der Extinktionskoeffizient für weiche Röntgenstrahlung durch den Absorptionkoeffizienten $\mu(E)$ angenähert werden.

Eine besondere Stärke der Röntgenabsorption ist die Elementspezifität. Diese basiert auf der Elektronenkonfiguration, die für jedes Element einzigartig und eindeutig ist und zu charakteristischen Absorptionslinien führt. Die Absorptionskanten werden der Grundzustandskonfiguration folgend benannt, so dass die Anfangszustände $1s_{1/2}$, $2s_{1/2}$, $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$... der K-, L₁-, L₂-, L₃-... Kante entsprechen.

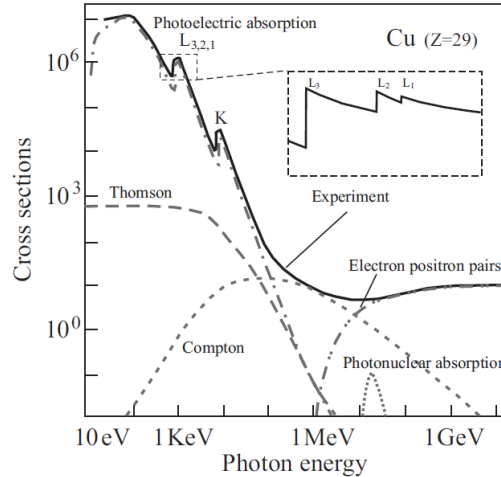


Abbildung 2.5: Wirkungsquerschnitt von Cu für die Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung im Energiebereich von 10 eV bis 10 GeV nach [46]. Es werden sowohl der totale Wirkungsquerschnitt, sowie seine Zusammensetzung aus Photoabsorption und verschiedenen elastischen und inelastischen Streuprozessen gezeigt.

Beim Absorptionsprozess bewirkt die Röntgenstrahlung eine Anregung von Elektronen aus einem Anfangszustand in energetisch höhere Zustände, welche gebunden sein oder im Kontinuum liegen können. Ein vereinfachtes Modell zur Beschreibung dieses Prozesses ist das sogenannte Ein-Elektron-Modell (engl.: active electron approximation [47]). In diesem Modell wird nur das Photoelektron betrachtet, die übrigen Elektronen sind während des Anregungsprozesses eingefroren. Durch die Atomrümpfe und die restlichen Elektronen wird ein effektives Potential erzeugt, das während des Absorptionsprozesses unverändert bleibt.

Mathematisch wird der Absorptionsprozess als eine zeitabhängige Störung erster Ordnung der Probe durch das elektromagnetische Feld der Röntgenstrahlung beschrieben. Der Absorptionskoeffizient $\mu(E)$ kann dann durch eine Übergangswahrscheinlichkeit $T_{i,f}$ von einem Anfangszustand $|i\rangle$ in einen Endzustand $|f\rangle$ dargestellt werden [48] (Fermi's Goldene Regel [49]):

$$\mu(E) \propto T_{i,f} = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot |\langle f | H_{Stör} | i \rangle|^2 \cdot \rho(E_f), \quad (2.9)$$

mit $E_f = E_i + E$ der Energie des angeregten Zustands und $\rho(E_f)$ der dazugehörigen Zustandsdichte. Der Störoperator $H_{Stör}$ ist in Dipolnäherung durch den Impulsoperator des Elektrons \mathbf{p} und das Vektorpotential \mathbf{A} gegeben:

$$H_{Stör} = \frac{e}{m_e} \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}. \quad (2.10)$$

Eine Berechnung der Dipolmatrixelemente aus Gl. 2.9 ergibt die folgenden Auswahlregeln für Elektronenübergänge:

$$\Delta l = \pm 1, \Delta s = 0, \Delta m_j = 0, \pm 1 \quad (2.11)$$

Für die Röntgenabsorption an den $L_{2,3}$ -Kanten sind somit Übergänge der Form $2p \rightarrow 3d, 4s$ erlaubt. Die Bedingungen bedeuten:

- $\Delta l = \pm 1$: Bei der Absorption eines Röntgenquants muss ein Dipolmoment ausgebildet werden. Dieses entsteht durch die Drehimpulserhaltung im Elektron-Photon-System.
- $\Delta s = 0$: Der Spin des Elektrons ändert die Richtung während des Absorptionsprozesses nicht.
- $\Delta m_j = 0, \pm 1$: Die Änderung der magnetischen Quantenzahl wird bei der Absorption zirkular polarisierter Photonen erzeugt, da diese einen Drehimpuls von $\pm \hbar$ besitzen. Diese Auswahlregel ist daher für den XMCD-Effekt essentiell.

Detektionsmethoden

Die Absorption von Photonen in Materie kann über verschiedene Übergangskanäle detektiert werden. Eine Möglichkeit besteht darin, in einer Transmissionsgeometrie zu messen. Dabei wird die eingestrahlte Intensität mit der transmittierten verglichen und daraus auf den Absorptionskoeffizienten $\mu(E)$ geschlossen. Mit diesem Verfahren können nur sehr dünne Proben (Folien) untersucht werden, weil weiche Röntgenstrahlung stark in Materie absorbiert wird. Außerdem werden mit dieser Methode nur die Volumeneigenschaften der Probe untersucht. Ein zweiter Detektionskanal ist die Fluoreszenzausbeute FY (engl.: fluorescence yield). Die Röntgenstrahlung regt hier Elektronen an, die über Aussendung eines Photons wieder in den Grundzustand relaxieren. Bei schweren Elementen ist diese Methode zu bevorzugen, da die Quantenausbeute mit zunehmender Ordnungszahl ansteigt.

Die Messmethode dieser Arbeit ist die vollständige Elektronenausbeute TEY (engl.: total electron yield). Das Messsignal ist der Probenstrom, welcher sich aus Photo-,

Auger- und Sekundärelektronen zusammensetzt und proportional zum Absorptionskoeffizienten ist, wenn die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung groß ist gegenüber der Austrittstiefe der Elektronen [50, 51]. Weiche Röntgenstrahlung hat eine Eindringtiefe von $\lambda_X \approx 1000 \text{ \AA}$, während die Austrittstiefe der Elektronen für $3d$ -Übergangsmetalle typischerweise $\lambda_e \approx 20 \text{ \AA}$ beträgt [52].

2.2.2 Magnetischer Röntgenzirkulardichroismus XMCD

Beim XMCD-Effekt handelt es sich um einen magnetooptischen Effekt, der eine magnetisierungsabhängige Absorption von zirkular polarisierter Röntgenstrahlung bewirkt [53]. Vorhergesagt wurde der XMCD-Effekt 1975 durch Erskine und Stern [54] für die $M_{2,3}$ -Kanten von Ni. Ein experimenteller Nachweis war jedoch erst möglich als die Synchrotronstrahlungsquellen weit genug entwickelt waren. Erste Messungen im harten Röntgenbereich wurden 1987 von Schütz et al. an der Fe K-Kante [55] und den $L_{2,3}$ -Kanten von $5d$ -Übergangsmetallen durchgeführt [56]. Ein erster Nachweis des XMCD im weichen Röntgenbereich gelang Chen et al. [57] an den $L_{2,3}$ -Kanten von reinem Ni. Der große Vorteil des Röntgenzirkulardichroismus im Vergleich zum herkömmlichen magnetooptischen Kerr-Effekt [59] liegt in der Verwendung von Röntgenstrahlung und der damit verbundenen Elementspezifität, sowie der Existenz sogenannter Summenregeln. Eine Summenregelanalyse erlaubt es, elementsspezifische, magnetische Momente spin- und bahnaufgelöst zu bestimmen [60, 61, 62, 63, 64]. Insbesondere ist diese Art der Spektroskopie gut für die Untersuchung magnetischer Eigenschaften von $3d$ -Übergangsmetallen geeignet [58], wie z.B. Fe, Co und Ni [65]. Bei diesen Elementen werden die magnetischen Eigenschaften von den $3d$ -Elektronen bestimmt [66].

Ein einfaches Modell zur Beschreibung des Grundprinzips des magnetischen Röntgenzirkulardichroismus ist das Zwei-Stufen-Modell. Abb. 2.6 zeigt dieses Modell schematisch am Beispiel eines $3d$ -Übergangsmetalls. Das $2p$ -Niveau ist bei diesen Metallen durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung in $2p_{1/2}$ - und $2p_{3/2}$ -Niveaus aufgespalten. Auftreffende Röntgenstrahlung regt nun Elektronen aus diesen Niveaus in unbesetzte $3d$ -Zustände an der Fermikante und ins Kontinuum an. Unter Verwendung von zirkular polarisiertem Licht wird die elektronische Anregung spinspezifisch, da zirkular polarisierte Photonen einen Drehimpuls besitzen. In dieser Arbeit sollen links- und rechts-zirkular polarisiertes Licht so definiert sein, dass links-zirkular polarisierte Photonen einen Drehimpuls von \hbar und rechts-zirkular polarisierte von $-\hbar$ auf die Elektronen übertragen (siehe Abb. 2.6).

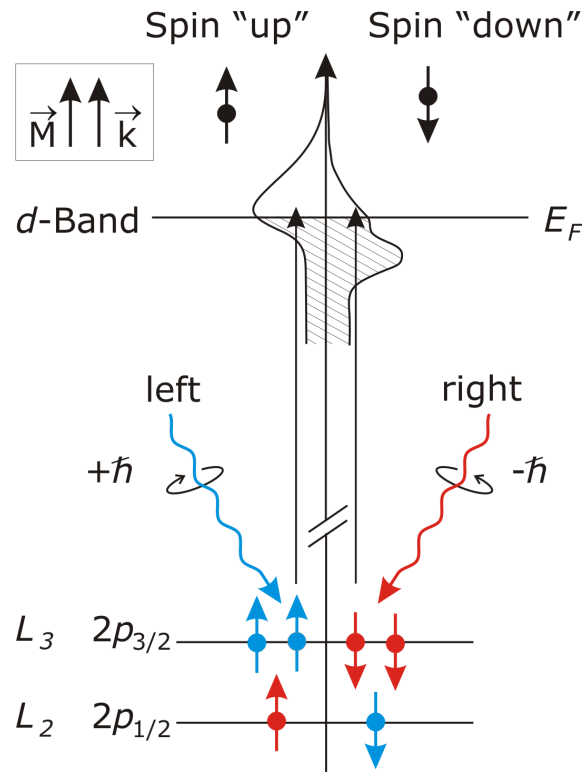


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Zweistufenmodells zur Veranschaulichung der spinabhängigen Anregung von Elektronen aus $2p_{3/2}$ - und $2p_{1/2}$ -Zuständen in unbesetzte $3d$ -Zustände an der Fermikante E_F [58].

Sind der Magnetisierungsvektor \vec{M} und der Wellenvektor \vec{k} der einfallenden Strahlung parallel und berücksichtigt man die Polarisation $\vec{\epsilon}$ der Röntgenstrahlung und die Besetzung der elektronischen Zustände, dann erhält man aus Fermis Goldener Regel (Gl. 2.9) verschiedene Absorptionskoeffizienten für die beiden zirkularen Polarisationsrichtungen. Im Fall von links-zirkular polarisiertem Licht (Abb. 2.6, blau) werden aus dem $2p_{3/2}$ -Niveau bevorzugt \uparrow -Elektronen angeregt (62.7 %), während bei dem $2p_{1/2}$ -Niveau vermehrt \downarrow -Elektronen (75 %) angeregt werden [58]. Der Grund für das entgegengesetzte Vorzeichen der Spinpolarisation der angeregten Elektronen aus $2p_{3/2}$ - und $2p_{1/2}$ -Zuständen liegt in der Spin-Bahn-Kopplung, die für diese Zustände ein entgegengesetztes Vorzeichen hat [67]. Rechts-zirkular polarisiertes Licht (Abb. 2.6, rot) verhält sich entsprechend umgekehrt. Die spinselektive Anregung von Elektronen durch Licht ist auch als Fano-Effekt bekannt [68, 69].

Zur Beschreibung der unbesetzten $3d$ -Zustände an der Fermikante kann das Stoner-Modell verwendet werden [70, 71]. In diesem Modell werden die magnetischen Eigenschaften von $3d$ -Übergangsmetallen durch einen Bandmagnetismus beschrieben. Die Elektronen in den $3d$ -Bändern werden dabei als frei beweglich angenommen.

Die Magnetisierung eines Materials bewirkt eine Aufspaltung des $3d$ -Bands in ein \uparrow - und ein \downarrow -Band. Die Größe der Aufspaltung ergibt sich aus der Austauschenergie $\Delta = J\mu_S$, mit J als Austauschintegral und μ_S als Spinnmoment pro Atom. Die beiden entstandenen Subbänder haben unterschiedliche Zustandsdichten an der Fermikante, wodurch die unbesetzten $3d$ -Zustände als Spindetektor fungieren (s. Abb. 2.7).

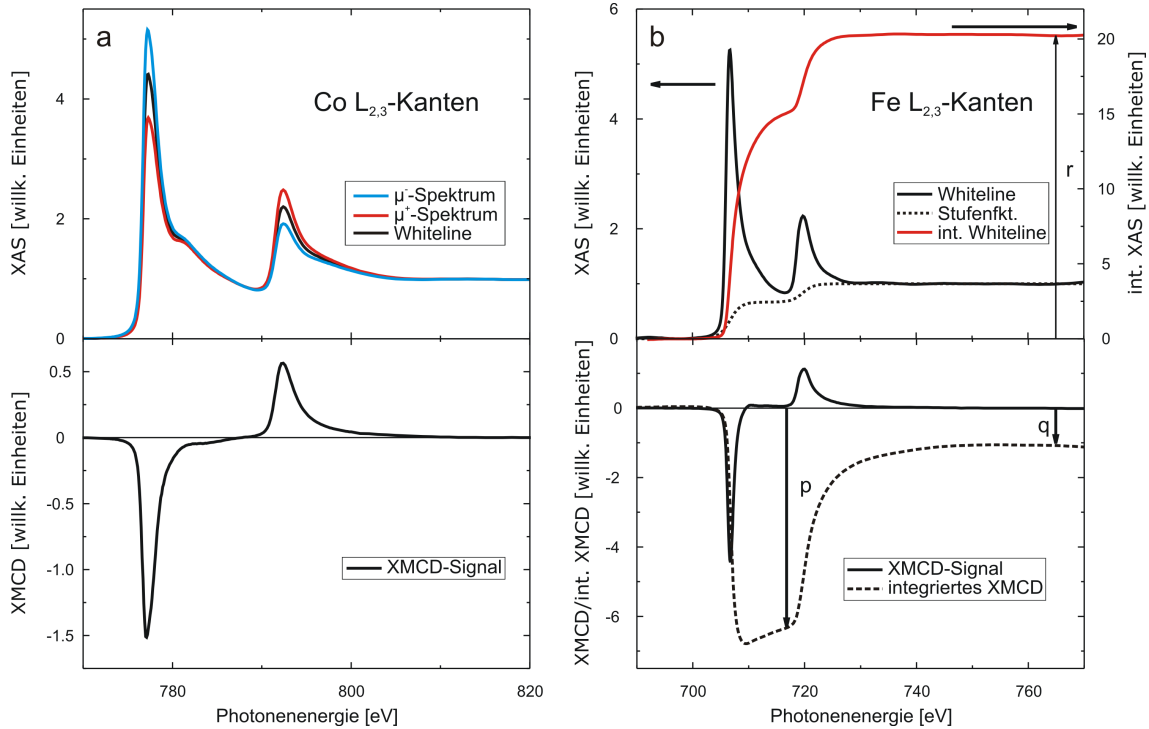


Abbildung 2.7: **a** Dichroitische Spektren (blaue und rote Kurve, oben), Whiteline (schwarze Kurve, oben) und XMCD-Spektrum (schwarze Kurve, unten) gemessen an den $\text{Co } L_{2,3}$ -Kanten von Co in Co_2FeSi . **b** Whiteline (schwarze Linie, oben) der $\text{Fe } L_{2,3}$ -Kanten von Fe in Co_2FeSi zusammen mit den Übergängen ins Kontinuum (Stufenfunktion, gestrichelte Kurve) und der integrierten Whiteline nach Abzug der Übergänge ins Kontinuum (rote Kurve). Unten sind das entsprechende XMCD-Signal (schwarze Kurve) und dessen Integral (gestrichelte Kurve) dargestellt.

Abb. 2.7, **a** (oben) zeigt ein Beispiel der dichroitischen Spektren μ^+ (rote Kurve) und μ^- (blaue Kurve) der $L_{2,3}$ -Kanten von Co in Co_2FeSi . Das μ^+ -Spektrum entspricht einer parallelen Stellung des Photonenspins relativ zum Spin des Majoritätsbands und das μ^- -Spektrum einer antiparallelen Stellung. Die Whiteline (schwarze Kurve) ergibt sich aus dem Mittelwert von μ^+ und μ^- und das XMCD-Signal (Abb. 2.7 **a**, unten) ergibt sich aus der Differenz $\Delta\mu = \mu^+ - \mu^-$. Für die Messung des XMCD-Signals macht es theoretisch keinen Unterschied, ob man bei konstanter Magnetisierungsrichtung die Polarisationsrichtung des Röntgenlichts wechselt oder ob man die Magnetisierungsrichtung umkehrt und die Polarisationsrichtung konstant hält [72].

Das hier verwendete Modell ist nur eine Näherung, die die Spinpolarisation der Photoelektronen berücksichtigt. Daher spiegelt das XMCD-Signal nur den Unterschied der Besetzung der Zustände an der Fermi-Kante und es gilt

$$m_S \propto \Delta\mu = \mu^+ - \mu^-. \quad (2.12)$$

Rechnet man jedoch die Übergangsmatrixelemente aus Gl. 2.9 explizit aus, dann erhält man zusätzliche Beiträge zum magnetischen Signal. So kann z.B. ein unvollständig gefülltes s -Band 5 % des Spinmoments tragen. Weitaus wichtiger ist aber die Tatsache, dass $3d$ -Elektronen eine orbitale Polarisation haben, so dass man Spin- und Bahnmoment messen kann [73, 74]. In Kristallen hoher kubischer Symmetrie, wie beispielsweise die $3d$ -Übergangsmetalle Fe, Co und Ni und in Heusler-Gemischen, kommt es zu einer starken Unterdrückung des Bahnmoments im Festkörper (engl.: quenching), wodurch das magnetische Bahnmoment eine Größenordnung kleiner ist als das Spinmoment [70]. Zur quantitativen Auswertung von XMCD-Signalen benötigt man die Summenregeln, welche im Folgenden beschrieben werden.

Summenregelanalyse

Die Summenregeln stellen einen funktionalen Zusammenhang zwischen dem XMCD-Signal und dem Spin- $m_S = -2 \langle S_Z \rangle \mu_B$ und dem Bahnmoment $m_l = -\langle L_Z \rangle \mu_B$ her. Sie erlauben daher eine quantitative Analyse dieser Momente [60, 61, 62]. Da die Röntgenspektroskopie die freien Zustände oberhalb der Fermi-Kante untersucht, spiegelt das XMCD-Signal das Ungleichgewicht der Elektronenspins wider. Über die Fläche des XMCD-Signals kann dann auf die Besetzungszahlen und damit auf das magnetische Moment geschlossen werden. Die Summenregeln lauten:

$$\langle S_z \rangle = -\frac{3 \int_{L_3} (\mu^+ - \mu^-) dE - 2 \int_{L_3+L_2} (\mu^+ - \mu^-) dE}{2 \int_{L_3+L_2} (\mu^+ + \mu^-) dE} n_h \left(1 + \frac{7 \langle T_z \rangle}{2 \langle S_z \rangle} \right)^{-1} \quad (2.13)$$

und

$$\langle L_z \rangle = -\frac{2 \int_{L_3+L_2} (\mu^+ - \mu^-) dE}{3 \int_{L_3+L_2} (\mu^+ + \mu^-) dE} n_h. \quad (2.14)$$

n_h gibt hierbei die Anzahl unbesetzter $3d$ -Zustände an und T_z ist der Erwartungswert des magnetischen Dipoloperators in z -Richtung

$$\mathbf{T} = \sum_i \mathbf{s}_i - 3 \frac{\mathbf{r}_i (\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{s}_i)}{r_i^2}. \quad (2.15)$$

Der Dipoloperator ist ein Maß für die Deformation einer sphärischen Ladungsverteilung durch ein Kristallfeld. Bei hoher kubischer Symmetrie kann dieser vernachlässigt werden, was für die Experimente in dieser Arbeit ebenfalls gemacht wird.

Substituiert man die Integrale in den Gln. 2.13 und 2.14 nun durch die entsprechenden Zahlenwerte der spektralen Flächen

$$p = \int_{L_3} (\mu^+ - \mu^-) dE \quad (2.16)$$

$$q = \int_{L_3+L_2} (\mu^+ - \mu^-) dE \quad (2.17)$$

$$r = 1/2 \int_{L_3+L_2} (\mu^+ + \mu^-) dE, \quad (2.18)$$

erhält man für Spin- und Bahnmoment in Einheiten von μ_B [62]:

$$m_s = -\beta \cdot \frac{3p - 2q}{r}; m_l = -\beta \cdot \frac{2q}{3r}. \quad (2.19)$$

β ist ein Vorfaktor, der sich aus dem Polarisationsgrad P der verwendeten Röntgenstrahlung, der Anzahl unbesetzter d -Zustände n_h und dem Winkel θ zwischen Magnetisierungsrichtung und k -Vektor der einfallenden Strahlung zusammensetzt

$$\beta = \frac{n_h}{P \cdot \cos\Theta}. \quad (2.20)$$

Der Polarisationsgrad der Strahlung hängt von dem Strahlrohr ab und liegt bei den Strahlrohren, die in dieser Arbeit verwendet wurden, zwischen 80 % und 98 % (Details siehe Kapitel 3.3.3). Die Größe, die sich aus dem XMCD-Signal mit dem kleinsten Fehler bestimmen lässt, ist das Verhältnis von Bahn- zu Spinnmoment, da der Vorfaktor β hier wegfällt und somit die fehlerbehafteten Größen Polarisationsgrad und Anzahl der unbesetzten Zustände nicht mehr in die Berechnung eingehen:

$$\frac{m_l}{m_s} = \frac{2}{9\frac{p}{q} - 6}. \quad (2.21)$$

Zur Herleitung der Summenregeln mussten einige Vereinfachungen angenommen werden, die bei deren Anwendung berücksichtigt werden müssen:

1. Die Aufspaltung der Absorptionskanten aufgrund der Spin-Bahn-Wechselwirkung muss groß genug sein, um eine Mischung der $2p_{3/2}$ - und $2p_{1/2}$ -Zustände zu unterdrücken. Dies führt bei leichten $3d$ -Elementen, wie Mn, zu Problemen der Gültigkeit der Spin-Summenregeln.
2. Übergänge von Elektronen in $4s$ -Zustände werden vernachlässigt, so dass man für die Endzustände eine reine d -Konfiguration annimmt. Für $3d$ -Übergangsmetalle ist diese Bedingung erfüllt, da hier 98 % der Übergänge in $3d$ -Zustände stattfindet und lediglich 2 % in $4s$ -Zustände [75].
3. Für die Endzustände wird das Ein-Elektron-Modell angenommen, so dass keine Elektron-Loch-Korrelation berücksichtigt wird.

4. Der Radialteil der Dipolmatrix wird als nicht energieabhängig angenommen.

Der Fehler durch diese Näherungen summiert sich für Spin- und Bahnmoment bei $3d$ -Übergangsmetallen auf ca. 10–20 % [76, 77]. Abb. 2.7, **b** zeigt das XAS- und XMCD-Signal zusammen mit den für die Summenregelanalyse notwendigen Integralen am Beispiel von Fe in Co_2FeSi . Eine vollständige Beschreibung der Datenanalyse wird in Kapitel 3.3.4 gegeben.

2.3 Grundlagen der Mößbauer-Spektroskopie

Eine weitere Untersuchungsmethode, die im Rahmen dieser Dissertation verwendet wurde, ist die Mößbauer-Spektroskopie, deren Entdeckung im Jahr 1957 von R. L. Mößbauer bereits 1961 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurde [78, 79]. Hier wird diese Spektroskopie verwendet, um die chemische und magnetische Ordnung von Fe_3Si -Filmen auf verschiedenen Substraten zu untersuchen. Da die Hauptuntersuchungsmethode dieser Arbeit die Röntgenabsorptionsspektroskopie ist, wird nur eine kurze Einführung in die physikalischen Grundlagen dieser Messmethode gegeben und für eine tiefergehende Beschreibung auf die entsprechende Fachliteratur verwiesen [80, 81, 82].

Physik des Mößbauereffekts

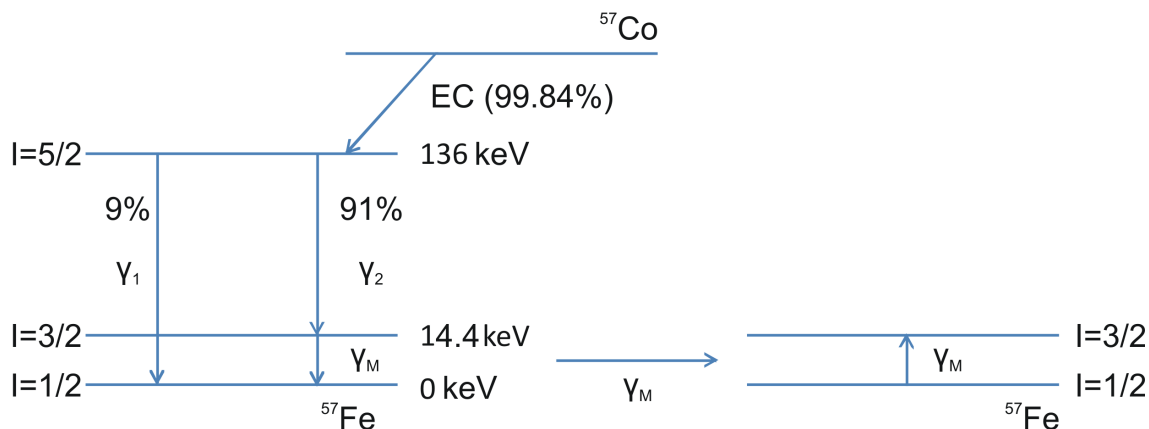


Abbildung 2.8: Zerfallsschema der ^{57}Co -Quelle (links) und Anregung der ^{57}Fe -Kerne durch die 14.4 keV Mößbauerlinie (rechts).

Beim Mößbauereffekt betrachtet man die Emission und Absorption elektromagnetischer Strahlung durch Atomkerne. In unserem Fall wird ^{57}Co in einer Rh-Matrix als Γ -Strahlungsquelle verwendet, da als Absorberkerne ^{57}Fe -Atome in den Proben angereichert werden. Das Zerfallsschema von ^{57}Co wird in Abb. 2.8 gezeigt. Der

^{57}Co -Kern geht durch Elektroneneinfang EC (engl.: electron capture) in einen angeregten ^{57}Fe -Kern über. Dieser angeregte ^{57}Fe -Kern kann nun entweder direkt in den Grundzustand relaxieren oder über eine Kaskade. Der für die Mößbauerspektroskopie wichtige Übergangskanal ist die Γ - Γ -Kaskade, bei der Photonen mit den Energien von $E = 137 \text{ keV}$ und $E = 14.4 \text{ keV}$ ausgesendet werden. Die niederenergetische Linie ist die sogenannte Mößbauerlinie, mit der die ^{57}Fe -Kerne in der Probe angeregt und spektroskopiert werden. Beim Emissions- und Absorptionsprozess wird Energie vom Photon auf den Emitter- bzw. den Absorberkern übertragen. Diese Rückstoßenergie E_R bewirkt eine Verschiebung der Emissions- und Absorptionslinie um

$$E_R = \frac{\hbar^2 k^2}{2M}. \quad (2.22)$$

k ist die Wellenzahl der Γ -Strahlung und M die Masse eines ^{57}Fe -Kerns. Betrachtet man zunächst einzelne Kerne, dann wird die Rückstoßenergie relativ zur natürlichen Linienbreite (4.67 neV) des Kernübergangs groß (1.962 meV) und es kann keine resonante Kernabsorption stattfinden. Daher kann Mößbauer-Spektroskopie nicht an Flüssigkeiten oder Gasen durchgeführt werden. Werden die emittierenden und absorbierenden Atome in einen Festkörper eingebaut, dann wird M durch die Gesamtmasse des Kristalls gegeben, so dass Emissions- und Absorptionslinie einen energetischen Überlapp aufweisen. Die Quelle befindet sich auf dem Mößbauerantrieb, der sie mit einer Geschwindigkeit im mm/s -Bereich auf die Probe zu und wieder weg bewegt, wodurch ein Doppler-Effekt entsteht durch den man die Hyperfeinaufspaltung in einem sehr kleinen Energiebereich untersuchen kann (Größenordnung ist 10^{-6} eV).

Informationen aus der Mößbauerspektroskopie

Aus Mößbauerspektren lassen sich durch Anpassung der experimentellen Daten verschiedene Informationen gewinnen. Die Isomerieverschiebung δ bewirkt eine Verschiebung des gesamten Mößbauerspektrums (Abb. 2.9, links) und ist gegeben durch:

$$\delta = \frac{Z e^2 c}{6 \epsilon_0 \hbar \omega_0} (|\Psi_A(0)|^2 - |\Psi_E(0)|^2) (\langle r_a^2 \rangle - \langle r_g^2 \rangle). \quad (2.23)$$

Abgesehen von den Naturkonstanten Elementarladung e , Lichtgeschwindigkeit c , Plancksches Wirkungsquantum \hbar und der elektrischen Feldkonstanten des Vakuums ϵ_0 hängt der Vorfaktor nur von der Kernladungszahl Z und der Frequenz der Γ -Strahlung ω_0 ab. Die Betragsquadrate der Wellenfunktionen der s -Elektronen am Kernort $\Psi_{A,E}$ in Absorber und Emitter bedeuten, dass die Isomerieverschiebung sensitiv auf die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der s -Elektronen am Kernort ist. Da die Wellenfunktionen und damit die Isomerieverschiebung durch die chemische Umgebung

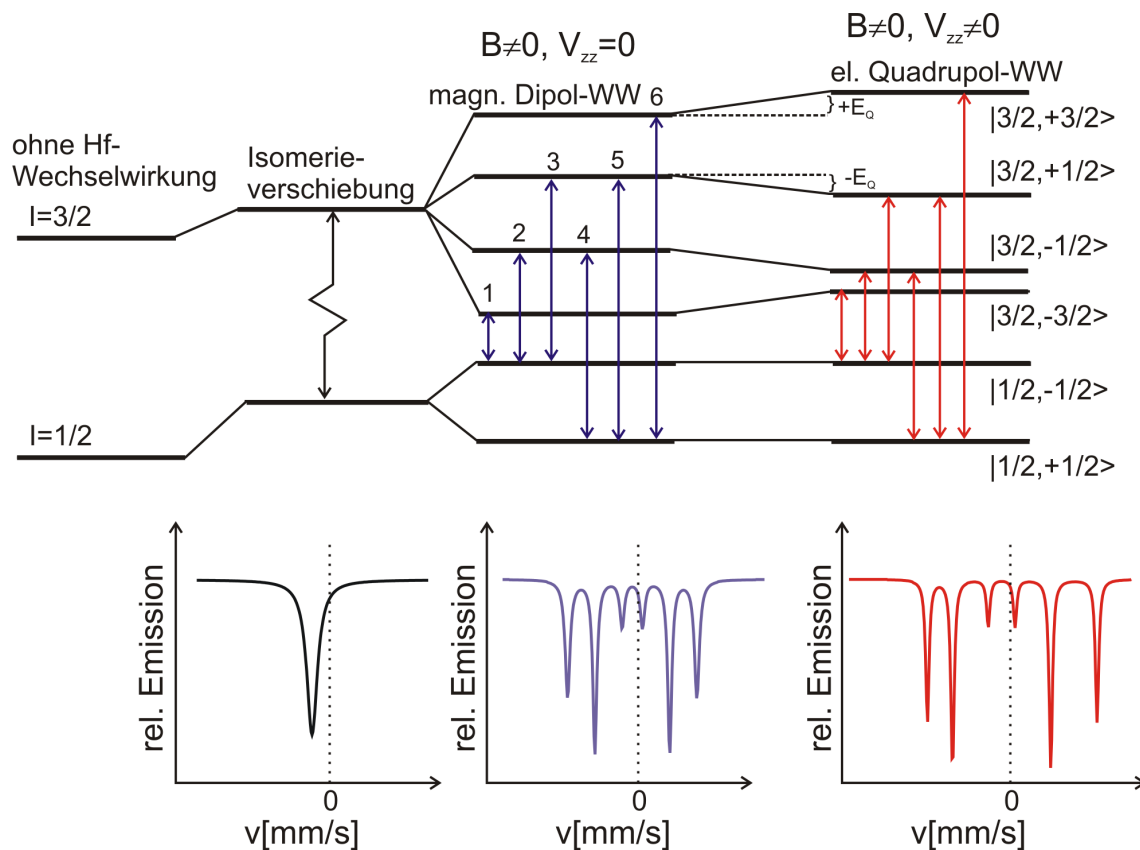


Abbildung 2.9: Überblick der möglichen Hyperfeinwechselwirkungen zusammen mit den erlaubten Kernübergängen [83].

verändert werden, können Informationen über Elektronentransfers und Oxidationszustand des Absorberatoms gewonnen werden. Hat ein Fe-Atom weniger s -Elektronen, nimmt die Isomerieverschiebung zu. Die gemittelten, quadratischen Kernradien $r_{a,g}$ berücksichtigen die räumliche Ausdehnung des Atomkerns im angeregten Zustand und im Grundzustand. Bei ^{57}Fe beispielsweise hat der angeregte Kern einen kleineren Radius als der des Grundzustands. Da die Quelle aus ^{57}Co in Rh besteht, liegt hier bereits eine veränderte chemische Umgebung vor. Bei Zimmertemperatur muss die Isomerieverschiebung der gemessenen Spektren daher mit $+0.106$ mm/s korrigiert werden, um die Isomerieverschiebung relativ zu α -Fe zu erhalten [84].

Die Hyperfeinfeldaufspaltung tritt auf, wenn das magnetische Dipolmoment $\vec{\mu}$ des Atomkerns mit dem magnetischen Feld \vec{B} der Elektronen wechselwirkt. Der Zeeman-Effekt bewirkt eine Aufhebung der Entartung der Kernniveaus mit den Drehimpulsen $I = 1/2, 3/2$. Durch die Auswahlregeln $\Delta m = \pm 1, 0$ entstehen insgesamt sechs

Kernniveaus ($m_I = \pm 1/2, \pm 3/2$ für $I = 3/2$ und $m_I = \pm 1/2$ für $I = 1/2$) (Abb. 2.9, Mitte). Die Größe der Aufspaltung ist durch die Zeeman-Aufspaltung

$$E_B = \langle I, m | -\vec{\mu}\vec{B} | I, m \rangle = -gm\mu_N B \quad (2.24)$$

gegeben. μ_N ist das Kernmagneton, g der nukleare g-Faktor und m die magnetische Quantenzahl.

Voraussetzung für die Beobachtung der elektrischen Quadrupolaufspaltung ist die Abweichung des Atomkerns von einer sphärischen Symmetrie und das Vorhandensein eines elektrischen Feldgradienten am Kernort. Die angeregten Kernzustände mit $I = 3/2$ werden dann entsprechend der magnetischen Quantenzahlen $m_I = \pm 3/2, \pm 1/2$ aufgespalten bzw. verschoben (Abb. 2.9, rechts). Für den einfachsten Fall (Axialsymmetrie entlang der z -Achse) gilt:

$$E_Q = \frac{3m_I^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)} \cdot eQV_{zz}. \quad (2.25)$$

Hierbei ist $I = 3/2$ der Kerndrehimpuls der ^{57}Fe -Atome, m_I die Ausrichtung des Kernspins, Q das Quadrupolmoment des Kerns und V_{zz} die z -Komponente des elektrischen Feldgradienten.

3 Experiment

Das folgende Kapitel befasst sich mit den experimentellen Aspekten dieser Arbeit. Dazu gehören Erläuterungen der Probenpräparation und des Messaufbaus für Röntgenabsorptionsmessungen am Synchrotron und die Konversionselektronen-Mößbauerspektroskopie. Auch eine kurze Beschreibung der Erzeugung von Synchrotronstrahlung und der Auswertung der experimentellen Daten wird gegeben.

3.1 Probenpräparation

Die im Rahmen dieser Arbeit vorliegenden Untersuchungen an verschiedenen Heusler-Gemischen wurden in unterschiedlichen Kooperationen durchgeführt. Dadurch variiert die Präparation von System zu System. Abb. 3.1 zeigt den allgemeinen Aufbau der hier untersuchten Proben. Da das Hauptaugenmerk der Untersuchungen an verschiedenen Heusler-Gemischen auf unterschiedlichen Aspekten liegt, gibt es Variationen der Substrate, Deckschichten und der Filmdicken der jeweiligen Schichten. Im Folgenden wird das Probenwachstum der verschiedenen Heusler-Gemische beschrieben, in dieser Beschreibung sind alle für das Experiment wichtigen Parameter enthalten (Wachstumsraten, Filmdicken, etc.).

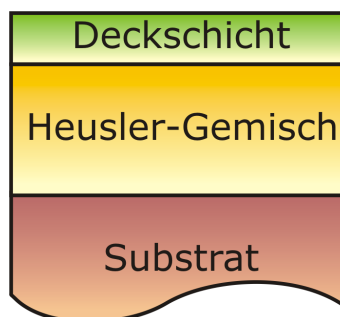


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der Heusler-Proben. Alle Proben wurden mit einer Deckschicht versehen, da Präparation und Absorptionsmessungen in verschiedenen UHV-Systemen durchgeführt wurden.

3.1.1 Fe₃Si

Die Proben des quasi Heusler-Gemischs Fe₃Si wurden in einem UHV-System in unserem Labor in Duisburg hergestellt. Der Basisdruck der Kammer ist $\leq 1 \cdot 10^{-10}$ mbar. Die beiden Elemente Fe und Si werden durch Koverdampfen aufgewachsen. Das natürliche Fe bzw. ⁵⁷Fe wird in diesem System aus Knudsenzellen verdampft. Für Si und MgO wird ein Elektronenstrahlverdampfer verwendet. In dieser Arbeit werden die Untersuchungen an Fe₃Si-Filmen mit einer Dicke von $d = 80$ Å auf drei verschiedenen Substraten diskutiert. Ein Fe₃Si-Film auf MgO(100) dient als Referenzprobe, mit der die Ergebnisse der Filme direkt auf einem Ga-terminierten GaAs(100)-Substrat mit (4×6)-Oberflächenrekonstruktion und auf einer MgO-Tunnelbarriere, die auf das vorherige Substrat aufgebracht wurde, verglichen.

Substratbehandlung Das MgO-Substrat wird mit Propanol gereinigt, während die GaAs-Substrate mit Aceton und anschließend mit Propanol gereinigt werden. Mittels N₂ werden die Substrate trocken geblasen. Zur Reinigung der Substratoberfläche bzw. zur Herstellung einer Ga-terminierten (4×6)-Oberflächenrekonstruktion werden die Substrate für 1 h bei einer Temperatur von $T \approx 1000$ K geheizt und parallel mit Ar⁺-Ionen einer Energie von $E = 500$ eV gesputtert. Der Ar-Partialdruck in der UHV-Kammer beträgt hierbei $p_{Ar} = 5 \cdot 10^{-5}$ mbar. Während der Probenherstellung werden die Substratoberfläche, sowie das Filmwachstum mit RHEED (engl.: reflection high energy electron diffraction) beobachtet.

Filmwachstum Die Fe₃Si-Filme wurden auf allen Substraten bei einer Substrattemperatur von $T = 530$ K aufgedampft. Für die Referenzprobe auf MgO(100) wurde eine Fe-Rate von $r_{Fe} = 0.061$ Å/s und eine Si-Rate von $r_{Si} = 0.034$ Å/s verwendet. Der Film auf der MgO-Tunnelbarriere wurde mit ähnlichen Wachstumsraten $r_{Fe} = 0.064$ Å/s und $r_{Si} = 0.036$ Å/s aufgebracht. Auf GaAs(100) hingegen müssen kleinere Aufdampfraten verwendet werden, um eine möglichst hohe chemische Ordnung im Film zu erhalten. Hier betragen die Raten $r_{Fe} = 0.018$ Å/s und $r_{Si} = 0.01$ Å/s. Zur Herstellung der MgO-Tunnelbarriere wurde ein MgO-Einkristall mittels Elektronenstrahlheizung verdampft. Um eine möglichst glatte Tunnelbarriere zu erhalten, beträgt die Substrattemperatur während des Aufdampfens $T_S = 550$ K. Die MgO-Rate ist $r_{MgO} = 0.03$ Å/s und in der UHV-Kammer liegt ein O₂-Partialdruck von $p = 1.1 \cdot 10^{-7}$ mbar vor. Zum Schutz der Proben vor Oxidation während des Transports nach Berlin, werden sie mit 4 nm Au oder 3 nm MgO abgedeckt.

3.1.2 Co₂-basierte Heusler-Gemische

Die Co₂-basierten Heusler-Proben wurden von D. Ebke aus der AG Hütten der Universität Bielefeld hergestellt. Die Proben wurden mittels einer DC/RF Magnetron-Sputtering-Technik gewachsen. Der Basisdruck der Kammer betrug $p = 1 \cdot 10^{-7}$ mbar und die Substrattemperatur war Zimmertemperatur während des gesamten Probenwachstums. Zu Beginn wurden 5 nm MgO auf das MgO-Substrat aufgedampft, um eine glatte und saubere Substratoberfläche zu erhalten. Danach wurde ein 20 nm dicker Film des Co₂-basierten Heusler-Gemischs mit einer Rate von $r = 2.6 - 3.3 \text{ \AA/s}$ aufgesputtert. Abschließend wurde eine 2 nm dicke MgO-Deckschicht aufgebracht, um eine Oxidation der Proben zu verhindern. Die Proben werden dann ex situ in einem Vakuumofen für 1 h auf $T = 680 \text{ K}$ geheizt, um kristalline Ordnung in den Proben zu erzeugen. In dieser Arbeit werden stöchiometrische Heusler-Proben wie Co₂MnSi, Co₂MnAl, Co₂FeSi und Co₂FeAl untersucht. Für das Gemisch Co₂FeSi wurden zudem die Konzentrationen von Fe und Si variiert. Die Stöchiometrien der Proben wurden mittels optischer Emissionsspektrometrie unter Verwendung eines induktiv gekoppelten Plasmas ICP-OES (engl.: inductively coupled plasma optical emission spectrometry) überprüft und sind in Tab. 3.1 aufgelistet (Details siehe [85]):

Heusler-Gemisch	Stöchiometrie
Co ₂ MnSi	Co 2 Mn 0.985 Si 0.968
Co ₂ MnAl	Co 2 Mn 0.957 Al 0.8
Co ₂ FeSi	Co 2 Fe 0.953 Si 0.925
Co ₂ FeSi mit Fe-Überschuss	Co 2 Fe 1.313 Si 0.894
Co ₂ FeSi mit Si-Überschuss	Co 2 Fe 1.019 Si 1.205
Co ₂ FeAl	Co 2 Fe 0.98 Al 0.985

Tabelle 3.1: Stöchiometrie der verschiedenen Heusler-Gemische gemessen mit ICP-OES. Die Angaben sind für die Zusammensetzung einer Formeleinheit [85].

3.1.3 Ni_{51.6}Mn_{32.9}Sn_{15.5}

Ein 100 nm dicker Film des Formgedächtnismetalls Ni₂MnSn mit Mn-Überschuss wurde von A. Auge aus der AG Hütten hergestellt. Der Film wurde in einem UHV-Sputtersystem gewachsen dessen Basisdruck typischerweise $p \leq 1 \cdot 10^{-9}$ mbar ist. Für

jedes der drei Elemente wurde ein eigenes Target verwendet, so dass die drei Elemente durch Co-Sputtern aufgebracht und verschiedene Stöchiometrien hergestellt werden können. Die Substrattemperatur während des Filmwachstums war $T = 880$ K und die Wachstumsrate betrug $r = 3.1 \text{ \AA}/\text{s}$. Um ein homogenes Wachstum des Films zu erreichen, wurde das Substrat während des Wachstums mit 10 Umdrehungen pro Minute rotiert. Zum Abschluss wurde die Probe mit einer 2 nm dicken MgO-Schicht abgedeckt. Die Stöchiometrie der Probe wurde mittels Röntgenfluoreszenzmessungen XRF (engl.: X-ray fluorescence) zu $\text{Ni}_{51.6}\text{Mn}_{32.9}\text{Sn}_{15.5}$ bestimmt.

3.2 Konversionselektronen-Mößbauerspektroskopie CEMS

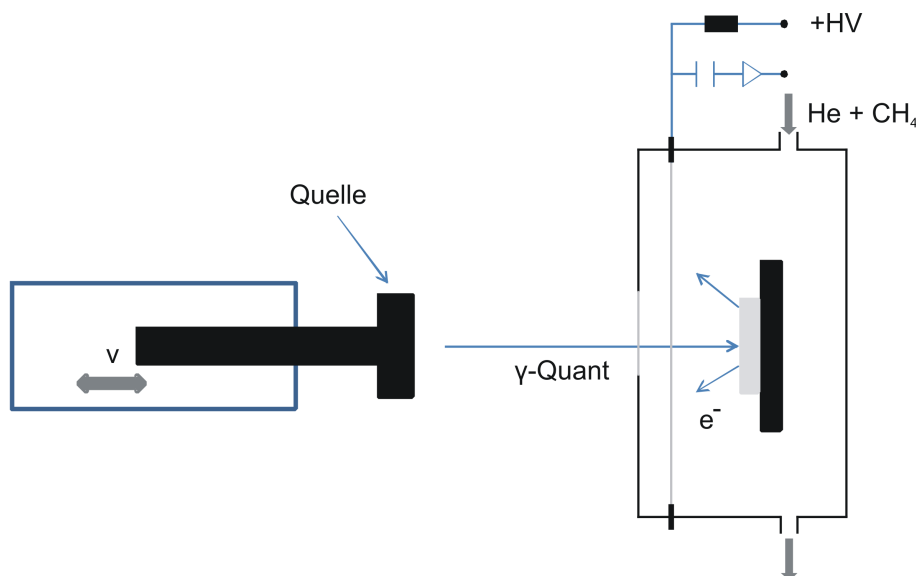


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau zur mößbauerspektroskopischen Messung mittels Konversionselektronen nach [86].

Mößbauerspektroskopie kann in verschiedenen Geometrien durchgeführt werden. Eine Transmissionsgeometrie lässt sich bei folienartigen Proben relativ einfach realisieren. Möchte man aber die magnetischen Eigenschaften und Grenzflächeneffekte in dünnen Filmen untersuchen, bietet sich eine Streugeometrie an, da die Substrate zum Teil sehr dick sind (dicker als 0.5 mm). Abb. 3.2 zeigt den prinzipiellen Aufbau zur Konversionselektronen-Mößbauer-Spektroskopie. Die Γ -Quelle befindet sich auf dem Mößbauerantrieb (links) und die Probe ist in einem abgeschlossenen Gehäuse eingebaut. Die Γ -Quanten treten durch ein Fenster in dieses Gehäuse ein und können so die Probe anregen. Die angeregten ^{57}Fe -Kerne relaxieren durch Aussendung eines Photons der Energie $E = 14.4 \text{ keV}$ in den Grundzustand. Dieses hochenergetische Photon kann nun diverse Streuprozesse in den Elektronenschalen durchführen und so freie Konversionselektronen erzeugen. Treten die Elektronen aus der Probenoberfläche aus, werden sie von einem Draht vor der Probe, an dem eine positive Hochspannung angelegt wurde, abgesaugt und so eine Zählrate gemessen. Während der Messung wird das gesamte Probengehäuse mit einem Gemisch aus 96 % He und 4 % CH_4 durchflutet. Das He fungiert hierbei als Zählgas, d.h. es wird durch die Konversionselektronen angeregt und es werden weitere freie Elektronen erzeugt, so dass das Messsignal verstärkt wird. Das beigemischte CH_4 wirkt als Löschgas und

unterdrückt eine Störung des Messsignals durch He-Atome, die auf die Wände des Aufbaus treffen und so freie Elektronen erzeugen können.

3.3 Röntgenabsorptionsuntersuchungen

Die in dieser Arbeit gezeigten Röntgenabsorptionsuntersuchungen wurden bei Bessy II am Helmholtzzentrum Berlin oder an der Synchrotronstrahlungsquelle SOLEIL in Frankreich durchgeführt. Der verwendete Energiebereich beträgt 600 – 2000 eV, es handelt sich somit um weiche Röntgenstrahlung. Im folgenden Kapitel werden die Erzeugung von Synchrotronstrahlung sowie der Aufbau der Messapparatur und der verwendeten Strahlrohre erläutert.

3.3.1 Synchrotronstrahlung

Ein Weg Röntgenstrahlung hoher Intensität zu erzeugen, ist die Beschleunigung von Elektronen auf einer Kreisbahn in einem Synchrotron. Die Energie, der dort produzierten Photonen, kann zwischen $0.5 - 10^6$ eV betragen, reicht also vom Infrarotbereich in den Bereich sehr harter Röntgenstrahlung. Die Vorteile der Synchrotronstrahlung gegenüber herkömmlichen Röntgenstrahlungsquellen, wie beispielsweise einer Cu-Anode, liegt in der hohen Photonenintensität über einen großen Energiebereich, der scharfen Fokussierung der Strahlung sowie der variabel einstellbaren Polarisation der Photonen. Die Elektronen bekommen auf geraden Teilstücken durch eingespeiste Mikrowellen kinetische Energie zugeführt und werden an Ablenkmagneten auf eine Kreisbahn gezwungen. Ursache dafür ist die Lorentzkraft, welche eine Beschleunigung einer bewegten Ladung senkrecht zu ihrer Geschwindigkeitsrichtung und dem angelegten Magnetfeld bewirkt. Die Beschleunigung der Elektronen führt zu einer Emission elektromagnetischer Strahlung. Bei Bessy II beträgt die Energie der Elektronen ≈ 1.7 GeV, wodurch sie eine Geschwindigkeit von $1 - v/c = 4.67 \cdot 10^{-8}$ der Lichtgeschwindigkeit erreichen.

Röntgenemission am Ablenkmagneten

Eine relativistische Betrachtung der Potentiale einer so schnell bewegten Ladung mittels der Liénard-Wiechert-Potentiale zeigt eine Änderung der Abstrahlcharakteristik [87, 88]. Während bei niedrigen Geschwindigkeiten elektromagnetische Strahlung wie bei einem Hertzschen Dipol emittiert wird (Abb. 3.3, links), führen relativistische Effekte zu einer Verstärkung der Emission entlang der Bewegungsrichtung

der Elektronen (Abb. 3.3, rechts). Grundlage der Berechnungen von Liénard und Wiechert ist die Tatsache, dass ein zur Zeit t im Abstand r beobachteter Lichtblitz einem Emissionsprozess zur retardierten Zeit $t^* = t - \frac{r}{c}$ zugrunde liegt. Man erhält für das elektrische Feld $\vec{E}(t)$:

$$\vec{E}(t) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{1 - (\vec{\beta}^*)^2}{(r^*)^2 (1 - \vec{n}^* \cdot \vec{\beta}^*)^3} [\vec{n}^* - \vec{\beta}^*] + \frac{q}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{c^2 r^* (1 - \vec{n}^* \cdot \vec{\beta}^*)^3} \vec{n}^* \times ([\vec{n}^* - \vec{\beta}^*] \times \vec{a}^*). \quad (3.1)$$

Die mit Stern markierten Variablen beziehen sich auf die retardierten Werte. q entspricht der Elementarladung, ϵ_0 der elektrischen Permittivität im Vakuum, \vec{n} ist der Einheitsvektor, der von der Ladung zum Beobachter zeigt und \vec{a} ist die Beschleunigung der Ladung. $\vec{\beta}^*$ ist eine Substitution für \vec{v}^*/c . Das Liénard-Wiechert-Potential des Magnetfelds $\vec{B}(t)$ lässt sich wie folgt berechnen:

$$\vec{B}(t) = \frac{1}{c} [\vec{n}^* \times \vec{E}(t)]. \quad (3.2)$$

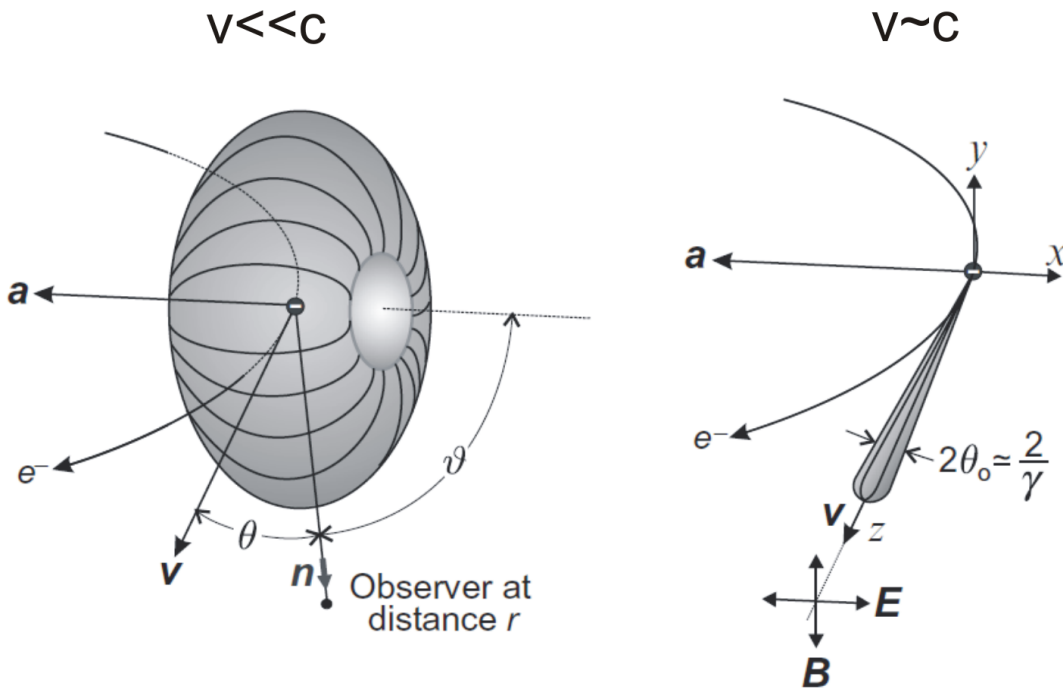


Abbildung 3.3: Abstrahlcharakteristik eines Elektrons mit $v \ll c$ (links) und für $v \approx c$ (rechts) aus [67].

Die Intensitätsverteilung der Röntgenemission ist durch den Poynting-Vektor $\vec{S} = \frac{1}{\mu_0} \vec{E} \times \vec{B}$ gegeben und lautet bei $\vec{v} \perp \vec{a}$:

$$\vec{S} = \frac{ce^2}{16\pi^2\epsilon_0} \frac{\vec{a}^2 (1 - \vec{n} \cdot \vec{\beta})^2 - (\vec{n} \cdot \vec{a})^2 (1 - \vec{\beta})^2}{c^4 r^2 (1 - \vec{n} \cdot \vec{\beta})^6}. \quad (3.3)$$

Bei Geschwindigkeiten viel kleiner als die Lichtgeschwindigkeit kann $\vec{\beta} = 0$ angenommen werden und der Term vereinfacht sich zu:

$$\vec{S} = \frac{ce^2}{16\pi^2\epsilon_0} \frac{a^2 \sin^2\theta}{c^4 r^2}. \quad (3.4)$$

Im anderen Grenzfall, $v \approx c$, bildet sich eine Keule hoher Intensität entlang der Geschwindigkeitsrichtung des Elektrons aus. Der Öffnungswinkel θ_0 dieser Keule beträgt:

$$\theta_0 = \frac{1}{\gamma}. \quad (3.5)$$

γ ist der Lorentz-Faktor und beträgt $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}$.

Während die Emission elektromagnetischer Strahlung ein Effekt der Energieerhaltung zwischen dem Elektronen- und Photonensystem ist, basiert die zirkulare Polarisation des Lichts auf der Übertragung eines Drehimpulses \vec{L} der Elektronen auf die emittierten Photonen. Die Projektion des Drehimpulses der Elektronen auf die Bewegungsrichtung der Photonen L_Z ist in der Ebene des Elektronenorbits null, so dass dort linear polarisiertes Licht entsteht. Ober- und unterhalb des Orbits nimmt L_Z einen Wert von $+\hbar$ bzw. $-\hbar$ an und es wird links bzw. rechts zirkular polarisiertes Licht emittiert.

Grundprinzip des helikalen Undulators

Synchrotronstrahlungsquellen der dritten Generation verwenden zusätzliche Elemente, sogenannte insertion devices IDs, zur Erzeugung von Synchrotronstrahlung sehr hoher Intensität, Brillanz und Monochromasie. Bei Undulatoren handelt es sich um eine periodische Anordnung von Permanentmagneten (Abb. 3.4). Ein Undulator der Länge $L = N \cdot \lambda_U$ besteht aus N periodischen Strukturen der Länge λ_U . Je nach relativer Position dieser periodischen Strukturen zueinander kann die Trajektorie der Elektronen im Speicherring beeinflusst werden. Die hohe Intensität dieser Strahlungsquellen liegt in der schmaleren Frequenzbandbreite des emittierten Lichts $\Delta\omega = \frac{2\pi}{N\Delta t}$, so dass die Monochromasie des Lichts größer ist als bei einem Ablenk-magneten. Im Gegensatz zu diesem besteht das Undulatorspektrum nicht aus einem kontinuierlichen Spektrum, sondern aus Undulatorlinien, die auch Harmonische genannt werden. Diese Harmonischen entstehen durch den Aufbau des Undulators. Beträgt die Periodenlänge des Undulators λ_U ein Vielfaches der emittierten Photonenwellenlänge, kann konstruktive Interferenz auftreten. Die Bedingung hierfür lautet [89]:

$$\lambda_n = \frac{\lambda_U}{2\gamma^2 n} \left(1 + \frac{K^2}{2}\right), \quad (3.6)$$

wobei n die Ordnung der Harmonischen angibt und K eine dimensionslos Größe

$$K = \frac{eB_0\lambda_U}{2\pi m_e c} \quad (3.7)$$

ist. B_0 ist das maximale Magnetfeld am Elektronenort und m_e ist die Ruhemasse eines Elektrons.

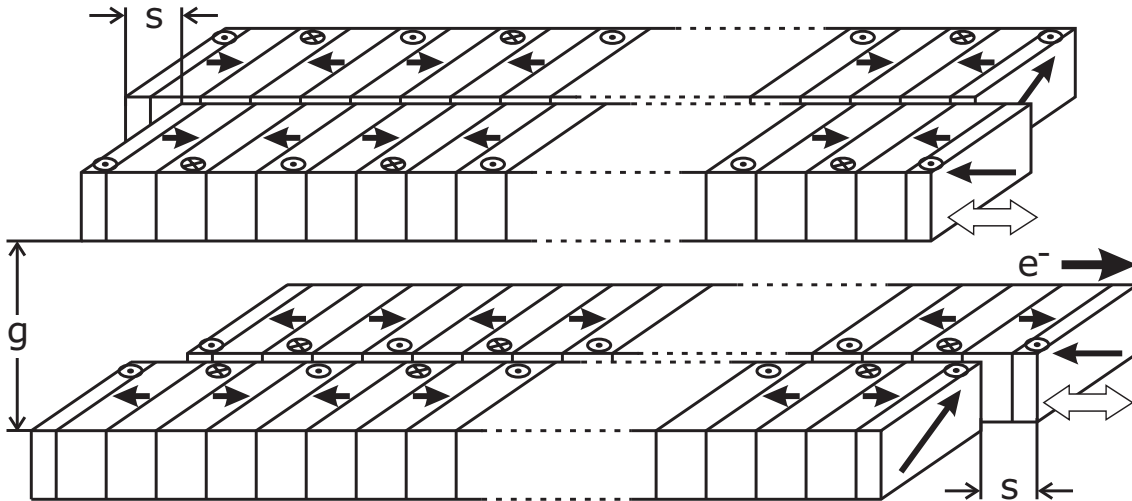


Abbildung 3.4: Skizze eines helikalen Undulators bestehend aus vier Reihen periodisch angeordneter Permanentmagnete [90]. Die Richtung des Magnetfelds wird durch die Pfeile in den einzelnen Elementen angezeigt.

Abb. 3.4 zeigt den Aufbau eines helikalen Undulators basierend auf den Arbeiten von Sasaki et al. [90, 91]. Die Steuerung des Undulators geschieht über die Größen g und s . g bezeichnet den Abstand der oberen und unteren Reihe der Permanentmagnete (engl.: gap) und s ist die Verschiebung dieser Reihen relativ zueinander (engl.: shift). Durch eine Variation von g kann der Wert des Magnetfelds am Ort des Elektrons geändert werden, wodurch die Wellenlänge der emittierten Photonen kontrolliert werden kann. Eine Änderung von s hingegen ist für die Einstellung der Polarisation des Lichts notwendig. Bei $s = 0$, $\lambda_U/2$ erhält man linear polarisiertes Licht, während man bei $s = \lambda_U/4, 3\lambda_U/4$ rechts und links zirkular polarisiertes Licht erhält.

Da die Undulatorlinien ungefähr eine Breite von 20 – 30 eV haben, wird für die Messung eines XA/XMCD-Spektrums eine spezielle Messmethode verwendet. Bei der gap-scan-Methode [92] werden sowohl das Gap g als auch der Shift s parallel zum Monochromator justiert, um für jeden Energiepunkt im Spektrum eine maximale Intensität und Brillianz zu gewährleisten.

3.3.2 Messapparatur: Die Bessy-Kammer

Abb. 3.5 zeigt eine Skizze der UHV-Kammer, die für die meisten Röntgenabsorptionsmessungen verwendet wurde. Die Messapparatur erlaubt es, die Proben mittels eines Manipulators entlang der x-, y- und z-Achse zu bewegen. Zudem kann der Winkel ϕ zwischen Probenoberfläche und einfallender Röntgenstrahlung eingestellt werden. Es können auch in situ Proben mittels Elektronenstrahlverdampfung hergestellt werden. Für deren Charakterisierung sind ein LEED (engl.: low energy electron diffraction) und ein CMA (engl.: cylindrical mirror analyzer) für Augerelektronenspektroskopie AES vorgesehen. Der Probenhalter ist gegenüber dem Erdpotential mit einem Widerstand $R > 200 \text{ G}\Omega$ elektrisch isoliert, um die Messung sehr kleiner Probenströme am Synchrotron zu ermöglichen. Die Probertemperatur kann mit einem Durchflusskryostaten und einem Heizer zwischen $T \approx 30 - 350 \text{ K}$ variiert werden. Für höhere Temperaturen wird eine Filamentbox verwendet. In der UHV-Kammer befindet sich eine wassergekühlte Kupferspule, mit der Magnetfelder im mT-Bereich angelegt werden können. Für die XMCD-Messungen wird ein Magnetfeldpuls von $B = 35 \text{ mT}$ zur Ausrichtung der Probenmagnetisierung eingesetzt, während der Messung wird ein statisches Magnetfeld von $B = 17.5 \text{ mT}$ angelegt. Da einige Messungen auch in anderen UHV-Systemen durchgeführt wurden, kann dieses Prozedere variieren. Dies wird dann in den entsprechenden Kapiteln erwähnt. Um Einflüsse des angelegten Magnetfelds auf die Messungen zu minimieren, befindet sich vor der Probe eine Extraktorplatte. An diese wird eine Spannung von $U = 1 \text{ kV}$ angelegt, um die Elektronen von der Probe abzusaugen. Zwischen Strahlrohr und Messkammer wird die I_0 -Sektion eingebaut. Diese besteht aus einem Au-Gitter, das in den Strahlengang der Synchrotronstrahlung gedreht werden kann und es ermöglicht die Messungen von Artefakten des Speicherrings und des Strahlrohrs zu bereinigen.

3.3.3 Aufbau und Funktionsweise der Strahlrohre

Die Röntgenabsorptionsuntersuchungen wurden an diversen verschiedenen Strahlrohren durchgeführt. Exemplarisch werden hier Funktionsweise und Aufbau eines Strahlrohrs mit Ablenkmagneten (PM3) und Undulator (UE56/2-PGM2) beschrieben.

Der Aufbau und Strahlengang dieser beiden Strahlrohre wird in Abb. 3.6 gezeigt. Im Fall des helikalen Undulators trifft die Synchrotronstrahlung zunächst auf einen torroidalen Spiegel, der als Kollimator fungiert, d.h. das Licht wird zu einem parallelen

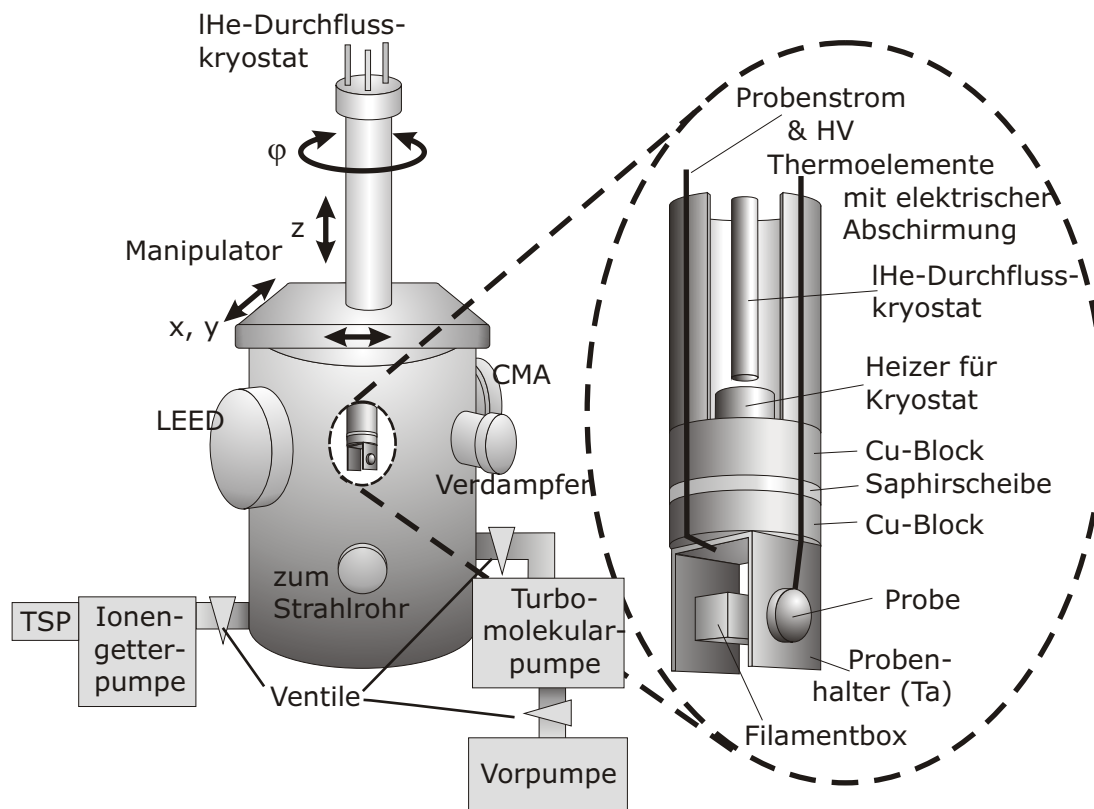


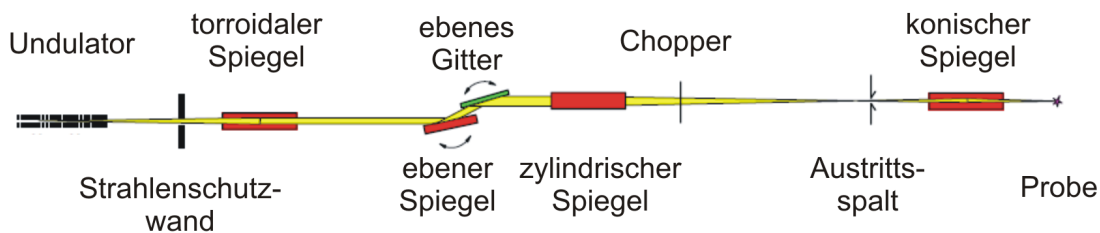
Abbildung 3.5: Schematischer Aufbau der UHV-Messkammer mit einer Vergrößerung des Probenhalters und des Heiz-/Kühlsystems [93].

Strahl gebündelt. Darauf folgt ein ebener Spiegel, der die Synchrotronstrahlung auf ein ebenes Schichtgitter PGM (eng.: plane grating mirror) ablenkt, welches als Monochromator verwendet wird. Um einen möglichst großen Energiebereich abzudecken kann man am Strahlrohr UE56/2-PGM2 Gitter mit unterschiedlichen Liniendichten auswählen. Für die hier diskutierten Messungen wurde ein Gitter mit 1200 Linien pro mm verwendet [95]. Hinter dem Monochromator befindet sich ein zylindrischer Spiegel, welcher das Licht auf den Austrittsspalt fokussiert. Am Ende befindet sich ein konischer Spiegel, der einen Fokus der Röntgenstrahlung in der Messkammer erzeugt. Der Chopper ist eine Besonderheit dieses Strahlrohrs, da hier zwei Undulatoren hintereinander angeordnet sind. Theoretisch könnte man diese unabhängig ansteuern, was hier aber nicht gemacht wurde. Im Energiebereich der $L_{2,3}$ -Kanten der $3d$ -Übergangsmetalle (3. Harmonische des Undulators) liegt der zirkulare Polarisationsgrad der Synchrotronstrahlung bei ca. 80 % [96].

Der Strahlengang des Dipolstrahlrohrs ist im Prinzip der gleiche wie beim Undulator, lediglich der konische Spiegel vor der Probe fehlt. Ein torroidaler Spiegel wird

Seitenansicht der verwendeten Strahlrohre:

a) Undulatorstrahlrohr UE 56/2-PGM



b) Dipolstrahlrohr PM3

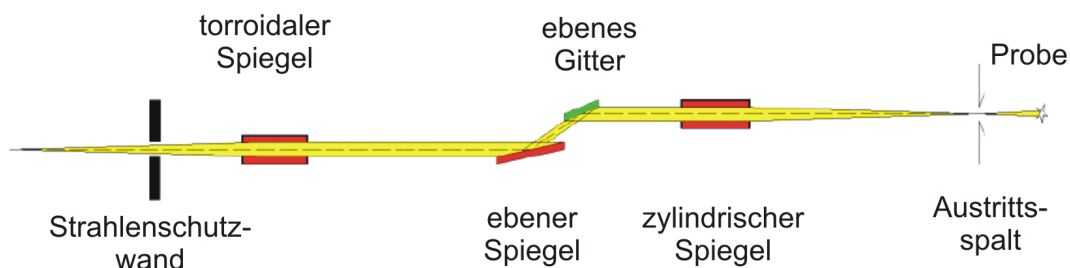


Abbildung 3.6: Aufbau eines Undulator- (a) und eines Dipolstrahlrohrs (b) am Beispiel der Strahlrohre UE56/2-PGM2 und PM3 bei Bessy II [94].

zur Parallelisierung des Röntgenlichts verwendet und leitet das Licht auf den Monochromator. Hinter dem Monochromator fokussiert ein zylindrischer Spiegel das Röntgenlicht und ein Austrittsspalt vor der Probe sorgt für eine weitere Monochromatisierung. Zur Minimierung von Streulicht im Strahlrohr befinden sich vor und hinter dem Monochromator Aperturblenden. Am Dipolstrahlrohr erreicht man einen zirkularen Polarisationsgrad von 98 % im Energiebereich der $3d$ -Übergangsmetalle.

3.3.4 Datenanalyse

Um die magnetischen Momente mittels Summenregelanalyse aus den experimentellen Spektren bestimmen zu können, müssen die Spektren in mehreren Schritten korrigiert und normiert werden. Im ersten Schritt werden die Rohdaten mit dem I_0 -Signal des Goldgitters dividiert, um die Messdaten von Artefakten aus dem Strahlrohr sowie der zeitabhängigen Lichtintensität, die sich aus der endlichen Lebensdauer des Ringstroms im Speicherring ergibt, zu bereinigen. Gegebenenfalls haben Spek-

tren einen kleinen linearen Untergrund, der abgezogen wird, so dass die Spektren im Energiebereich hinter den Absorptionskanten möglichst parallel zur x-Achse verlaufen. Danach können die Spektren vor den Absorptionskanten auf 0 und dahinter auf 1 normiert werden. Diese 0/1-Normierung bewirkt eine Normierung des XAS- und XMCD-Signals auf eine pro-Atom-Basis, so dass die magnetischen Momente aus den Summenregeln pro Atom sind. Aus den normierten, dichroitischen Spektren erhält man durch Mittelung das isotrope Spektrum, welches auch Whiteline genannt wird

$$\mu(E) = \frac{(\mu^+(E) + \mu^-(E))}{2}. \quad (3.8)$$

Abb. 2.7, **a** zeigt die dichroitischen Spektren der $L_{2,3}$ -Kanten von Co in Co_2FeSi sowie die dazugehörige Whiteline und das XMCD nach Korrektur und 0/1-Normierung der Rohdaten. Bei Messungen von Röntgenabsorptionsspektren im TEY-Modus kann es zu Sättigungseffekten kommen [97]. Dies tritt auf, wenn die Eindringtiefe der auftreffenden Röntgenstrahlung dieselbe Größenordnung hat wie die Elektronenaustrittstiefe. Der Absorptionskoeffizient ist dann nicht mehr proportional zum gemessenen Photostrom, was sich vor allem durch zu niedrige Intensitäten an den Absorptionskanten zeigt. Der Effekt wird um so stärker, je streifender der Lichteinfall bei den Messungen ist, da die Röntgenstrahlung einen längeren Weg in der Gitterebene zurücklegt und somit effektiv nicht mehr so tief in die Probe eindringt. In dieser Arbeit werden die Spektren aus Messungen mit streifendem Lichteinfall mit solchen unter senkrechtem Lichteinfall verglichen, um die Sättigungseffekte abzuschätzen. Liegen Sättigungseffekte vor, dann werden die experimentellen Daten mit dem IDL-Programm SATEFF von A. Scherz korrigiert [65]. Nach diesen Schritten erhält man das echte XMCD-Signal.

Zur Berechnung der magnetischen Momente mit den Summenregeln müssen das XMCD und die Whiteline integriert werden. Die Whiteline besteht jedoch aus Übergängen der Form $2p \rightarrow 3d$, $2p \rightarrow 4s$ und $2p$ in das Kontinuum. Übergänge in das $4s$ -Niveau werden vernachlässigt ($\leq 2\%$). Für die Energieabhängigkeit der Übergänge ins Kontinuum wird eine doppelte Stufenfunktion der Form:

$$I_{St}(E) = C_{St} \left[1 - \frac{2}{3} \left(1 + e^{\frac{E-E_{L_3}}{\delta_{L_3}}} \right)^{-1} - \frac{1}{3} \left(1 + e^{\frac{E-E_{L_2}}{\delta_{L_2}}} \right)^{-1} \right] \quad (3.9)$$

angenommen. C_{St} ist der Kantensprung, der durch die 0/1-Normierung 1 beträgt und $E_{L_{2,3}}$ ist die Energie der Absorptionskanten. Hier ist die Absorptionskante als die Energie definiert, an der die Absorptionsintensität der L_3 - bzw. L_2 -Kante maximal wird. $\delta_{L_{2,3}}$ ist die Halbwertsbreite der entsprechenden Absorptionskante. Die Stufen wurden im Verhältnis 2:1 gewichtet, was dem Verhältnis der Besetzung der $2p_{3/2}$ - zu

$2p_{1/2}$ -Zuständen entspricht. Die Stufenfunktion wird von der Whiteline subtrahiert. Nach Korrektur der Übergänge ins Kontinuum kann die Whiteline integriert werden, was den Parameter r für die Summenregelanalyse gibt. Die Integration des XMCD-Signals liefert die Parameter p und q (siehe Abb. 2.7, **b**).

4 Einfluss der Substratgrenzfläche auf magnetische und elektronische Eigenschaften von Fe_3Si

4.1 Volumeneigenschaften von Fe_3Si

Ein Weg zur Ausnutzung des Spins als zusätzlichen Freiheitsgrad bei der Verarbeitung von Informationen in Festplattenleseköpfen und anderen magnetischen Speichermedien ist die Injektion eines spinpolarisierten Stroms von einer ferromagnetischen Elektrode in einen Halbleiter, auch Spininjektion genannt [98, 99, 100]. Die Verwendung elementarer Spininjektoren in Form von dünnen Filmen der $3d$ -Übergangsmetalle Fe, Co oder Ni gestaltet sich hier schwierig, da beispielsweise die große Differenz zwischen der Leitfähigkeit des Metalls und des halbleitenden Substrats groß ist und so zu einer verminderten Effizienz des Spininjektionsprozesses führt [98, 101, 102]. Hinzu kommt, dass z.B. Fe mit GaAs reagiert, was wiederum zu unerwünschten Nebeneffekten führt [103]. Ein weiterer Vorteil der Verwendung von Fe_3Si als Spininjektor ist die geringe Gitterfehlpassung zwischen Fe_3Si und GaAs(100) von nur 0.2 %. Dies sollte ein epitaktisches Wachstum mit einer glatten und geordneten Grenzschicht zum Substrat erlauben, welche ebenfalls für eine hohe Effizienz der Spininjektion notwendig ist [98]. Studien zum epitaktischen Wachstum von Fe_3Si auf GaAs(100) findet man in der Literatur [103, 104, 105]. Die Spininjektion von Fe_3Si in GaAs bei Zimmertemperatur konnte bereits beobachtet werden [106, 107]. Ein Vorteil des quasi Heusler-Gemischs Fe_3Si gegenüber Vollheusler-Gemischen ist, dass es sich um ein binäres System handelt, wodurch sich die Kontrolle der Stöchiometrie während des Wachstums einfacher gestaltet. Die bisher experimentell nachgewiesene Spinpolarisation von Fe_3Si liegt bei $P = 45 \pm 5 \%$ [13] und ist damit im Bereich des $3d$ -Übergangsmetalls Fe [108].

Bei perfekter Ordnung kristallisiert Fe_3Si in einer $D0_3$ -Struktur, die ein Spezialfall der $L2_1$ -Struktur ist (Abb. 2.2). Da es sich bei Fe_3Si um ein binäres Gemisch han-

delt, weicht die Bezeichnung der Untergitter in der Literatur von der bei Heusler-Gemischen ab. Geht man von der Zusammensetzung eines Heusler-Gemischs der Form X_2YZ aus, dann wird im Fall von Fe_3Si das Y-Untergitter ebenfalls durch Fe-Atome besetzt. Diese Kristallstruktur führt zu zwei unterschiedlichen Umgebungen der Fe-Atome. Jene auf dem X-Untergitter werden Fe_A -Atome genannt, haben jeweils vier nächste Nachbarn nn Si und vier nn Fe, was zu einem magnetischen Moment von $m_A = 1.35 \mu_B$ pro Atom führt [42]. Fe-Atome auf dem Y-Untergitter hingegen heißen Fe_B -Atome, haben acht Fe-Atome als nächste Nachbarn und weisen ein magnetisches Moment von $m_B = 2.2 \mu_B$ pro Atom auf [42]. Die Si-Atome werden durch die umgebenden Fe-Atome polarisiert und haben ein kleines induziertes magnetisches Moment von $m_{Si} \approx -0.07 \mu_B$ pro Atom, das antiparallel zu den Momenten der Fe-Atome ausgerichtet ist [42]. Grundlegende Mößbauer-spektroskopische Arbeiten zur chemischen Ordnung von stöchiometrischem Fe_3Si können in [109, 110, 111] gefunden werden. Die dort bestimmten Hyperfeinfelder B_{Hf} und Isomerieverschiebungen δ sind Grundlage der Auswertung der Mößbauer-spektren in dieser Arbeit.

Im folgenden Kapitel wird der Einfluss der Grenzfläche zwischen Fe_3Si und $MgO(100)$, Ga-terminiertem $GaAs(100)-(4 \times 6)$ sowie einer MgO -Tunnelbarriere auf $GaAs(100)$ auf die chemische Ordnung und die magnetischen Eigenschaften von Fe_3Si -Filmen diskutiert. Dazu wurden volumenartige (Filmdicke entspricht 57 atomaren Lagen, d.h. 80 \AA) mit ^{57}Fe angereicherte Fe_3Si -Filme auf $MgO(100)$, $GaAs(100)$ und auf $GaAs(100)$, das mit einer 3 nm dicken MgO -Tunnelbarriere bedeckt ist, aufgedampft. Die chemische Ordnung wird mittels CEMS untersucht, da diese Methode sensitiv auf die lokale Umgebung der ^{57}Fe -Atome ist. Der Fe_3Si -Film auf $MgO(100)$ dient als Referenzprobe, weil aus Vorarbeiten bekannt ist, dass Fe_3Si auf diesem Substrat epitaktisch aufwächst [112]. Zusätzlich werden die elektronische Struktur und die magnetischen Momente mittels XA- und XMCD-Spektroskopie an den Fe und Si $L_{2,3}$ -Kanten sowie der Si K-Kante untersucht und mit theoretisch berechneten Spektren verglichen.

4.2 Lokale chemische und magnetische Ordnung volumenartiger Fe_3Si -Filme

Das XRD-Spektrum der geordneten Fe_3Si -Referenzprobe auf $MgO(100)$ mit einer Filmdicke von $d = 80 \text{ \AA}$ (Abb. 4.1) zeigt den (400) Fundamentalreflex bei einem Winkel von $2\theta = 66.3^\circ$ und den (200) B2-Überstrukturreflex bei einem Winkel von

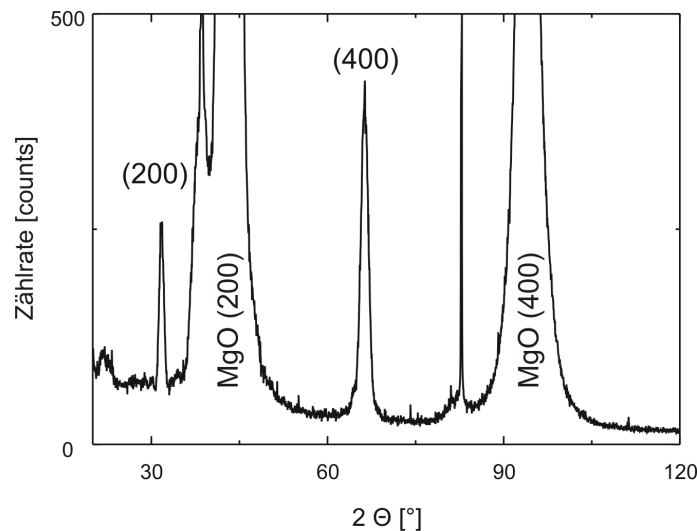


Abbildung 4.1: XRD-Spektrum der Fe_3Si -Referenzprobe auf $MgO(100)$.

$2\theta = 31.71^\circ$. Aus der Halbwertsbreite der beiden Fe_3Si -Reflexe erhält man eine Korngröße von $L = 114.74 \text{ \AA}$. Die Existenz der beiden Reflexe ist ein Indikator für eine gute B2-Ordnung und die Winkel der beiden Reflexe lassen auf eine Gitterkonstante von $a_{Exp} = 5.64 \text{ \AA}$ schließen, was in guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert von $a_{Lit} = 5.65 \text{ \AA}$ ist [113]. Zusätzlich beobachtet man im XRD-Spektrum den (200)- ($\approx 43^\circ$) und den (400)-Reflex $\approx 94^\circ$ des $MgO(100)$ -Substrats. An den Flanken der Substratreflexe zu kleineren Winkeln hin, beobachtet man sehr schmale Reflexe, die durch die $Cu K_\beta$ -Linie erzeugt werden. Ein Vergleich mit XRD-Spektren der Proben auf der MgO -Tunnelbarriere/ $GaAs(100)$ und direkt auf $GaAs(100)$ ist nicht möglich, da die XRD-Reflexe des Fe_3Si aufgrund der geringen Gitterfehlanspassung mit $GaAs(100)$ durch die Substratreflexe überlagert sind.

Während der Filmpräparation wurde ein RHEED-Film aufgezeichnet. Abb. 4.2 zeigt Momentaufnahmen verschiedener Wachstumsphasen auf den unterschiedlichen Substraten. Bei der Referenzprobe auf $MgO(100)$ (Abb. 4.2, linke Spalte) beobachtet man die Substratreflexe zusammen mit Kikuchi-Linien, was auf eine hohe kristalline Ordnung des Substrats hindeutet. Öffnet man den Shutter des Verdampfers gehen die Substratreflexe instantan in Fe_3Si -Reflexe über. Zu Beginn sind diese Reflexe leicht diffus bzw. verbreitert, was ein 3D-Inselwachstum indiziert (Abb. 4.2, linke Spalte, Mitte). An den Abständen der RHEED-Reflexe kann man erkennen, dass Fe_3Si um 45° relativ zum MgO -Substrat gedreht aufwächst, um die Gitterfehlanspassung zwischen Fe_3Si und MgO auf 5.2 % zu minimieren, d.h. $Fe_3Si(100)[110]||MgO(100)[100]$. Mit zunehmender Schichtdicke werden die Reflexe des Fe_3Si -Films schärfer, so dass

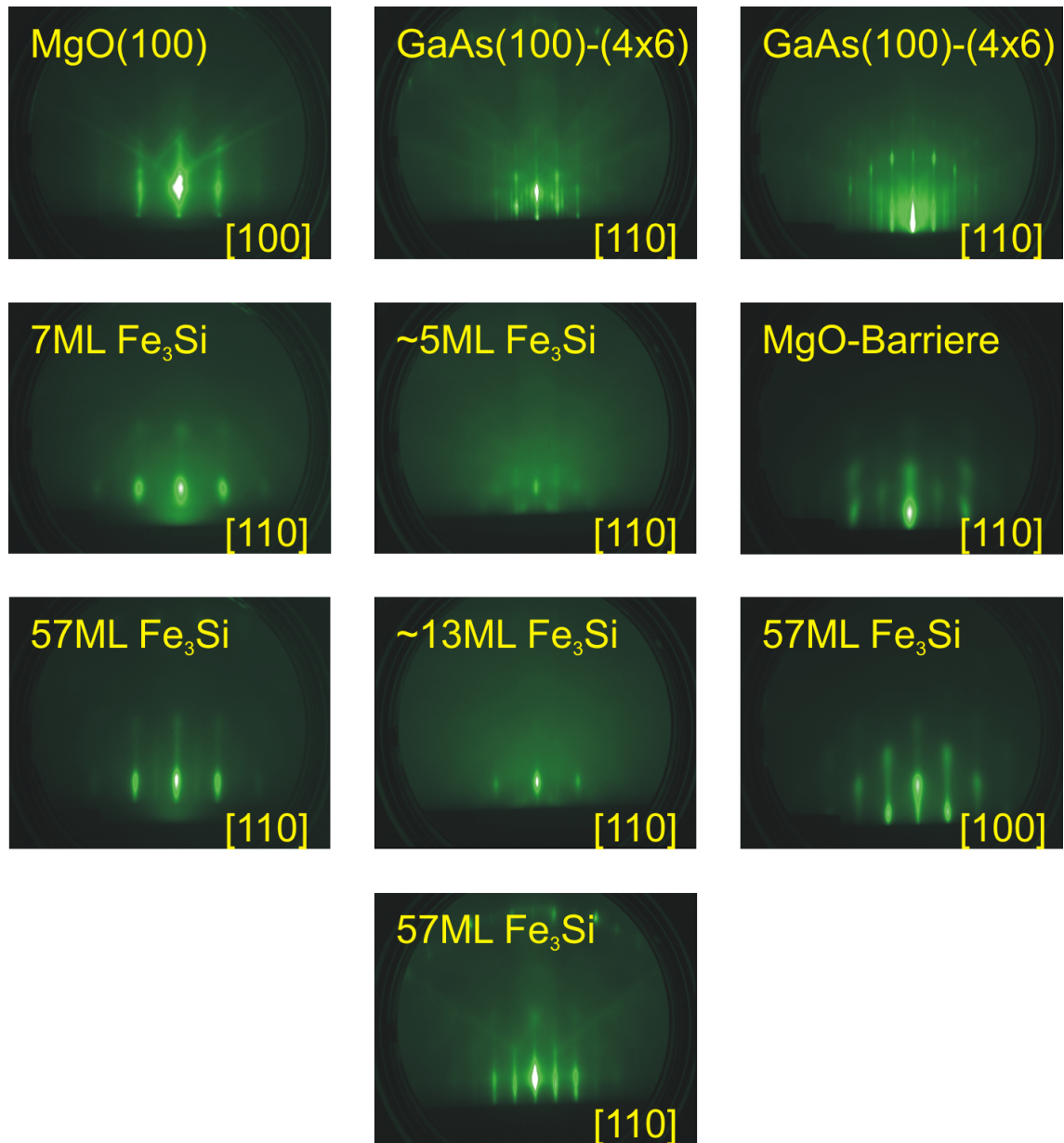


Abbildung 4.2: RHEED-Aufnahmen des Filmwachstums von Fe₃Si auf MgO(100) (linke Spalte), auf Ga-terminiertem GaAs(100) mit (4×6)-Oberflächenrekonstruktion (mittlere Spalte) und auf einer 30 Å dicken MgO-Tunnelbarriere auf GaAs(100) (rechte Spalte).

man von einem epitaktischen Filmwachstum reden kann (Abb. 4.2, linke Spalte, unten).

Im Fall von Ga-terminiertem GaAs(100) mit (4×6) -Oberflächenrekonstruktion kann man zusätzlich zu den Hauptreflexen Nebenmaxima beobachten, die durch die Oberflächenrekonstruktion entstehen [114] (Abb. 4.2, mittlere Spalte, oben). Startet man das Filmwachstum, dann verschwinden die RHEED-Reflexe zunächst nach Öffnen des Shutters. Das Verschwinden der RHEED-Reflexe zu Beginn des Filmwachstums ist ein Indiz für strukturelle Unordnung zu Beginn des Fe_3Si -Wachstums und könnte z.B. durch eine Interdiffusion von Substratatomten in das Fe_3Si hervorgerufen worden sein. Erst nachdem etwa 5 ML Fe_3Si aufgedampft wurden, weisen die RHEED-Reflexe auf ein epitaktisches Filmwachstum hin. Da die Gitterkonstanten von Fe_3Si und GaAs(100) nahezu gleich sind, wächst Fe_3Si nicht gedreht auf und es gilt $Fe_3Si(100)[110]||GaAs(100)[110]$. Die Fe_3Si -Reflexe werden mit zunehmender Filmdicke schärfer, was auf ein epitaktisches Wachstum des Fe_3Si ab einer Dicke von etwa 5 ML hinweist.

Um eine Interdiffusion von Substratatomten in das Fe_3Si zu unterdrücken, wurde eine 30 Å dicke MgO-Schicht auf ein Ga-terminiertes GaAs(100)-Substrat mit (4×6) -Oberflächenrekonstruktion aufgebracht. An den RHEED-Aufnahmen erkennt man, dass das MgO(100) trotz der großen Gitterfehlpassung zu GaAs(100) von $\approx 25.5\%$ ohne Drehung der Kristallachsen aufwächst ($GaAs(100)[110]||MgO(100)[110]$). Diese Beobachtung wird auch in [115, 116] berichtet. Wird Fe_3Si auf die MgO-Tunnelbarriere aufgewachsen, findet ein Fe_3Si -Wachstum ähnlich dem auf einem MgO-Einkristall statt. Die Gitterfehlpassung zwischen MgO und Fe_3Si führt abermals zu einem gedrehten Filmwachstum ($Fe_3Si(100)[100]||MgO(100)[110]$).

Zur Untersuchung der chemischen und magnetischen Ordnung der volumenartigen Fe_3Si -Filme wurde CEMS verwendet. Aufgrund der in Kap. 4.1 beschriebenen Kristallstruktur von Fe_3Si und ihrer Auswirkung auf die magnetischen Eigenschaften, weisen Fe-Atome auf unterschiedlichen Untergittern verschiedene magnetische Hyperfeinfelder auf. Fe-Atome auf dem Y-Untergitter haben ein magnetisches Hyperfeinfeld von $B_{Hf} \approx 31$ T, während Fe-Atome auf dem X-Untergitter durch die Si-Atome in ihrer Umgebung ein vermindertes magnetisches Hyperfeinfeld von $B_{Hf} \approx 20$ T haben [109, 111]. Zusätzlich führt die unterschiedliche chemische Umgebung zu gitterplatzspezifischen Isomerieverschiebungen δ , insbesondere führt die Anwesenheit von Si in der Fe-Umgebung zu einem Elektronentransfer vom Si- hin zu Fe-Atomen [111]. Dies bewirkt einen Anstieg der Isomerieverschiebung, weil Elektronen des Si unbesetzte Zustände der $3d$ -Schale des Fe besetzen. Das bewirkt eine

stärkere Abschirmung des ^{57}Fe -Kerns und resultiert in einer Abnahme der Elektrodendichte am Kernort. Der Elektronentransfer vom Si hin zu Fe konnte auch durch XPS-Messungen (engl.: X-ray photoelectron spectroscopy) anhand einer Energieverschiebung der $2p_{3/2}$ -Zustände von Fe in Fe_3Si relativ zu reinem Fe nachgewiesen werden [117].

Abb. 4.3 zeigt die experimentellen CEM-Spektren der volumenartigen Fe_3Si -Filme ($d = 80 \text{ \AA}$) auf GaAs(100) mit einer Ga-terminierten (4×6)-Oberflächenrekonstruktion (oben), auf MgO(100) (Mitte) und auf einer 3 nm dicken MgO-Tunnelbarriere, die auf GaAs(100) mit (4×6)-Oberflächenrekonstruktion aufgebracht wurde. Aufgetragen ist die relative Emission gegenüber der Geschwindigkeit des Mößbauerantriebs. Die relative Emission entspricht dem Signal-zu-Rausch-Verhältnis, d.h. am Beispiel des mittleren Spektrums für Fe_3Si auf MgO(100), dass $\approx 25 \%$ durch das Messsignal erzeugt werden, während das restliche Signal ein Untergrund ist. Damit kann auch der Unterschied der y-Achsen der Fe_3Si -Filme auf verschiedenen Substraten erklärt werden. So ist das Messsignal im Fall des GaAs(100)-Substrats (Abb. 4.3, oben) relativ zum Untergrund kleiner, weil Ga und As eine größere Kernladungszahl haben als Mg und O. Dies bewirkt eine größere Anzahl erzeugter Photoelektronen im Substrat durch die einfallenden γ -Quanten und die relative Emission nimmt ab.

Fitmethoden für Fe_3Si -Mößbauerspektren

Die experimentellen Daten wurden mit zwei verschiedenen Fitmethoden angepasst. In Abb. 4.3, linke Spalte sind die NORMOS-Fits für die Fe_3Si -Proben auf GaAs(100) (oben), MgO(100) (Mitte) und MgO(100)/GaAs(100) (unten) zu sehen. Für deren Anpassung wurde das NORMOS-Programm von R. A. Brand verwendet [118]. Mit diesem Programm wurden manuell Sextetts für verschiedene Fe-Umgebungen angenommen und für den Fit verwendet. Zusätzlich können auch Hyperfeinfeldverteilungen $P(B_{Hf})$ verwendet werden, um chemisch ungeordnete Phasen zu berücksichtigen. Die Anpassung der Unterspektren wird hierbei nach dem Prinzip des kleinsten Fehlerquadrats zwischen Fit und experimentellen Daten gemacht. Die Bezeichnung der Unterspektren richtet sich dabei nach dem Gitterplatz des Atoms sowie der nächsten und übernächsten Nachbarschale dessen:

- B(0,0) entspricht einem Fe_B -Atom mit 0 nächsten Nachbarn Si und 0 übernächsten Nachbarn Si.
- B(0,1-6) entspricht einem Fe_B -Atom mit 0 nächsten Nachbarn Si und 1-6 übernächsten Nachbarn Si.

- A(1,0-6) entspricht einem Fe_A-Atom mit 1 nächsten Nachbarn Si und 0-6 übernächsten Nachbarn Si.
-
- A(7,0-6) entspricht einem Fe_A-Atom mit 7 nächsten Nachbarn Si und 0-6 übernächsten Nachbarn Si.

Als Fit-Parameter dienen in erster Linie das Hyperfeinfeld und die Isomerieverschiebung, welche linear miteinander korrelieren. Man erhält die Hyperfeinfelder B_{Hf} nach dem Modell von Arita et al. aus folgender Gleichung [119]:

$$B_{Hf} = 32.1 - 1.184 \cdot (n.n.Si)^{1.668} - 0.14 \cdot (n.n.n.Si). \quad (4.1)$$

Gl. 4.1 wurde anhand von Mößbauer-Untersuchungen an Fe₃Si-Gemischen mit verschiedenen Zusammensetzungen empirisch bestimmt. Es werden in diesem Modell demnach die Anzahl der nächsten Nachbarn ($n.n.$) und der übernächsten Nachbarn ($n.n.n.$) Si berücksichtigt. Das Flächenverhältnis des zweiten und dritten Peaks A₂₃ wird immer als vier angenommen. Diese Annahme bedeutet, dass zwischen einfallender γ -Strahlung und Magnetisierungsvektor ein Winkel von 90° vorliegt und entspricht der Tatsache, dass die leichte Richtung der Magnetisierung bei Fe₃Si in der Filmebene liegt [120].

Die zweite Fitmethode basiert auf der Arbeit von Arita et al. [119]. Für die Fits wurde das Programm Pi von U. von Hörsten verwendet [121]. Innerhalb dieser Fitroutine werden Fe- und Si-Atome mit einem Verhältnis 3:1 zunächst statistisch auf die Gitterplätze eines 150×150×150 Atome großen Kristalls gesetzt. Aus den bekannten Hyperfeinfeldern und Isomerieverschiebungen der neun möglichen Fe-Umgebungen in Fe₃Si wird dann ein Mößbauerspektrum berechnet und mit dem experimentellen Spektrum verglichen. Die Anpassung wird entsprechend des kleinsten Fehlerquadrats gemacht. Als mögliche Fitparameter stehen hier die Besetzungswahrscheinlichkeiten, die Fe- r_A , r_B und Si-Atome r_D auf ihrem richtigen Gitterplatz vorzufinden. Zusätzlich zur Unterscheidung der unterschiedlichen Fe-Untergitter erlaubt diese Fitmethode die Bestimmung der Fernordnungsparameter S(D0₃) und S(B2) [119, 122, 123, 124], sowie der Nahordnungsparameter $\alpha(1)$ und $\alpha(2)$ [119, 122, 123]. Außerdem kann die Si-Konzentration x_{Si} der Proben bestimmt werden.

Auswirkung der Substratgrenzfläche auf die chemische Ordnung

Betrachtet man die experimentellen CEM-Spektren (Abb. 4.3, schwarze Kurve), dann fällt auf, dass die Proben auf MgO(100) und auf der MgO-Tunnelbarriere einige Ähnlichkeiten aufweisen und den in der Literatur berichteten Mößbauerspektren

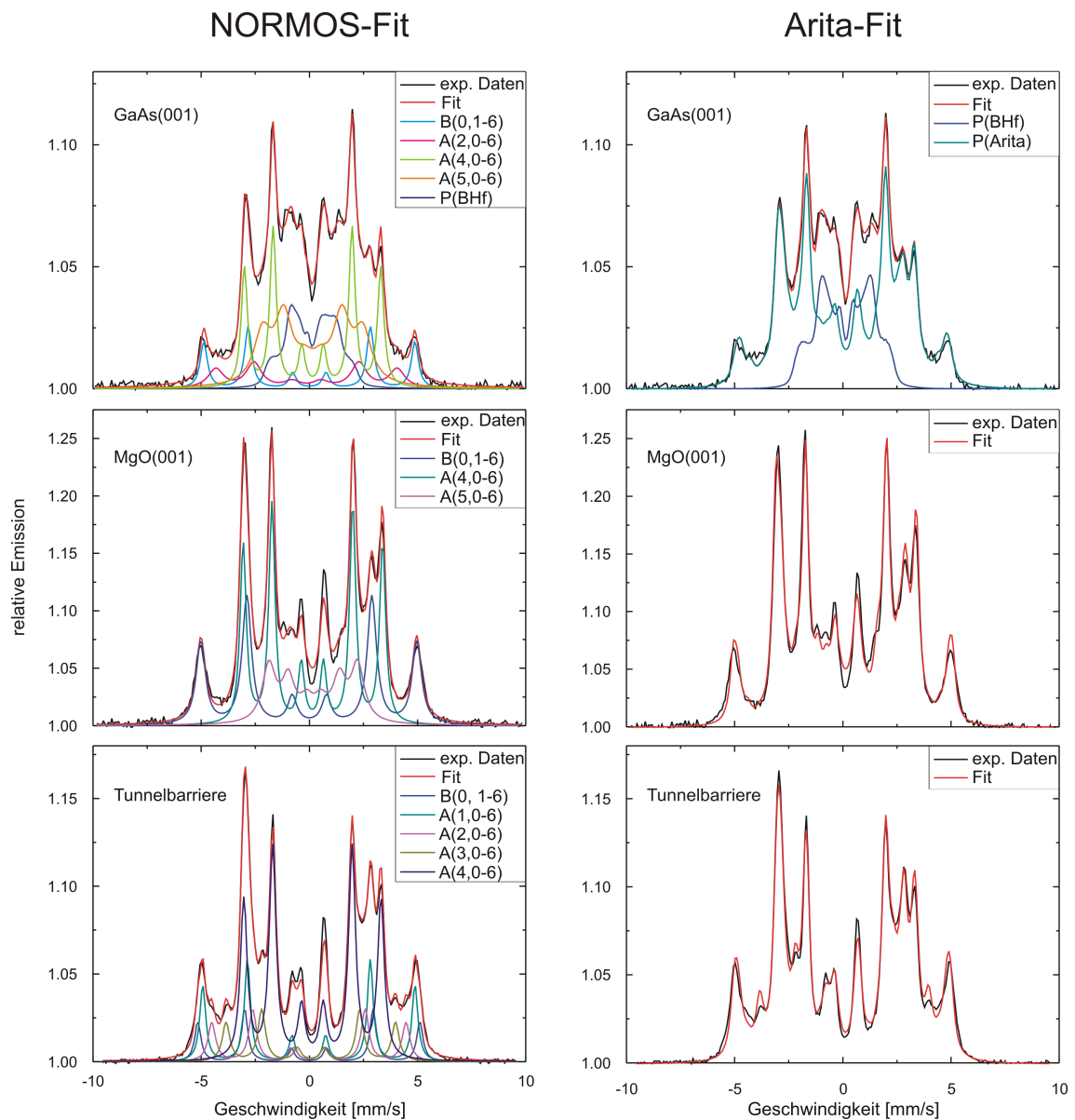


Abbildung 4.3: CEM-Spektren der volumenartigen Fe_3Si -Filme auf GaAs(100) mit (4×6) -Oberflächenrekonstruktion (oben), MgO(100) (Mitte) und auf einer MgO-Tunnelbarriere, die auf GaAs(100) aufgebracht wurde (unten). Die linke Spalte zeigt die Ergebnisse der Auswertung mittels NORMOS [118], während in der rechten Spalte das Modell von Arita et al. [119] verwendet wird.

Probe	Methode	Unterspektrum	B_{Hf} in T	δ in mm/s	rel. Fläche in %
Fe_3Si auf MgO(100)	NORMOS	B(0,1-6)	31	0.097	34.0
		A(4,0-6)	20	0.257	42.2
		A(5,0-6)	12.7	0.299	23.8
	Mittelwert		22	0.213	
	Arita	P(Arita)	22.79	0.217	100
Fe_3Si auf 3 nm MgO/GaAs(100)	NORMOS	B(0,1-6)	31.8	0.082	10.5
		A(1,0-6)	30.4	0.083	19
		A(2,0-6)	27.8	-0.028	12.4
		A(3,0-6)	24.3	0.171	12.1
		A(4,0-6)	19.7	0.247	46
	Mittelwert		24.56	0.155	
Arita	P(Arita)	23.76	0.190	100	
Fe_3Si auf GaAs(100)	NORMOS	B(0,1-6)	30.25	0.092	11.87
		A(2,0-6)	25.99	-0.079	10.58
		A(4,0-6)	19.55	0.256	27.21
		A(5,0-6)	14.39	0.259	31.27
		P(BHf)	8.54	0.083	19.07
	Mittelwert		17.79	0.169	
	Arita	P(Arita)	22.09	0.221	71.48
	P(BHf)	9.62	0.190	28.52	
Mittelwert		18.53	0.212		

Tabelle 4.1: Fitparameter der CEMS-Untersuchungen an Fe_3Si auf MgO(100), auf 3 nm MgO/GaAs(100) und direkt auf GaAs(100). Angegeben sind das Hyperfeinfeld B_{Hf} in T, die Isomerieverschiebung δ in mm/s und der relative Flächenanteil des Unterspektrums am gesamten Fit in %.

für geordnetes Fe₃Si entsprechen. Lediglich im Bereich kleiner Geschwindigkeiten (-2.5 bis 2.5 mm/s) unterscheiden sich die beiden Spektren. Die Referenzprobe zeigt hier Beiträge kleiner Hyperfeinfelder. Das CEM-Spektrum des Fe₃Si-Films direkt auf der GaAs(100)-Oberfläche weicht stark vom CEM-Spektrum der Referenz auf MgO(100) ab (Abb. 4.3, Mitte). Hier werden große Beiträge mit kleinen Hyperfeinfeldern beobachtet. Ein genaues Verständnis dieser Spektren ist nur möglich, wenn man sowohl die NORMOS-Methode (Abb. 4.3, links) als auch die Arita-Methode (Abb. 4.3, rechts) in die Diskussion einbezieht. Im Folgenden werden zunächst die einzelnen Mößbauerspektren anhand Abb. 4.3 und Tab. 4.1 und 4.2 diskutiert.

Halbleitergrenzfläche: Fe₃Si/GaAs(100) Das Mößbauerspektrum der Probe direkt auf GaAs(100) weist einen starken Untergrund bei kleinen Hyperfeinfeldern auf. Für den Fit mit der NORMOS-Methode wurden daher vier Sextetts und eine zusätzliche Hyperfeinfeldverteilung verwendet. Die Hyperfeinfelder der Sextetts liegen zwischen $B_{Hf} = 14 - 30$ T, während die Verteilung ein gemittelttes Hyperfeinfeld von $B_{Hf} \approx 8.5$ T hat. Für eine gute Übereinstimmung von Fit und experimentellen Daten mit der Arita-Methode ist auch eine zusätzliche Hyperfeinfeldverteilung notwendig. Da die Arita-Methode ausschließlich Sextetts mit Parametern verwendet, die in Fe₃Si vorkommen, kann man schließen, dass die Hyperfeinfeldverteilung eine ungeordnete Fe₃Si-Phase repräsentiert, die durch eine Interdiffusion von Substratatomten (Ga oder As) entsteht. Die relativen Flächenanteile der Hyperfeinfeldverteilung beträgt bei der NORMOS-Methode 19 % und bei der Arita-Methode 29 %. Geht man davon aus, dass die relative Fläche der Verteilung proportional zum ungeordneten Probenvolumen ist, kann man sagen, dass sich die Interdiffusion von Ga(As)-Atomen an der GaAs(100)-Substratgrenzfläche zwischen 11 und 17 atomaren Lagen in die Probe erstreckt (das entspricht in etwa 15.5 - 23.8 Å). Tab. 4.2 zeigt die Ordnungsparameter und die Si-Konzentrationen aus den Arita-Fits. Die Fern- und Nahordnungsparameter weisen eine starke Abweichung von den theoretischen Werten für perfekt geordnetes Fe₃Si auf. Aus dem Fit ergibt sich eine erhöhte Si-Konzentration von $x_{Si} = 32$ at. %.

Referenzprobe: Fe₃Si/MgO(100) Auf MgO(100) wurden die Daten mit der NORMOS-Methode durch drei Sextetts angepasst (Tab. 4.1). Zusätzlich zu den Sextetts der Fe_A- und Fe_B-Atome mit $B_{Hf} = 20$ bzw. $B_{Hf} = 31$ T und Isomerieverschiebungen von $\delta = 0.25$ und $\delta = 0.09$ mm/s musste ein weiteres Sextett mit $B_{HF} = 12.7$ T und einer Isomerieverschiebung von $\delta = 0.29$ mm/s verwendet werden. Gleichzeitig erhält man bei einer Anpassung mit der Arita-Methode eine gute Übereinstimmung zwischen Fit und experimentellen Daten. Die Ordnungsparameter und die Si-Konzentrationen aus dem Arita-Fit sind in Tab. 4.2 aufgelistet.

Hieraus geht hervor, dass der Fe₃Si-Film auf MgO(100) ca. 30 at.% Si enthält. Dieser Überschuss ist vermutlich die Ursache der ungeordneten Fe₃Si-Phase mit dem Hyperfeinfeld von $B_{Hf} = 12.7$ T.

Tunnelbarriere: Fe₃Si/MgO/GaAs(100) Der Fe₃Si-Film auf der MgO-Tunnelbarriere kann mit der NORMOS-Methode durch fünf Sextetts mit Hyperfeinfeldern zwischen $B_{Hf} = 19.7$ und $B_{Hf} = 31.8$ T angepasst werden. Der entsprechende Arita-Fit kommt, wie bei Fe₃Si/MgO(100), ohne eine zusätzliche Hyperfeinfeldverteilung aus. Man erhält hieraus eine Si-Konzentration von 26.4 at.%. Die 30 Å dicke MgO-Barriere reicht demnach aus, um eine Interdiffusion von Substratatom zu unterbinden. Außerdem ist die Stöchiometrie bei dieser Probe laut Arita-Fit am Besten.

Die Ergebnisse der Arita-Fits werden in Abb. 4.3 auf der rechten Seite gezeigt. Im Fall der Fe₃Si-Filme auf MgO(100) und auf der MgO-Tunnelbarriere können die experimentellen Daten gut durch die Arita-Verteilung $P(\text{Arita})$ angepasst werden. Die gemittelten Hyperfeinfelder und Isomerieverschiebungen der Arita-Verteilungen betragen:

- $B_{Hf}(\text{MgO}) \approx 22.8$ T, $\delta_{MgO} = 0.21(7)$ mm/s
- $B_{Hf}(\text{Tunnel}) \approx 23.8$ T, $\delta_{Tunnel} = 0.19(0)$ mm/s

Auf der MgO-Tunnelbarriere ist das gemittelte Hyperfeinfeld demnach 1 T größer und die Isomerieverschiebung um 0.02(7) mm/s verringert im Vergleich zur Probe auf MgO(100). Die Auswertung der experimentellen Daten nach Arita et al. gibt zusätzlich zum Hyperfeinfeld und der Isomerieverschiebung auch Informationen über die Ordnungsparameter [119]. Die Besetzungswahrscheinlichkeiten Fe- und Si-Atome auf dem richtigen Gitterplatz vorzufinden, ermöglichen es, die Warren-Cowley-Nahordnungs- und Bragg-Williams-Fernordnungsparameter zu berechnen und die Si-Konzentration der Probe zu bestimmen. Die berechneten Werte sind in Tab. 4.2 aufgelistet. Als Vergleich wurden die Werte der Ordnungsparameter für perfekte D0₃-Struktur eingetragen. Sowohl die Probe auf MgO(100) als auch die auf der Tunnelbarriere weisen ähnliche Zahlenwerte für die Ordnungsparameter auf. Die beiden Proben zeigen also eine ähnlich gute kristalline Ordnung. Auf MgO(100) betragen die Werte der Fernordnungsparameter $S(D0_3) = 0.84$ und $S(B2) = 0.53$ und stimmen somit ± 0.01 mit den Werten der Probe auf der Tunnelbarriere überein. Jedoch unterscheiden sich die beiden Proben durch ihren Si-Gehalt. Auf MgO(100) erhält man durch den Arita-Fit eine Si-Konzentration von fast 30 at.%, während diese auf der Tunnelbarriere bei 26.4 at.% liegt. Die Stöchiometrie des Fe₃Si-Films

auf der MgO-Tunnelbarriere ist demnach genauer erreicht worden. Die erhöhte Si-Konzentration der Probe auf MgO(100) ist die Ursache für die kleine Reduktion des gemittelten Hyperfeinfelds und die leicht gestiegene Isomerieverschiebung der Probe. Zusätzliche Si-Atome bewirken einen größeren Elektronentransfer von Si- zu den Fe-Atomen hin, was die Isomerieverschiebung ansteigen lässt. Gleichzeitig verringern die Si-Atome in der Fe-Umgebung das Hyperfeinfeld. Ebenfalls in Tab. 4.2 gezeigt, sind die Ordnungsparameter des Fe₃Si-Films direkt auf GaAs(100). Sowohl die Fernordnungs- als auch die Nahordnungsparameter weichen hier stärker von denen des perfekt geordneten Fe₃Si ab. Da aber die chemische Ordnung des Films gestört ist, ist es schwer zu sagen, wie genau die Ergebnisse des Arita-Fits sind und es kann nur schwer abgeschätzt werden, inwiefern die Qualität des Fits dadurch beeinträchtigt wird.

Probe	S(DO ₃)	S(B2)	$\alpha(1)$	$\alpha(2)$	Si-Konzentration in at.%
perfektes Fe ₃ Si	1	0.67	-0.33	-0.33	25
auf MgO(100)	0.84	0.53	-0.27	-0.34	29.57
auf MgO-Tunnelbarriere	0.85	0.52	-0.26	-0.35	26.43
auf GaAs(100)	0.77	0.44	-0.20	-0.39	32.13

Tabelle 4.2: Ordnungsparameter und Si-Konzentration bestimmt mittels Arita-Fits.

4.3 Auswirkung der chemischen Ordnung auf magnetische und elektronische Eigenschaften von Fe₃Si

Als Ergänzung zu den Mößbauer-spektroskopischen Untersuchungen wurden XA- und XMCD-Messungen bei Bessy II am Helmholtzzentrum Berlin durchgeführt. Durch diese Untersuchungsmethoden ist es möglich, die magnetischen Eigenschaften von Materialien elementspezifisch und spin- und bahnaufgelöst zu bestimmen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die magnetischen Eigenschaften sowohl an den Fe L_{2,3}-Kanten als auch die induzierten magnetischen Momente von Si an den L_{2,3}-Kanten und der K-Kante untersucht. Es werden zunächst die Messungen an den Fe L_{2,3}-Kanten diskutiert.

Abb. 4.4 zeigt die Ergebnisse der XA- (links, oben) und XMCD-Messungen (links, unten) an den Fe L_{2,3}-Kanten von Fe in Fe₃Si der volumenartigen Filme auf MgO(100)

(schwarze Kurve), GaAs(100) (rote Kurve) und auf der MgO-Tunnelbarriere (blaue Kurve). Für einen leichteren Vergleich wurden die Energieachsen auf den niederenergetischen Wendepunkt der L_3 -Kante normiert und es wurden die Sättigungseffekte mit dem Programm SATEFF korrigiert (siehe Kap. 8.2) [65]. Die Röntgenabsorptionsuntersuchungen der Fe_3Si -Filme auf MgO(100) und GaAs(100) wurden am Undulatorstrahlrohr UE56/2-PGM2 durchgeführt. Zur Ausrichtung der Probenmagnetisierung entlang der leichten Magnetisierungsrichtung wurde ein Magnetfeld von $B = 35$ mT gepulst. Während der Röntgenabsorptionsmessung war ein Magnetfeld von $B = 17.5$ mT angelegt. Das XMCD-Signal bei RT wurde durch Anlegen entgegengesetzter magnetischer Felder erhalten, die Helizität der zirkular polarisierten Röntgenstrahlung wurde dabei konstant gehalten. Da die leichte Magnetisierungsrichtung in der Filmebene liegt, wurden die Messungen unter streifendem Lichteinfall durchgeführt ($\Theta = 20^\circ$). Der Fe_3Si -Film auf der MgO-Tunnelbarriere wurde am Dipolstrahlrohr PM3 untersucht. Hier wurden die Proben unter einem Lichteinfall von $\Theta = 20^\circ$ gemessen, der supraleitende Magnet wurde bei jeder Energie mit $B = \pm 1$ T geschaltet.

Auf der rechten Seite von Abb. 4.4 wird ein Vergleich der XA- und XMCD-Spektren von Fe in Fe_3Si auf MgO(100) mit denen von bcc Fe gezeigt. Der Vergleich mit der Fe-Referenz offenbart kleine Unterschiede im XAS und im XMCD. Die Intensität am L_3 -Maximum ist im Fall von Fe_3Si um 8 % relativ zu reinem Fe reduziert, gleichzeitig beobachtet man eine Verbreiterung der L_3 -Kante bei einer Photonenenergie ca. 5 eV oberhalb des L_3 -Maximums. Das XMCD-Signal ist um ≈ 30 % kleiner, was durch das kleinere magnetische Moment von Fe in Fe_3Si entsteht. Zudem ändert sich die spektrale Form des XMCD (Abb. 4.4, Inset rechts unten). In reinem Fe beobachtet man einen Überschwinger des XMCD-Signals zwischen den $L_{2,3}$ -Kanten, welcher bei Fe_3Si verschwindet. In diesem Energiebereich enthält das XMCD-Signal auch Beiträge von Zuständen aus sp -Hybridisierung oder spd -gemischten Zuständen [50]. Die Abwesenheit des positiven XMCD-Signals zwischen den $L_{2,3}$ -Kanten kann daher eine Ursache der veränderten sp -Hybridisierung sein, welche bei der Bindung zwischen Si und Fe durch $4s$ -Elektronen geschieht [111]. Weitere Details werden bei der Diskussion der SPR-KKR-Rechnungen besprochen.

Auf MgO(100) und auf der MgO-Tunnelbarriere erhält man sehr ähnliche XA-Spektren. Sowohl in der Amplitude an den $L_{2,3}$ -Kanten als auch in der spektralen Form stimmen die Spektren nahezu überein. Die einzigen Unterschiede zeigen sich in einer leicht erhöhten Absorptionsintensität, welche bei Photonenenergien ca. 5 eV oberhalb des L_3 - und des L_2 -Maximums beobachtet werden. Da die Mößbaueruntersuchungen dieser Proben unterschiedliche Si-Konzentrationen ergaben, könnte dies

ein Grund für diese Beobachtung sein. Auf GaAs(100) hingegen beobachtet man größere Unterschiede im XAS. Am L_3 -Maximum ist die Absorption um 4 % erhöht und eine Schulter ist bei 710 eV zu erkennen. Das Inset im Fe-XAS in Abb. 4.4 zeigt eine Vergrößerung des Energiebereichs ab 735 eV. Hier kann man für die Proben auf MgO(100) und auf der Tunnelbarriere Oszillationen erkennen, deren Amplitude und Frequenz gut übereinstimmen. Beim Film auf GaAs(100) liegt hier nur eine sehr breite Oszillation vor. Diese Differenz im NEXAFS kann zusammen mit den Ergebnissen aus der Mößbauerspektroskopie auf die schlechtere chemische Ordnung auf dem GaAs-Substrat zurückgeführt werden. Bei den XMCD-Signalen beobachtet man nur leicht unterschiedliche Amplituden. Auf GaAs(100) ist das XMCD-Signal an der L_3 -Kante um 18.5 % relativ zur Fe_3Si -Referenz reduziert und auf der Tunnelbarriere ist es um 17.5 % erhöht.

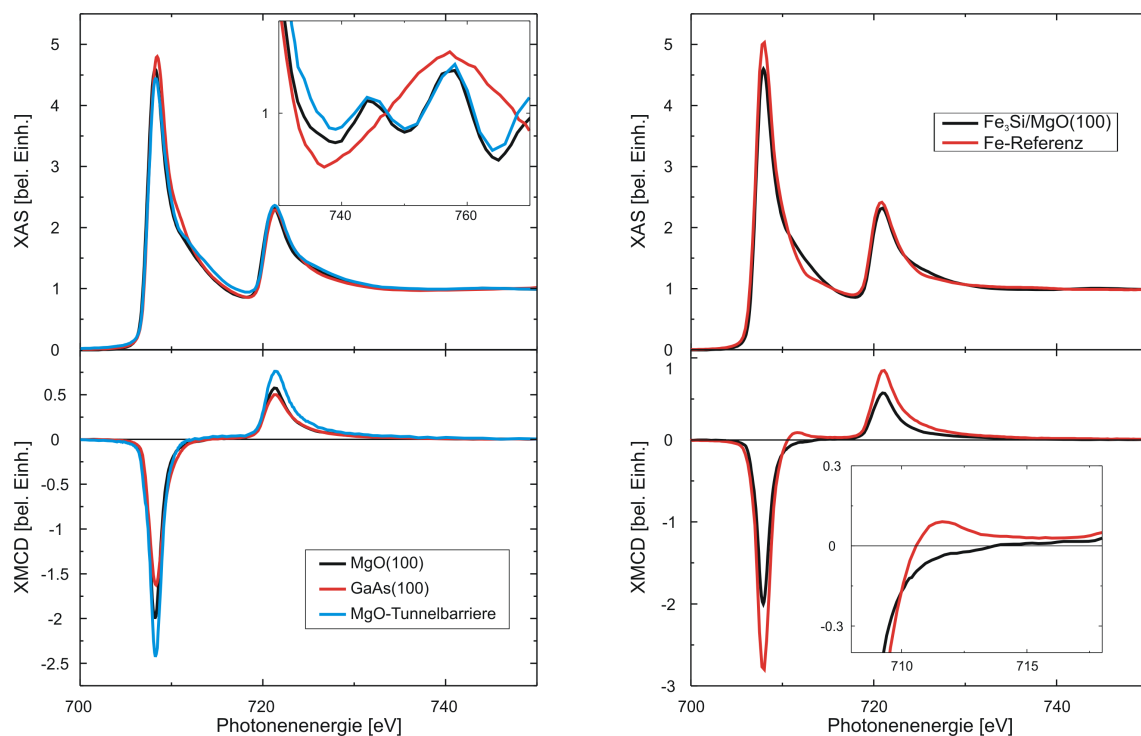


Abbildung 4.4: Links: XA- (oben) und XMCD- Spektren (unten) der Fe $L_{2,3}$ -Kanten von Fe_3Si auf MgO(100) (schwarze Kurve), GaAs(100) (rote Kurve) und auf der MgO-Tunnelbarriere (blaue Kurve) (vergleiche auch [125]). Rechts: Vergleich des XA- und XMCD-Spektrums von Fe in Fe_3Si auf MgO(100) (schwarze Kurve) mit bcc Fe (rote Kurve) [65].

Für die Summenregelanalyse (Tab. 4.3) wurde die in [125] berechnete Anzahl unbesetzter d -Zustände $n_h = 3.33$ verwendet. Entsprechend den Trends, welche die XMCD-Spektren zeigen, ergibt die Summenregelanalyse ein leicht reduziertes ma-

netisches Moment von $m_{ges} \approx 1.3 \mu_B$ pro Fe-Atom auf GaAs(100) und ein erhöhtes von $m_{ges} = 1.8 \mu_B$ pro Fe-Atom auf der MgO-Tunnelbarriere. Für die Fe₃Si-Referenz auf MgO(100) erhält man $m_{ges} \approx 1.5 \mu_B$ pro Fe-Atom. Das magnetische Bahnmoment beträgt $m_l = 0.11 \mu_B$ pro Fe-Atom auf GaAs(100) und MgO(100), auf der MgO-Tunnelbarriere ist dieser Wert auf $m_l = 0.07 \mu_B$ pro Fe-Atom gesunken. Das kleine magnetische Bahnmoment der Probe auf der Tunnelbarriere könnte durch die besser getroffene Stöchiometrie hervorgerufen sein, da es sich aber um kleine Differenzen handelt, ist eine Diskussion schwierig. Zudem müsste man dafür eine systematische Messreihe durchführen, die verschiedene Abweichungen der Si-Konzentration untersucht. Theoretische Berechnungen der magnetischen Momente mit dem SPR-KKR-Programm ergeben ein magnetisches Spinmoment von $m_S = 1.68 \mu_B$ pro Fe-Atom, was mit dem experimentellen Ergebnis des Fe₃Si-Films auf der MgO-Tunnelbarriere sehr gut übereinstimmt. Das theoretische Bahnmoment ist mit $m_l = 0.035 \mu_B$ halb so groß wie der Wert der Messung. Bei Vergleichen von magnetischen Bahnmomenten aus theoretischen Rechnungen mit experimentellen Daten ist bereits aus der Literatur bekannt, dass dort häufig eine große Differenz auftritt (Faktor 2 und größer) [126, 127].

Probe	m_S in μ_B/Atom	m_l in μ_B/Atom	m_l/m_S %	m_{ges} in μ_B/Atom
auf MgO(100)	1.35 ± 0.2	0.11 ± 0.01	8.5 ± 1.4	1.46 ± 0.2
auf MgO-Tunnelbarriere	1.73 ± 0.26	0.07 ± 0.01	4.0 ± 0.5	1.8 ± 0.26
auf GaAs(100)	1.22 ± 0.18	0.11 ± 0.01	9.3 ± 1.4	1.33 ± 0.18
aus KKR-Rechnung	1.68	0.035	2.1	1.715

Tabelle 4.3: Ergebnisse der Summenregelanalyse. Als Anzahl unbesetzter d -Zustände wurde $n_h = 3.33$ angenommen. Als Fehler wird für m_S 15 % und für m_l 10 % angenommen.

Vergleich mit SPR-KKR-Rechnungen

Zur Untersuchung der Beiträge der verschiedenen Fe-Untergitter zum XA- und XMCD-Spektrum wurden in Kooperation mit H. C. Herper aus der AG Entel theoretische Berechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie DFT (engl.: density functional theory) durchgeführt. Unter Verwendung des SPR-KKR-Programms von H. Ebert wurden sowohl die gitterplatzspezifischen Zustandsdichten orbitalaufgelöst für Fe- und Si-Atome berechnet als auch die resultierenden Beiträge der beiden Fe-

Untergitter zum Röntgenabsorptions- und XMCD-Signal bestimmt. Details zu den Berechnungen können in [125] gefunden werden.

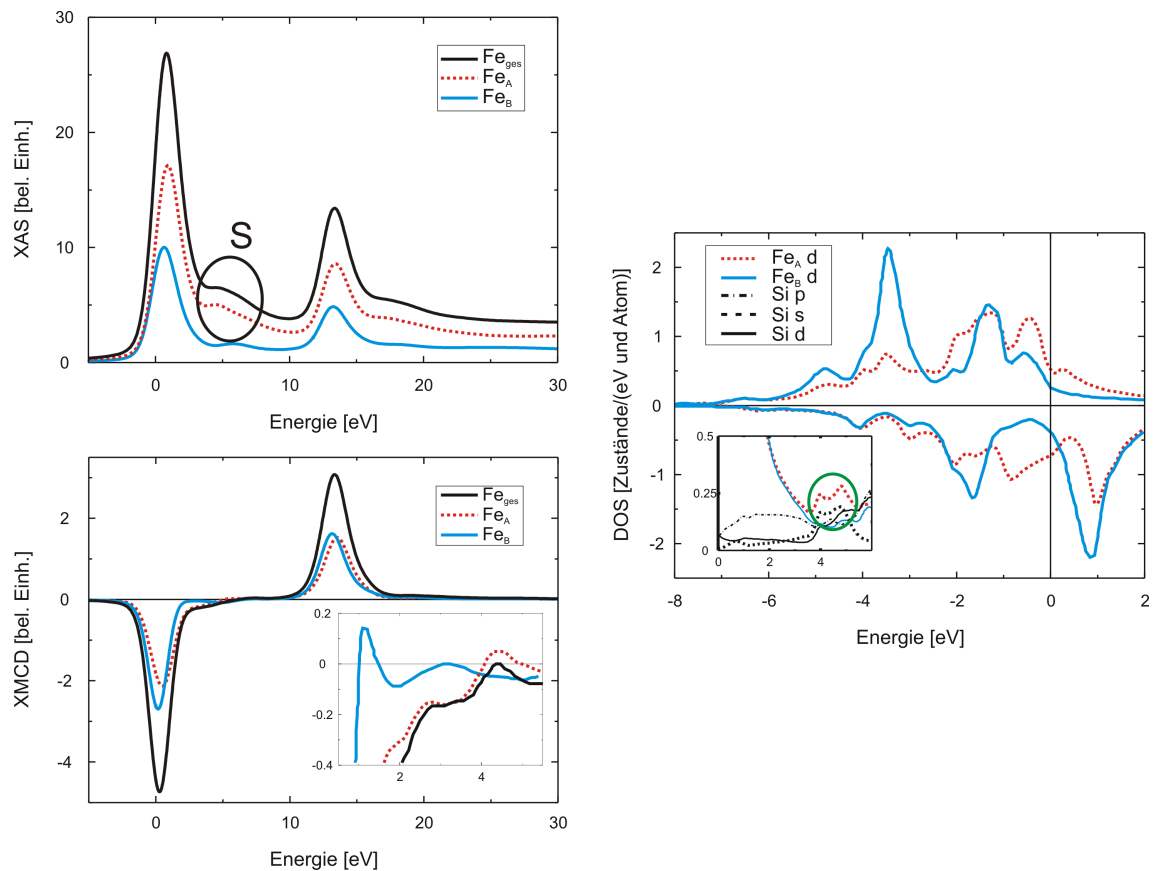


Abbildung 4.5: Mit DFT berechnete Beiträge der verschiedenen Fe-Untergitter zum XA- (links, oben) und XMCD-Spektrum (links, unten) und die entsprechenden Beiträge zur Zustandsdichte DOS (rechts). Die berechneten XA- und XMCD-Spektren, sowie die DOS zeigen die Beiträge der Fe_A - (rot gestrichelte Kurve) und Fe_B -Atome (blaue Kurve). Das Inset der DOS zeigt eine Vergrößerung im Energiebereich von 0 – 5.5 eV, welche die Si-Beiträge der DOS enthält (schwarze Linien). Das Inset des berechneten XMCD zeigt eine Vergrößerung des XMCD-Signals im Energiebereich zwischen den $L_{2,3}$ -Kanten vor der Berücksichtigung einer experimentellen Verbreiterung der Theoriedaten. [125]

Abb. 4.5 zeigt das berechnete XA- (links, oben) und XMCD-Spektrum (links, unten) von Fe in Fe_3Si . Der Graph enthält zum Einen das Gesamtsignal (schwarze Kurve), aber auch die Einzelbeiträge der Fe_A - (rot gestrichelte Kurve) und Fe_B -Atome (blaue Kurve). Vergleicht man zunächst die Beiträge der unterschiedlichen Fe-Untergitter miteinander, fällt auf, dass der spektrale Beitrag der Fe_A -Atome (Abb. 4.5, links oben) eine ausgeprägte Schulter **S** an der hochenergetischen Flanke der L_3 -Kante aufweist. Der Bereich wurde zur Verdeutlichung im Graphen mit einem Kreis markiert. Weiterhin fällt auf, dass die beiden Beiträge zu XAS und XMCD energetisch um

0.25 eV relativ zueinander verschoben sind. Das Inset des XMCD-Spektrums (links, unten) zeigt eine Vergrößerung des berechneten XMCD-Signals im Energiebereich 0 – 5 eV, bevor die theoretischen Spektren zur Berücksichtigung einer experimentellen Verbreiterung mit einer Gauß-Verbreiterung bearbeitet wurden. Die Beiträge der beiden Fe-Untergitter unterscheiden sich hier deutlich. Während der XMCD-Beitrag der Fe_A-Atome (rot gestrichelte Kurve) fast vollständig unterhalb der Nulllinie verläuft, zeigen die Fe_B-Atome mit reiner Fe-Umgebung bei einer Energie von ca. 1 eV ein positives Signal im Zwischenkantenbereich, ähnlich wie bei reinem Fe.

Zum Verständnis der Schulter im XA-Spektrum und des XMCD-Verlaufs zwischen den L_{2,3}-Kanten muss man die Zustandsdichten DOS von Si und Fe betrachten. In Abb. 4.5 kann man die Beiträge der *d*-Zustände der Fe_A- (rot gestrichelte Kurve) und Fe_B-Atome (blaue Kurve) zur DOS sehen. Das Inset zeigt eine Vergrößerung der Zustandsdichte im Energiebereich von 0 – 5.5 eV, um die Hybridisierung von Si- und Fe-Zuständen zu zeigen. Der interessante Teil des Graphen ist mit einem grünen Kreis markiert. Hieraus wird deutlich, dass die Schulter an der L₃-Kante im XAS der Fe_A-Atome auf eine Hybridisierung von Si *s*-Zuständen (schwarz gestrichelte Kurve) mit *d*-Zuständen der Fe_A-Atome (rot gestrichelte Kurve) basiert. Der Verlauf des XMCD-Signals zwischen den L_{2,3}-Kanten kann auch darauf zurückgeführt werden. Eine Berechnung der Anzahl unbesetzter *d*-Zustände aus den Zustandsdichten der beiden Fe-Untergitter ergibt eine Differenz von $\Delta n = n_A - n_B = -0.24$. Fe_B-Atome haben nach dieser Berechnung dieselbe Anzahl freier *d*-Zustände wie volumenartiges Fe ($n_B = 3.49$) [76, 128]. Das bedeutet, Fe_A-Atome haben eine verringerte Anzahl freier *d*-Zustände von $n_A = 3.25$, was dem angesprochenen Elektronentransfer von Si zu Fe hin entspricht und somit mit den Ergebnissen der Mößbauerspektroskopie (Kap. 4.2) konsistent ist. Da die XMCD-Spektroskopie hier nur Rückschlüsse auf eine Mittelung der magnetischen Momente über beide Untergitter liefert, muss in der Summenregelanalyse die gewichtete Anzahl freier *d*-Zustände $n_h = 3.33$ verwendet werden. Eine Berechnung der Spinpolarisation P bei E_F :

$$P = \frac{N^\uparrow(E_F) - N^\downarrow(E_F)}{N^\uparrow(E_F) + N^\downarrow(E_F)} \quad (4.2)$$

ergibt einen Wert von -42.3 % für reines Fe₃Si und stimmt gut mit dem von Ionescu et al. bestimmten Wert überein ($P = 45 \pm 5$ %) [13]. $N^\uparrow(E_F)$ und $N^\downarrow(E_F)$ geben hierbei die Anzahl der Elektronen mit entsprechender Spinrichtung bei der Fermi-Energie an.

Ga/As-Diffusion in Fe_3Si

Eine mögliche Begründung für das reduzierte magnetische Moment im Fall von $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{GaAs}(100)$ ist die Diffusion von Substratatom an der Grenzschicht in den ferromagnetischen Film. Um die Auswirkungen von Ga- oder As-Verunreinigungen auf die magnetischen Eigenschaften von Fe_3Si zu untersuchen, wurden von H. C. Herper zum Einen mit Hilfe des VASP-Codes [129, 130] Rechnungen für orthorhombische Superzellen, die 32 Atome enthalten, durchgeführt. In diesen Berechnungen wird ein Fe-Atom durch ein Ga/As-Atom ersetzt. Zum Anderen wurden mittels KKR und CPA (engl.: coherent potential approximation) Berechnungen durchgeführt, bei denen sich Fe- und Ga-Atome Gitterplätze teilen können. Sowohl bei Ga als auch bei As gibt es eine Präferenz bei der Gitterplatzbesetzung. Beide Atomsorten bevorzugen den Fe_B -Gitterplatz (Details dieser Rechnungen werden in [125, 131] diskutiert). Die Abhängigkeit des magnetischen Spin- und Bahnmoments (Abb. 4.6) zeigt für steigende As- und Ga-Konzentrationen einen ähnlichen, abnehmenden Verlauf und der Trend wird für das magnetische Spinmoment durch beide Berechnungsmethoden gleichermaßen gezeigt (Abb. 4.6, links).

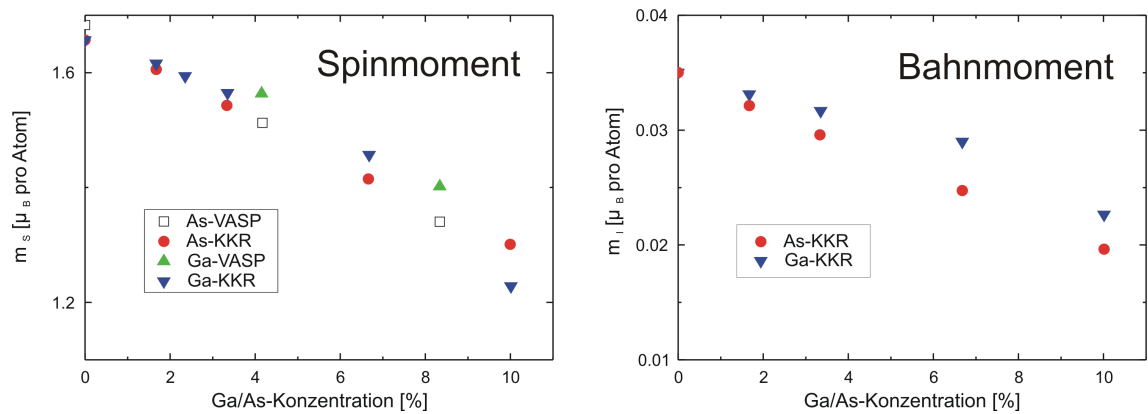


Abbildung 4.6: Links: Mittels KKR und VASP berechnete magnetische Spinmomente als Funktion der Ga/As-Konzentration in einem Bereich von 0 – 10 at.%. Rechts: Mit KKR berechnete magnetische Bahnmomente als Funktion des Ga/As-Gehalts. [125]

Das magnetische Bahnmoment wurde nur mittels KKR berechnet, weil VASP keine vollrelativistische Rechnung ist (Abb. 4.6, rechts). Der Verlauf des Graphen folgt dem des magnetischen Spinmoments. Aus den XMCD-Messungen wurde eine Differenz von $\Delta m = 0.13 \mu_B$ pro Atom zwischen Fe_3Si auf $\text{MgO}(100)$ und auf $\text{GaAs}(100)$ beobachtet. Abb. 4.6, links lässt nun darauf schließen, dass eine Verunreinigung von 3.3 % Ga in Fe_3Si ausreicht, um eine Änderung des gemittelten Spinmoments von $\Delta m_{\text{Ga}} = 0.12 \mu_B$ pro Fe-Atom zu bewirken. Für As ist die Abnahme des magnetischen Spinmoments größer und beträgt $\Delta m_{\text{As}} = 0.15 \mu_B$ pro Fe-Atom. Gleichzei-

tig beeinflusst die Interdiffusion von beispielsweise Ga-Atomen die Spinpolarisation. Unter Annahme einer Konzentration von 3.3 % Ga nimmt die Spinpolarisation von -42.3 % auf -36.8 % ab. Die, von der Theorie vorhergesagte, geringe Abhängigkeit der Spinpolarisation von der Grenzschicht macht das System $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{GaAs}(100)$ weiterhin zu einem interessanten Kandidaten als Spininjektionssystem.

Induzierte magnetische Si-Momente

Für Fe_3Si wurde ein sehr kleines, induziertes magnetisches Moment von $m_{\text{Si}} \approx -0.07 \mu_B$ in Neutronenstreuexperimenten bestimmt [132]. Die Elementspezifität der XMCD-Technik ermöglicht es, die magnetischen Eigenschaften verschiedener Elemente in einem Gemisch zu untersuchen. Die hohe Intensität der Synchrotronstrahlung erlaubt es zudem, sehr kleine magnetische Beiträge in überschaubarer Zeit zu messen. In diesem Fall haben wir Untersuchungen der induzierten Magnetisierung an den Si $L_{2,3}$ -Kanten sowie der K-Kante am Dipolstrahlrohr PM3 durchgeführt.

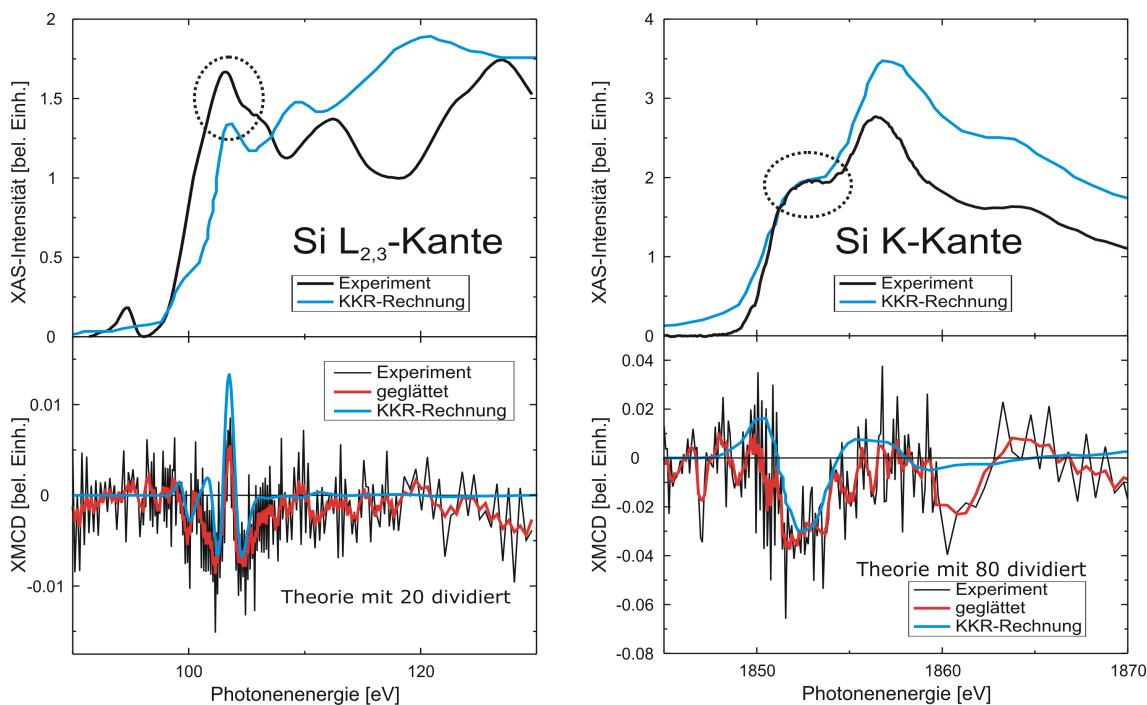


Abbildung 4.7: Experimentelle und durch *ab initio* Rechnungen erhaltene XA- (oben) und XMCD-Spektren (unten) der Si $L_{2,3}$ - (links) und K-Kante (rechts) aus [133].

Abb. 4.7 zeigt die Ergebnisse der Messungen des Si-XAS (oben) und -XMCD (unten) an den $L_{2,3}$ -Kanten (links) und der K-Kante (rechts). Die Spektren der Si K-Kante zeigen im Wesentlichen einen ähnlichen Verlauf, wie er auch für Si in Co_2MnSi beobachtet wurde [134]. Die mit Kreisen markierten Strukturen deuten die $L_{2,3}$ -Kanten bzw. die K-Kante in den entsprechenden XA-Spektren an. Aufgrund der geringen

energetischen Separation können die $L_{2,3}$ -Kanten von Si nicht getrennt aufgelöst werden. Es werden jeweils die experimentellen Daten (schwarze Kurve) und die dazugehörigen KKR-Rechnungen (blaue Kurve) gezeigt. Für die Si $L_{2,3}$ -Kanten ist die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie nur insofern gut, als dass die breiten Oszillationen bei $E = 110$ eV und $E = 120$ eV in den Rechnungen reproduziert werden können. Das Hauptproblem des Vergleichs der $L_{2,3}$ -Kanten liegt darin, dass die niederenergetische Röntgenstrahlung ($E \approx 100$ eV) eine sehr geringe Eindringtiefe in die Probe hat. Dadurch ist das Signal des Si durch einen Untergrund der Au-Deckschicht überlagert. Der kleine Peak bei $E = 95$ eV kann beispielsweise darauf zurückgeführt werden. Das XMCD-Signal wird in Abb. 4.7 links unten gezeigt. Da die experimentellen Daten (schwarze Kurve) sehr verrauscht sind, wurde eine geglättete Kurve (5-Punkt-Mittelung) geplottet. Für einen einfacheren Vergleich wurde das Ergebnis der KKR-Rechnungen (blaue Kurve) durch 20 dividiert. Es wird deutlich, dass der Verlauf der XMCD-Signale aus Theorie und Experiment sehr gut übereinstimmen. Für das XA-Spektrum der Si K-Kante (rechte Spalte) erhält man eine bessere Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Beide XA-Spektren (Abb. 4.7, rechts oben) zeigen eine deutliche Schulter bei 1853 eV, die nach [135] als eigentliche K-Kante identifiziert werden kann. Es folgen ein Peak bei 1857 eV und eine hochenergetische Schulter bei 1865 eV. Der Peak bei 1857 eV spiegelt eher den Charakter von SiO_x wider [135]. Aufgrund der guten Reproduzierbarkeit des spektralen Verlaufs durch die KKR-Rechnungen kann man davon ausgehen, dass der teilweise oxidierte Charakter durch die bereits besprochene Hybridisierung von Si $4s$ - mit Fe $3d$ -Zuständen entsteht. Die Verlagerung von Elektronen von Si hin zum Fe entspräche dann der teilweisen Oxidation des Si. Auch beim XMCD-Signal kann der Verlauf der Messung (schwarze Kurve) durch die KKR-Rechnungen (blaue Kurve) reproduziert werden. Für einen einfacheren Vergleich wurde das aus *ab initio* Rechnungen erhaltene XMCD-Signal durch 80 dividiert. Als magnetische Momente erhält man aus der Theorie einen Wert von $m_S = -0.12 \mu_B$ als magnetisches Spinmoment und von $m_l = -0.002 \mu_B$ als magnetisches Bahnmoment. Dies zeigt die hohe Empfindlichkeit der XMCD-Methode, da Untersuchungen an der Si K-Kante nur Informationen über das Bahnmoment enthalten [136]. Für eine detaillierte Diskussion der *ab initio* Rechnungen wird auf [133] verwiesen.

4.4 Zusammenfassung

Die strukturellen und magnetischen Eigenschaften von Fe_3Si auf $\text{MgO}(100)$, $\text{GaAs}(100)$ und auf einer MgO -Tunnelbarriere auf $\text{GaAs}(100)$ wurden mittels CEMS

und XAS/XMCD experimentell und mittels KKR-Rechnungen theoretisch untersucht. Aus CEM-Messungen kann eine Interdiffusion von Ga/As-Atomen aus dem Substrat in den Fe₃Si-Film nachgewiesen werden. Ein Vergleich experimenteller Mößbauer-Daten mit Computersimulationen nach Arita et al. [119] ermöglicht eine Berechnung der Nah- und Fernordnungsparameter sowie der Si-Konzentration in den Fe₃Si-Filmen. Sowohl die theoretisch berechneten XA- und XMCD-Spektren als auch die daraus abgeleiteten magnetischen Momente stimmen gut mit den experimentellen Daten überein. Die KKR-Rechnungen ermöglichen es, die Beiträge der beiden Fe-Untergitter zum XAS/XMCD zu unterscheiden, was im Experiment nicht möglich ist. Eine Annahme von Interdiffusion von Ga/As- und Fe-Atomen in den KKR-Rechnungen kann die Abnahme der magnetischen Momente erklären und zeigt nur eine schwache Abnahme der Spinpolarisation. Durch die hohe Sensitivität der XMCD-Methode und deren Elementspezifität konnte ein kleines induziertes magnetisches Moment sowohl an den Si L_{2,3}-Kanten als auch an der Si K-Kante nachgewiesen werden.

5 Röntgenspektroskopische Untersuchungen an Co₂-basierten Heusler-Systemen

Ersetzt man nun in Fe₃Si die Fe-Atome des X-Untergitters durch Co-Atome, dann erhält man Co₂FeSi. In Abb. 1.1 entspricht das einem Wechsel von einem Gemisch der Form Y₃Z zu X₂YZ. Die Beimischung des Co führt zur Bildung eines Voll-Heusler-Gemischs, das eine theoretische Spinpolarisation an der Fermi-Energie von 100 % hat [14, 15, 16]. Eine Variation der Konstituenten des Y- oder Z-Untergitters ist mit einer Zu- bzw. Abnahme der Magnetisierung entsprechend des Slater-Pauling-Verhaltens verbunden. Im Folgenden werden zunächst stöchiometrische Co₂-basierte Heusler-Gemische mit Y = Mn, Fe und Z = Al, Si betrachtet. Diese Gemische haben weiterhin eine hohe Curie-Temperatur von $T_C = 700 - 1000$ K und auch die Halbmetallizität wurde für Co₂MnSi [29, 36], Co₂MnAl [29, 126] und Co₂FeAl [137, 138] theoretisch vorhergesagt. D.h., all diese Gemische sind interessante Materialien für Elektroden in TMR-Elementen. Bisher wurden bei Zimmertemperatur TMR-Effekte von bis zu 380 % bei Co₂FeAl- [139] und von 220 % bei Co₂MnSi-basierten [10] Tunnelmagnetkontakten MTJ (engl.: magnetic tunnel junction) berichtet. In [140] konnte durch einen Vergleich des Magnetwiderstands von Co₂MnSi- und Co₂FeSi-basierten MTJs mit Bandstrukturrechnungen eine Verbindung zwischen der elektronischen Bandstruktur und dem TMR-Effekt gezeigt werden.

Das folgende Kapitel befasst sich zuerst mit stöchiometrischen Co₂-basierten Gemischen, die strukturell und magnetisch charakterisiert werden. Ergänzend werden die Auswirkungen des Austauschs der Konstituenten auf die elektronische Struktur und die elementspezifischen, magnetischen Momente mittels XA- und XMCD-Spektroskopie untersucht. Darauf folgt eine Untersuchung der Auswirkungen einer MgO-Tunnelbarriere auf die elementspezifischen, magnetischen Momente von Co und Mn an einer Co₂MnSi/MgO-Grenzschicht. Das letzte Unterkapitel befasst sich

mit den Eigenschaften nicht-stöchiometrischer Co_2FeSi -Gemische mit variierendem Fe- und Si-Gehalt.

5.1 Strukturelle und magnetische Charakterisierung

Zur Bestimmung der strukturellen und magnetischen Volumeneigenschaften der verschiedenen Co_2 -basierten Heusler-Gemische (Präparation: D. Ebke, Universität Bielefeld) wurden die Röntgendiffraktometrie XRD und die SQUID-Magnetometrie (engl.: superconducting quantum interference device) verwendet. Die nominelle Film-dicke aus der Präparation wurde mittels Röntgenkleinwinkelbeugung XRR (engl.: X-ray reflectometry) überprüft.

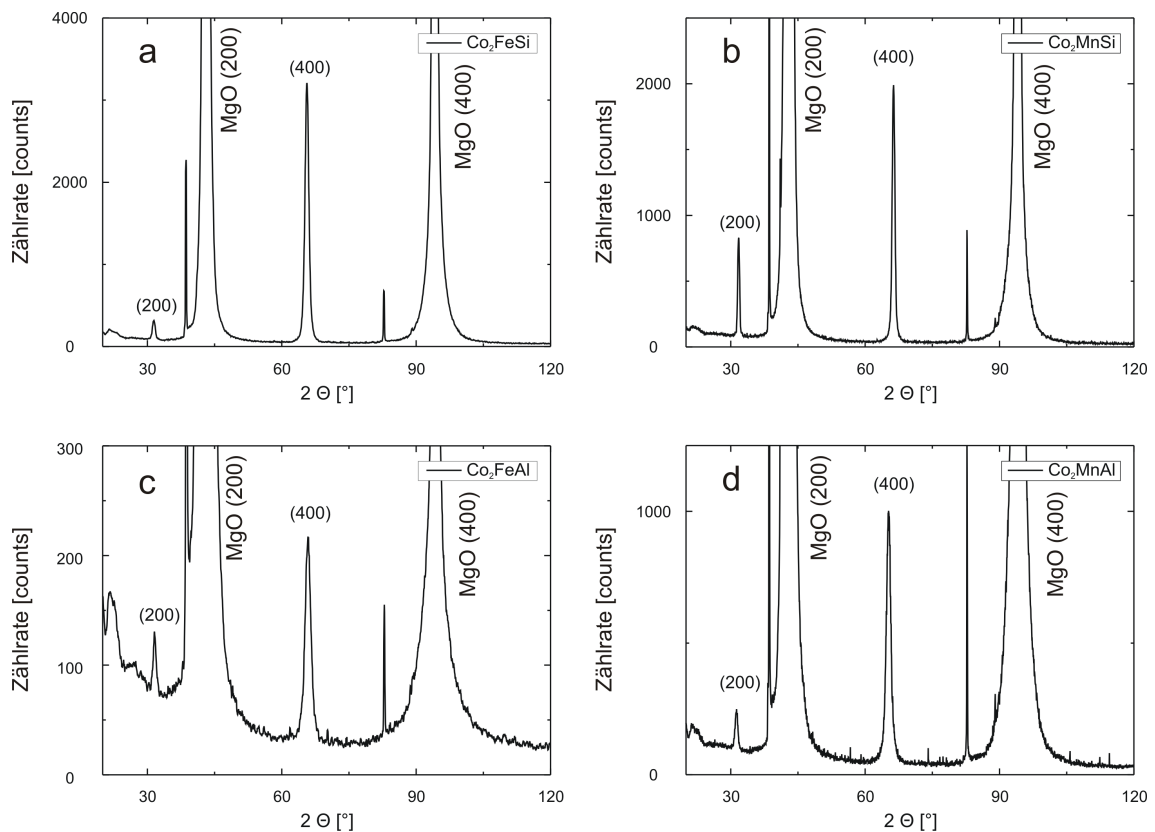


Abbildung 5.1: Vergleich der Röntgendiffraktogramme verschiedener Co_2 -basierter Heusler-Gemische. Zu sehen sind die Spektren für Co_2FeSi (oben links, **a**), Co_2MnSi (oben rechts, **b**), Co_2FeAl (unten links, **c**) und Co_2MnAl (unten rechts, **d**).

Die Ergebnisse der XRD-Untersuchungen werden in Abb. 5.1 gezeigt. In den Graphen ist die Zählrate über dem Winkel 2θ aufgetragen. Alle untersuchten Gemische weisen einen (400) Fundamentalreflex und einen (200) B2-Überstrukturefflex auf,

was eine B2-Ordnung der Filme nahelegt. Beide Reflexe wurden gekoppelt mit dem Programm P von U. von Hörsten [27] mit einem Gauß-Profil angepasst.

Aus dem Winkel des Maximums des Gauß-Profiles wurde die Gitterkonstante bestimmt und aus der Linienbreite die gemittelte Korngröße bestimmt. Eine Zusammenfassung der erhaltenen Werte ist in Tab. 5.1 gegeben. Die aus den XRD-Spektren bestimmten Gitterkonstanten der verschiedenen Heusler-Gemische stimmen gut mit den Literaturwerten aus Tab. 8.2 überein. Die mittlere Korngröße liegt für Co_2FeSi , Co_2FeAl und Co_2MnAl im Bereich von 130 \AA , während sie für Co_2MnSi größer ist und einen Wert von 180 \AA aufweist. Das bedeutet, dass der Co_2MnSi -Film die größte kristalline Ordnung aufweist. Die anderen Gemische haben eine ähnliche, aber geringere Ordnung.

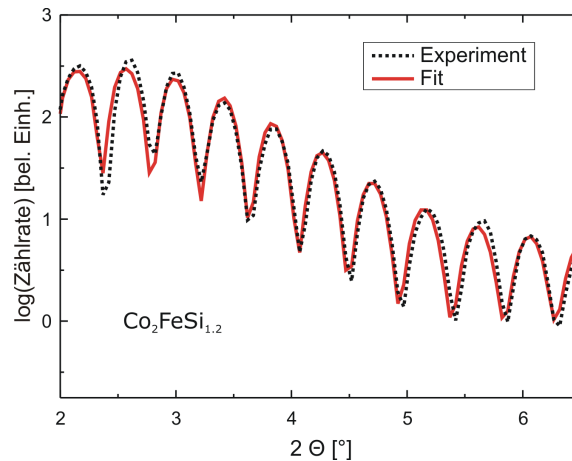


Abbildung 5.2: Beispiel eines XRR-Spektrums von Si-reichem Co_2FeSi mit dazugehörigem Fit.

Die nominelle Schichtdicke von 20 nm der verschiedenen Heusler-Gemische wurde zur Auswertung der SQUID-Daten mittels Röntgenkleinwinkelbeugung XRR überprüft. Die Anpassung der experimentellen Daten basiert auf den Fresnelschen Gleichungen [141] und wurde mit dem Programm Pi vorgenommen [121]. Abb. 5.2 zeigt die Oszillationen der logarithmischen Röntgenintensität als Funktion des Winkels (schwarz gestrichelte Kurve) zusammen mit dem dazugehörigen Fit (rote Kurve) am Beispiel einer Si-reichen Co_2FeSi -Probe. Die Periodizität dieser Oszillationen ist proportional zur Schichtdicke des untersuchten Films und die Amplitude gibt Informationen über die Rauigkeit des Films. In der Regel wurde die nominelle Schichtdicke $\pm 1 \text{ nm}$ getroffen, was einer Abweichung von ca. 5% entspricht (Tab. 5.1). Eine Ausnahme ist der Co_2MnAl -Film, dessen Filmdicke mit 18 nm um 10% abweicht. Um den Fehler bei der Bestimmung der Sättigungsmagnetisierung aus den SQUID-

Daten zu minimieren, wurden zur Berechnung des untersuchten Filmvolumens die Filmdicken der XRR-Untersuchungen verwendet.

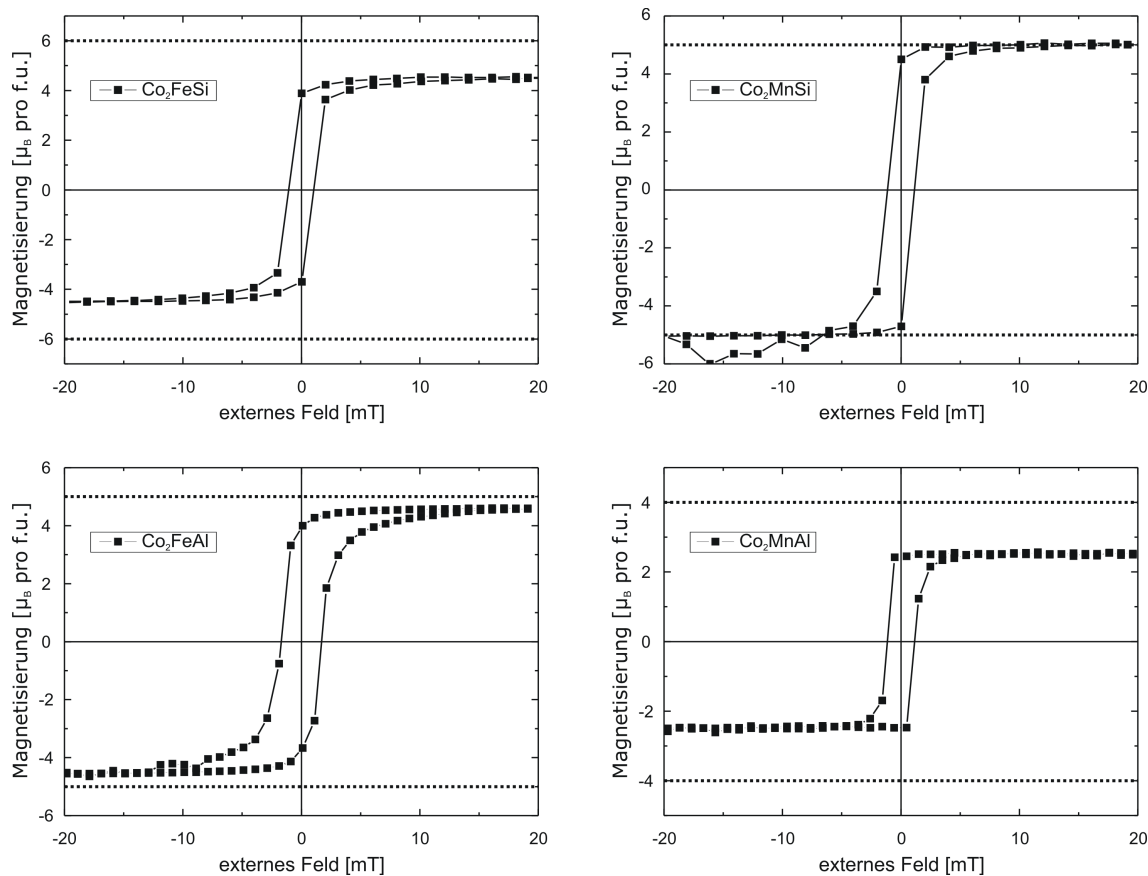


Abbildung 5.3: Bestimmung der Sättigungsmagnetisierung der verschiedenen Co_2 -basierten Gemische bei Zimmertemperatur mittels SQUID-Magnetometrie. Die erwarteten Literaturwerte sind als gestrichelte Linien eingezeichnet.

Abb 5.3 zeigt die Hysteresekurven der verschiedenen Co_2 -basierten Gemische. Die SQUID-Messungen wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt und das Magnetfeld wurde entlang der Filmebene ($B \parallel \text{MgO}(100)$) angelegt. Aufgetragen ist die Magnetisierung in μ_B pro Formeleinheit f.u. (engl.: formular unit) gegen das externe Magnetfeld in mT. Alle Gemische weisen eine nahezu rechteckige Hysteresekurve mit kleinem Koerzitivfeld H_C von ungefähr 1 mT auf. Die gestrichelten schwarzen Linien dienen der Orientierung und zeigen die aus der Literatur erwartete Sättigungsmagnetisierung an. Für die bestimmten Magnetisierungen wird ein Fehler von 10 % angenommen, der durch die Bestimmung des gemessenen Probenvolumens begründet ist. Es fällt auf, dass lediglich Co_2MnSi (oben rechts) mit $M_S \approx 5 \mu_B$ pro f.u. den erwarteten Literaturwert gut wiedergibt. Co_2FeAl (unten links) weicht mit $M_S \approx 4.6 \mu_B$ pro f.u. um ca. 10 % nach unten ab, während die Abweichungen für Co_2FeSi (oben

links) und Co_2MnAl (unten rechts) 25 % und 37 % betragen. Eine mögliche Erklärung für die große Abweichung der Sättigungsmagnetisierung von Co_2MnAl kann in der nicht perfekt getroffenen Stöchiometrie liegen. Nach Tab. 3.1 ist der Al-Gehalt 20 % zu gering. Dadurch können Mn-Atome Leerstellen des Al-Untergitters besetzen und sind dann nächste Nachbarn von Mn-Atomen im Mn-Untergitter, was mit einer antiferromagnetischen Kopplung dieser beiden Mn-Atome verbunden ist.

Die abschließende Tabelle 5.1 zeigt eine Übersicht über die verschiedenen Eigenschaften, die zur Charakterisierung untersucht wurden:

Heusler-Gemisch	a in [Å]	L in [Å]	d in nm	M_S in $\mu_B/\text{f.u.}$	M_S/M_{theo} in %	H_C in mT
Co_2FeSi	5.673 ± 0.001	130 ± 0.1	20.98 ± 2.10	4.5 ± 0.45	75 ± 7.5	1 ± 0.2
Co_2MnSi	5.626 ± 0.001	180.4 ± 0.2	19.23 ± 1.92	4.98 ± 0.5	100 ± 10	1.1 ± 0.2
Co_2FeAl	5.692 ± 0.001	125.1 ± 0.1	20.87 ± 2.09	4.6 ± 0.46	92 ± 9.2	1.7 ± 0.15
Co_2MnAl	5.721 ± 0.001	136.9 ± 0.1	18.04 ± 1.80	2.52 ± 0.25	63 ± 6.25	1.2 ± 0.1

Tabelle 5.1: Ergebnisse der strukturellen und magnetischen Charakterisierung der Co_2 -basierten Heusler-Gemische. Angegeben sind die Gitterkonstante a , die Korngröße L , die Filmdicke d , die Sättigungsmagnetisierung bei RT M_S und die Koerzitivität H_C . Der Fehlerbalken der Magnetisierung ist zu 10 % angenommen, der Fehler der Korngröße ergibt sich aus der Genauigkeit der angepassten Fitfunktion und die Filmdicke wird mit einem Fehler von 10 % bestimmt [142].

5.2 Einfluss des Y- und Z-Atoms auf elektronische Struktur und magnetische Eigenschaften der 3d-Übergangsmetalle

Zur Charakterisierung der Ordnung in Co_2 -basierten Heusler-Gemischen kann zusätzlich zur Röntgendiffraktometrie auch die Röntgenabsorptionsspektroskopie verwendet werden. Liegt eine hohe kristalline Ordnung im Film vor, so kann man an der Co L_3 -Kante eine deutliche Satellitenstruktur erkennen [143]. Ergänzend kann

man mit der XMCD-Spektroskopie über eine Summenregelanalyse [60, 61] die magnetischen Momente der enthaltenen $3d$ -Übergangsmetalle Co, Fe und Mn spin- und bahnaufgelöst bestimmen. Im folgenden Unterkapitel werden die XA- und XMCD-Spektren der Co, Fe und Mn $L_{2,3}$ -Kanten der Heusler-Gemische Co_2FeSi , Co_2MnSi , Co_2FeAl und Co_2MnAl diskutiert.

Winkelabhängige Untersuchungen

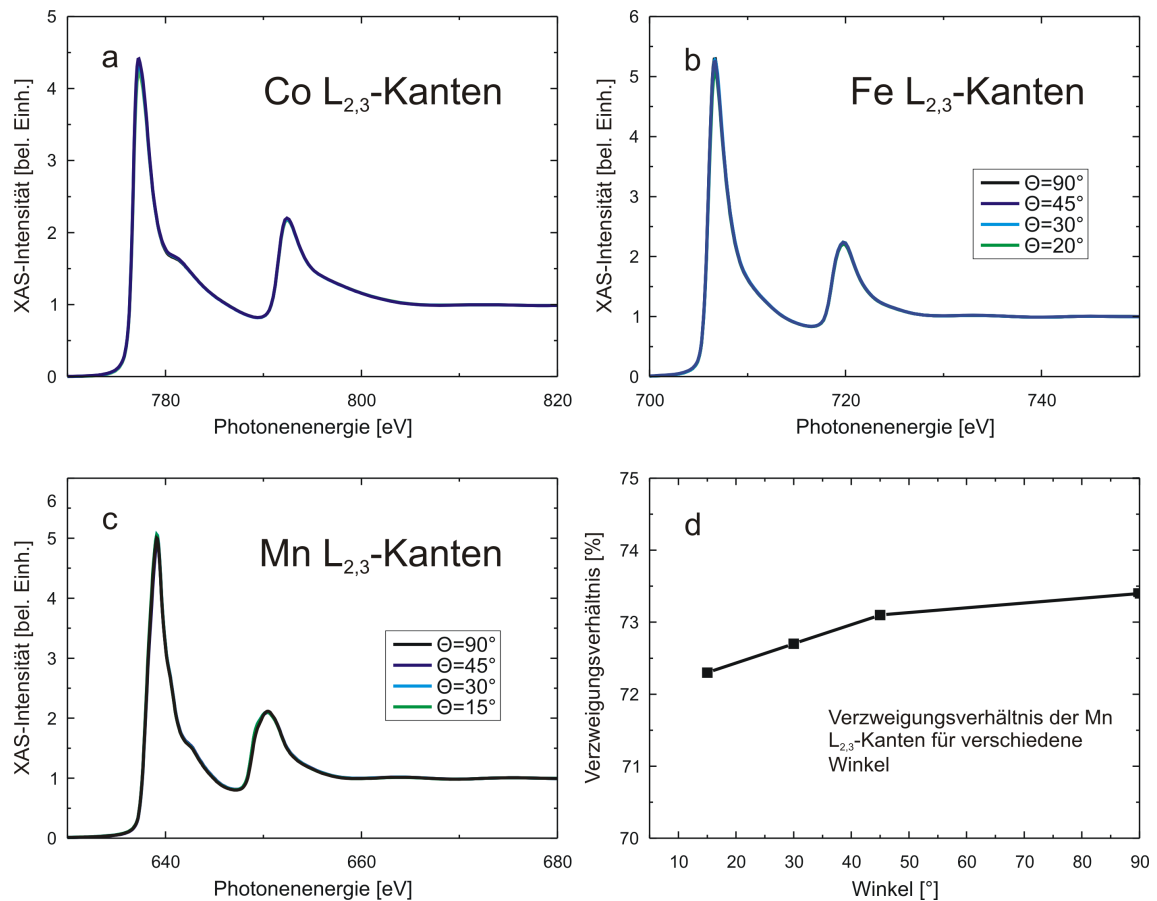


Abbildung 5.4: a und b zeigen Winkelabhängige XAS-Messungen an den Co (links) und Fe $L_{2,3}$ -Kanten (rechts) von Co_2FeSi . c enthält winkelabhängige XAS-Messungen der Mn $L_{2,3}$ -Kanten von Co_2MnSi und d zeigt das dazugehörige Verzweigungsverhältnis als Funktion des Winkels an.

Für eine Überprüfung der Stärke der Sättigungseffekte der Co_2 -basierten Heusler-Gemische wurden winkelabhängige XAS-Messungen durchgeführt und die entsprechenden Signale miteinander verglichen. Am Beispiel der Co und Fe $L_{2,3}$ -Kanten wird in Abb. 5.4 a und b gezeigt, dass sich die XA-Spektren von normaler Inzidenz bis hin zu einem streifenden Lichteinfall von 20° zwischen einfallender Röntgenstrahlung und Probenoberfläche nicht signifikant voneinander unterscheiden. Würden Sätti-

gungseffekte vorliegen, würde man insbesondere an der L_3 -Kante eine Abnahme der Absorptionsintensität beobachten. Sättigungseffekte sind im Fall der Co_2 -basierten Gemische demnach vernachlässigbar. Zusätzlich wurden auch winkelabhängige Messungen an den Mn $L_{2,3}$ -Kanten in einem Winkelbereich von $15 - 90^\circ$ durchgeführt (Abb. 5.4, **c**). Auch diese Messungen zeigen, dass Sättigungseffekte vernachlässigbar klein sind. Zudem beobachtet man für die Feinstrukturen an der L_3 -Kante des Mn keine Winkelabhängigkeit. Würde es sich bei diesen Feinstrukturen um Multiplettstrukturen, die durch eine Oxidation der Mn-Atome an der Grenzschicht zur MgO-Deckschicht entstanden sein könnte, würde man insofern eine winkelabhängige Änderung erwarten, als dass die Feinstrukturen bei streifenderem Lichteinfall deutlicher werden müssten. Ein weiteres Indiz, dass das Mn an der MgO-Grenzschicht nicht oxidiert ist, ist das sogenannte Verzweigungsverhältnis $BR = I_{L_3}/(I_{L_3} + I_{L_2})$ (engl.: branching ratio). Hierbei bezeichnen I_{L_3} und I_{L_2} die spektralen Flächen der L_3 - bzw. L_2 -Kante nach Abzug der Stufenfunktion (Abb. 2.7, **b**). Den Arbeiten von Telling et al. folgend würde eine Oxidation von Mn-Atomen an der Grenzschicht zu einem starken Anstieg der BR führen [144]. Da dies nicht der Fall ist (siehe Abb. 5.4, **d**), wird hier davon ausgegangen, dass die Proben im Rahmen der Messgenauigkeit oxidfrei sind und die Feinstrukturen der Mn L_3 -Kante ein Effekt der Hybridisierung mit Si und Co sind und auf einen hohen Ordnungsgrad des Films zurückgeführt werden können.

Vergleich der elektronischen Strukturen und XMCD-Signale

Co $L_{2,3}$ -Kanten

Abb. 5.5 zeigt die XA- (linke Spalte) und XMCD-Spektren (rechte Spalte) der Co (oben), Fe (Mitte) und Mn (unten) $L_{2,3}$ -Kanten nach Untergrundkorrektur und 0/1-Normierung. Die Graphen zeigen jeweils den Vergleich der Spektren eines Elements, beispielsweise Co, in den verschiedenen Heusler-Gemischen. Für einen leichteren Vergleich wurden die Energieachsen der Spektren auf den niederenergetischen Wendepunkt der L_3 -Kante normiert. Betrachtet man zunächst die XA-Spektren der Co $L_{2,3}$ -Kanten (Abb. 5.5, oben links), dann fällt auf, dass alle Heusler-Gemische die charakteristische Satellitenstruktur bei ca. 782 eV an der hochenergetischen Flanke der Co L_3 -Kante aufweisen, was auf eine gute kristalline Ordnung hinweist [143]. Die Satellitenstruktur wurde zur Verdeutlichung im Inset eingekreist. Das Inset zeigt eine Vergrößerung der L_3 -Kante der vier Spektren. Ein Vergleich der Spektren ermöglicht eine Aufteilung in zwei Paare. Handelt es sich bei dem Gemisch um Co_2FeZ (rote und blaue Kurve), dann ist die Intensität am L_3 -Maximum ca. 20 % größer als wenn es sich um Co_2MnZ (schwarze und grüne Kurve) handelt. Dies legt nahe, dass in diesem Energiebereich die Hybridisierung von Co- mit Fe/Mn-Zuständen

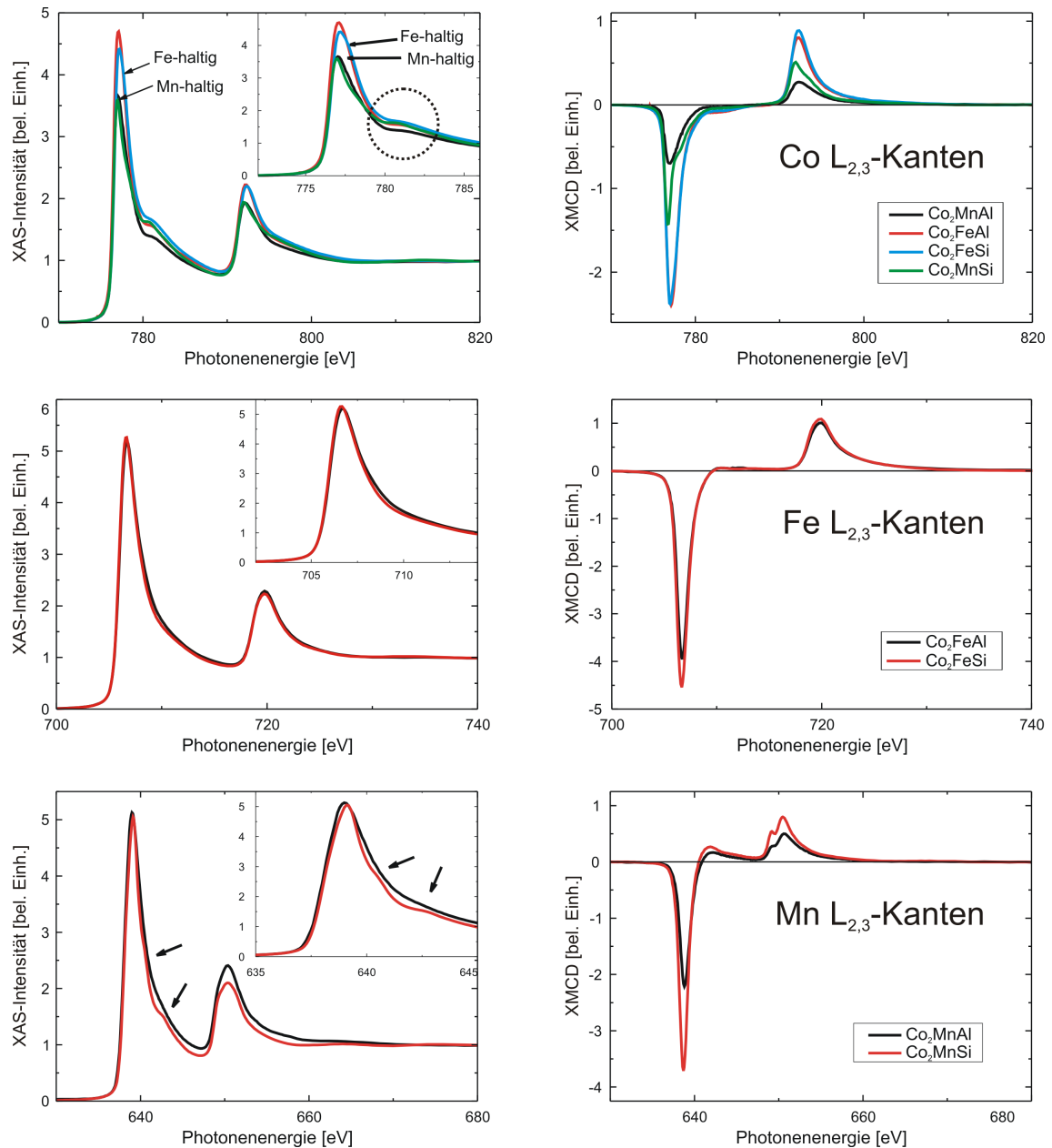


Abbildung 5.5: Vergleich der XA- (links) und XMCD-Spektren (rechts), gemessen an den $L_{2,3}$ -Kanten der $3d$ -Übergangsmetalle der hier untersuchten Co_2 -basierten Gemische. Die Insetts der XA-Spektren zeigen Vergrößerungen der L_3 -Kante von Co (oben), Fe (Mitte) und Mn (unten) zur Verdeutlichung der Änderung in der elektronischen Struktur der verschiedenen Gemische.

vorrangig auftritt. Die Satellitenstruktur an der Co L_3 -Kante ist mit Ausnahme von Co_2MnAl (schwarze Kurve), bei dem das Absorptionssignal bei der Energie 782 eV leicht verringert ist, sehr ähnlich ausgebildet (siehe Inset). Die schwächer ausgebildete Schulter an der Co L_3 -Kante kann durch Unordnung im Film hervorgerufen sein, wie auch die zu geringe Sättigungsmagnetisierung aus der SQUID-Messung nahelegt. Am deutlichsten ist sie bei Co_2MnSi (grüne Kurve) zu sehen. Neben den XRD-Messungen, die für dieses Gemisch die größte Korngröße ergeben haben, ist dies ein zweiter Hinweis darauf, dass der Co_2MnSi -Film die beste kristalline Ordnung aufweist. Die XMCD-Signale an den Co $L_{2,3}$ -Kanten (rechts oben) sehen für Co_2FeSi (blaue Kurve) und Co_2FeAl (rote Kurve) nahezu gleich aus. In Co_2MnSi ist das XMCD-Signal an der L_3 -Kante um 40 % relativ zu Co_2FeSi reduziert und bei Co_2MnAl nimmt diese Reduktion auf 70 % zu. Dies folgt dem Trend der kleiner werdenden magnetischen Momente der Co-Atome in diesen Gemischen. Betrachtet man die spektrale Form der XMCD-Signale des Co in den verschiedenen Gemischen, dann fällt auf, dass sich das XMCD-Signal von Co in Co_2MnSi von den Übrigen unterscheidet. Man beobachtet hier Schultern an den hochenergetischen Flanken des XMCD-Signals der L_3 - und L_2 -Kante (Abb. 5.6). Diese Feinstrukturen wurden auch in [145, 146] beobachtet und können nach [147] auf Coulomb- und elektrostatische Wechselwirkungen der $2p - 3d$ - und $3d - 3d$ -Elektronen zurückgeführt werden und geben den lokalisierten Charakter des Co-Moments wieder. Die übrigen XMCD-Signale haben eine eher breite Linienform, wie man sie beispielsweise bei reinen $3d$ -Übergangsmetallen beobachtet (siehe Abb. 5.6, rechts).

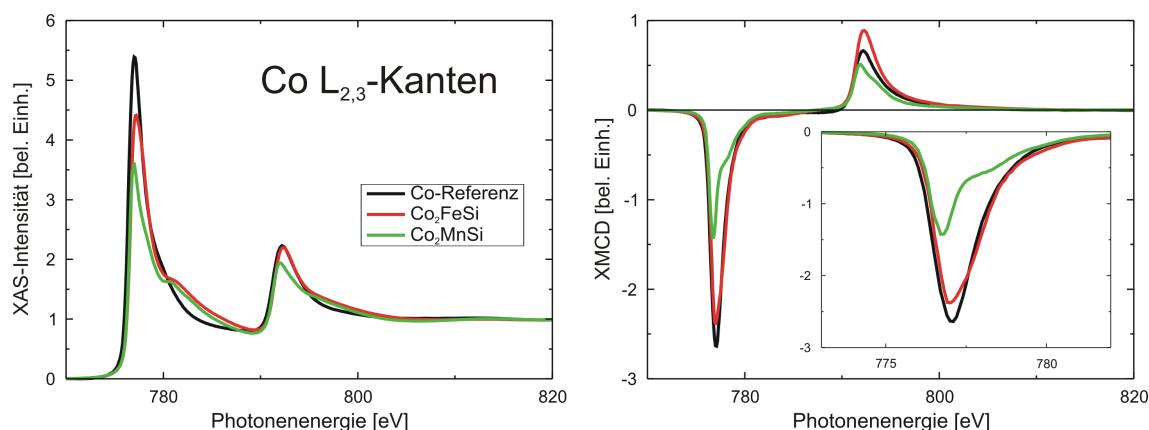


Abbildung 5.6: Vergleich der XA- (links) und XMCD-Spektren (rechts) von Co als reines Metall (schwarze Kurve) und in den Heusler-Gemischen Co_2MnSi (grüne Kurve) und Co_2FeSi (rote Kurve). Das Inset im XMCD-Graphen zeigt eine Vergrößerung des XMCD-Signals der L_3 -Kante.

Fe $L_{2,3}$ -Kanten

Ein Vergleich der XA-Spektren der Fe- $L_{2,3}$ -Kanten von Fe in Co_2FeSi (Abb. 5.5, rote Kurve) und Co_2FeAl (Abb. 5.5, schwarze Kurve) zeigt kaum Unterschiede. Die Amplitude des Absorptionssignals ist bei beiden Kanten gleich groß. Erst wenn man die L_3 -Kante genauer betrachtet (Inset), erkennt man, dass die Linienbreite für Fe in Co_2FeSi minimal schmaler ist. Die XMCD-Signale weisen eine sehr ähnliche spektrale Form auf. Im Fall von Co_2FeAl ist das XMCD-Signal der L_3 -Kante um 13 % relativ zu Co_2FeSi reduziert. Beide Signale haben von der Linienform der Absorptionskanten eher einen metallischen Charakter, wie der Vergleich mit einer Fe-Referenz in Abb. 5.7 zeigt.

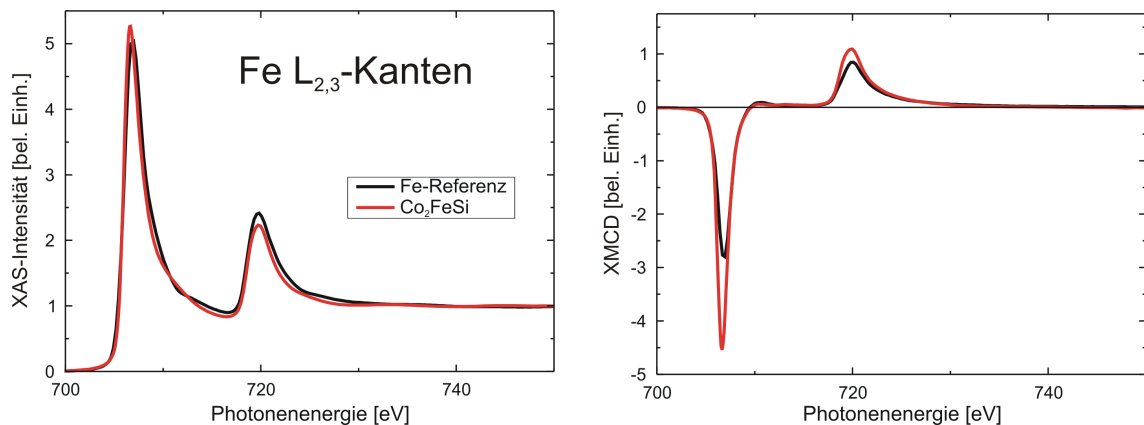


Abbildung 5.7: Vergleich der XA- (links) und XMCD-Spektren (rechts) von Fe als reinem Metall (schwarze Kurve) und in Co_2FeSi (rote Kurve).

Mn $L_{2,3}$ -Kanten

Ein Unterschied der Mn XA-Spektren für Co_2MnSi und Co_2MnAl zeigt sich vor allem in der Existenz der Feinstrukturen an der hochenergetischen Flanke der L_3 -Kante von Mn in Co_2MnSi bei den Energien 641 eV und 643 eV (Abb. 5.5, Inset). Die entsprechenden Stellen wurden im Graphen mit Pfeilen markiert. Gleichzeitig ist das Absorptionssignal der L_2 -Kante um ca. 13 % relativ zu Co_2MnAl reduziert. Das Mn-XMCD ist bei Co_2MnSi doppelt so groß wie bei Co_2MnAl . In beiden Fällen werden ein Überschwinger bei 642 eV und Feinstrukturen im XMCD-Signal der L_2 -Kante bei 649.3 eV und 650.6 eV beobachtet.

Eine detaillierte Diskussion des Ursprungs der Feinstrukturen in den verschiedenen Absorptionsspektren kann nur mit Hilfe von DFT-Rechnungen gemacht werden. Aus der Theorie bestimmte Zustandsdichten der verschiedenen Elemente der Gemische sowie eine Berechnung der XA- und XMCD-Spektren mittels des SPR-KKR-Programms [53, 148, 149] können es ermöglichen, die Hybridisierung von Zuständen

in den verschiedenen Gemischen zu entschlüsseln. Eine solche Diskussion wird am Ende des Kapitels exemplarisch für die Gemische Co_2MnSi und Co_2FeSi geführt.

Ergebnisse der Summenregelanalyse

Die XMCD-Daten wurden mittels einer Summenregelanalyse ausgewertet [60, 61] und die magnetischen Spin- und Bahnmomente für Co, Fe und Mn bestimmt. Die Bestimmung des Spinmoments durch eine Summenregelanalyse ist für leichte $3d$ -Übergangsmetalle, zu denen auch Mn gehört, nicht so ohne weiteres möglich, da die geringe Spin-Bahn-Aufspaltung der $2p_{3/2}$ - und $2p_{1/2}$ -Grundzustände zu einer jj -Mischung der Zustände führt [150]. Die Folge ist, dass die spektralen Anteile der L_3 - und der L_2 -Kante nicht exakt von einander getrennt werden können und somit die Bestimmung der Integralwerte für die Summenregelanalyse fehlerhaft ist. Für Mn kann man diese jj -Mischung der Zustände umgehen, indem man das Spinmoment mit dem sogenannten Spinkorrekturfaktor SCM (engl.: spin correction factor) von 1.5 multipliziert, um das echte Spinmoment zu erhalten [151]. Es gibt auch Ansätze von Goering [152] zur Bestimmung des Korrekturfaktors aus dem Verzweigungsverhältnis von L_3 - zu L_2 -Kante. Ergebnis der Rechnungen in dieser Veröffentlichung ist ein Korrekturfaktor, der das Doppelte des Verzweigungsverhältnisses ist, was bei unserer Probe einen Wert von 1.45 ergibt und in guter Übereinstimmung mit dem üblichen Korrekturfaktor von Dürr et al. ist [151], der hier verwendet wird. Für die Berechnung der magnetischen Momente wurden die unbesetzten d -Zustände aus SPR-KKR-Rechnungen [85, 153] verwendet. Die erhaltenen magnetischen Momente sind in Tab. 5.2 aufgelistet. Insgesamt kann zunächst gesagt werden, dass die hier bestimmten magnetischen Momente gut mit den Werten aus der Literatur übereinstimmen (siehe Tab. 8.1 in Kap. 8).

Co_2FeSi Für Co_2FeSi erhält man ein magnetisches Moment von $m_{ges} \approx 1.5 \mu_B$ pro Co- und von ca. $m_{ges} \approx 3 \mu_B$ pro Fe-Atom, was den bekannten Werten aus [16] gut entspricht. Vernachlässigt man magnetische Beiträge des Si, kommt man auf ein Gesamtmoment von $m_{f.u.} = 6.03 \mu_B$ pro f.u., was einiges größer ist als der Wert der Sättigungsmagnetisierung aus den SQUID-Messungen $M_S = 4.5 \mu_B$ pro f.u.. Ein Grund hierfür könnte sein, dass der Film nicht über die komplette Schichtdicke gleichmäßig geordnet ist. Dies könnte bewirken, dass man mit der oberflächensensitiven XMCD-Methode andere magnetische Momente erhält als bei der volumensensitiven SQUID-Messung. Ein Vergleich dieser experimentellen XA- und XMCD-Spektren sowie der elementspezifischen, magnetischen Momente mit Ergebnissen aus *ab initio* Rechnungen wird in [154] gezeigt.

Co_2MnSi Im Fall von Co_2MnSi wurde ein magnetisches Moment von $m_{ges} \approx 1 \mu_B$ pro Co- und von $m_{ges} = 2.9 \mu_B$ pro Mn-Atom bestimmt. Auch diese Werte sind im Einklang mit zuvor berichteten und zudem ein Indiz dafür, dass der Korrekturfaktor für die Spin-Summenregel bei Mn richtig ist. Das Gesamtmoment summiert sich zu $m_{f.u.} = 4.97 \mu_B$ pro f.u. und entspricht dem erwarteten Wert von $5 \mu_B$. Ein Vergleich mit der Volumenmagnetisierung ($M_S = 4.98 \mu_B$) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung.

Co_2MnAl Die elementspezifischen magnetischen Momente von Co_2MnAl sind kleiner als erwartet und betragen $m_{ges} = 0.8 \mu_B$ pro Co- und $m_{ges} = 2 \mu_B$ pro Mn-Atom. Daraus ergibt sich ein Gesamtmoment von $m_{f.u.} = 3.6 \mu_B$ pro f.u., was einer Abweichung von 10 % vom Literaturwert ($4 \mu_B$) entspricht. Aus den Untersuchungen der Stöchiometrie der einzelnen Proben kam heraus, dass dieses Gemisch ein Al-Defizit hat. Dadurch können Mn-Atome auch Leerstellen des Al-Untergitters besetzen. Die Folge sind Mn-Atome in direkter Nachbarschaft zueinander, wodurch sich eine antiferromagnetische Kopplung einstellen kann, die das Gesamtmoment senkt. Das magnetische Moment des Co entspricht im Rahmen des Fehlerbalkens dem Literaturwert aus Tab. 8.1. Das magnetische Moment von Mn hingegen ist um $0.6 \mu_B$ reduziert. Eine Besetzung von Al-Vakanzen durch Mn-Atome würde sich deutlich auf die Größe des XMCD-Signals von Mn auswirken, da die antiferromagnetischen Beiträge das XMCD direkt reduzieren. Die magnetischen Momente des Co würden nur indirekt beeinflusst werden, da diese relativ weit von den Mn-Atomen entfernt sind. Auch hier ist eine große Differenz zwischen SQUID- und XMCD-Messung vorhanden.

Co_2FeAl Hier wurden magnetische Momente von $m_{ges} = 1.24 \mu_B$ pro Co- und $m_{ges} = 2.5 \mu_B$ pro Fe-Atom gemessen. Das Gesamtmoment daraus beträgt $m_{f.u.} = 5 \mu_B$ und ist wie Co_2MnSi und Co_2FeSi eine Bestätigung für das Slater-Pauling-Verhalten dieser Gemische. Der Unterschied zwischen XMCD und SQUID beträgt hier ca. 10 % und liegt somit im Fehlerbalken der Messgenauigkeit.

Allgemein ist als Fehlerquelle die Anzahl unbesetzter d -Zustände zu erwähnen, da diese für perfekt geordnete Heusler-Gemische mit perfekter Stöchiometrie berechnet wurden, was im Experiment sehr schwierig zu erreichen ist. Der Trend der Summenregelanalyse bestätigt das Slater-Pauling-Verhalten der hier untersuchten Gemische gut.

Heusler-Gemisch	Element	n_h	m_S	m_l	m_{ges}	$m_{f.u.}$
			in μ_B	in μ_B	in μ_B	in μ_B
Co ₂ MnSi	Co	2.24 [85]	0.96	0.08	1.04	
			± 0.14	± 0.01	± 0.14	4.97
Co ₂ MnSi	Mn	4.52 [85]	2.79	0.1	2.89	± 0.44
			± 0.42	± 0.01	± 0.42	
Co ₂ MnAl	Co	2.615 [153]	0.74	0.05	0.79	
			± 0.11	± 0.01	± 0.11	3.56
Co ₂ MnAl	Mn	4.999 [153]	1.92	0.06	1.98	± 0.31
			± 0.29	± 0.01	± 0.29	
Co ₂ FeSi	Co	2.28 [85]	1.38	0.14	1.52	
			± 0.21	± 0.01	± 0.21	6.02
Co ₂ FeSi	Fe	3.48 [85]	2.74	0.24	2.98	± 0.46
			± 0.41	± 0.02	± 0.41	
Co ₂ FeAl	Co	1.93 [85]	1.1	0.14	1.24	
			± 0.17	± 0.01	± 0.17	5.00
Co ₂ FeAl	Fe	3.29 [85]	2.38	0.14	2.52	± 0.39
			± 0.36	± 0.01	± 0.36	

Tabelle 5.2: Elementspezifische, spin- m_S und bahnaufgelöste m_l magnetische Momente der Co₂-basierten Heusler-Gemische und die verwendete Anzahl unbesetzter d -Zustände n_h . Zusätzlich angegeben sind das Gesamtmoment m_{ges} und das magnetische Moment pro Formeleinheit $m_{f.u.}$. Alle magnetischen Momente sind in Einheiten von μ_B angegeben.

Untersuchungen der 3p-Elemente Si und Al

Abb. 5.8 zeigt die XA-Spektren der Al (links) und Si (rechts) K-Kante gemessen an den stöchiometrischen Heusler-Gemischen Co₂MnZ (schwarze Kurve) und Co₂FeZ (rote Kurve). Das Al-XAS zeigt in beiden Fällen eine kleine Schulter an der niederenergetischen Flanke der K-Kante bei etwa 1560 eV und eine Doppelpeakstruktur bei 1565 eV. Tauscht man Mn durch Fe aus, werden nur geringfügige Veränderungen in der Intensität der Schulter und der beiden Peaks zueinander beobachtet. Während man bei Co₂MnAl eine schwächere Schulter erkennt und die Doppelpeakstruktur aus zwei gleich hohen Peaks besteht, ist die Schulter bei Co₂FeAl deutlicher ausgeprägt und der niederenergetische Peak (1565 eV) weist eine höhere Intensität auf. Die Unterschiede des Al-XAS können durch eine veränderte Hybridisierung der Al-Zustände mit den umgebenden Atomen hervorgerufen sein. Es kann aber auch nicht ausgeschlossen werden, dass diese kleinen Unterschiede durch die nicht perfekt getroffene Stöchiometrie des Co₂MnAl entstanden sind (Tab. 3.1).

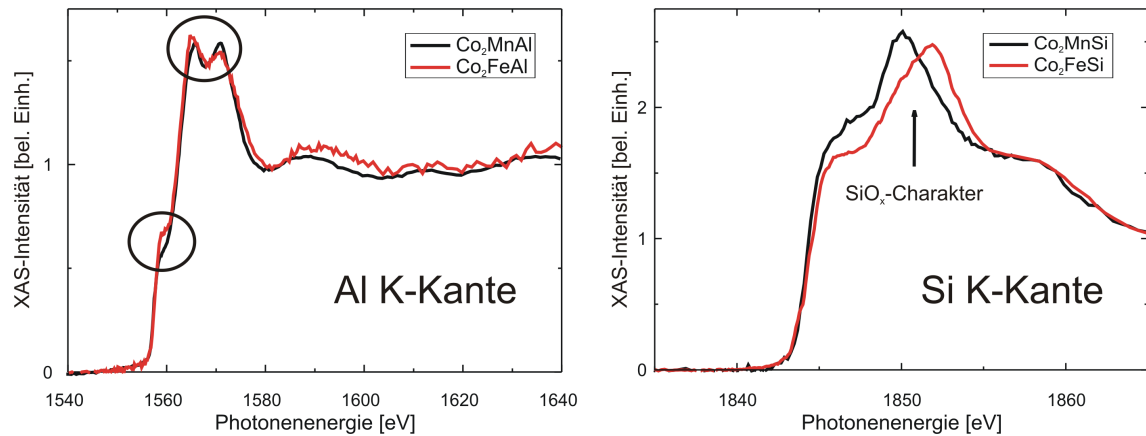


Abbildung 5.8: XA-Spektren der Al (links) und Si (rechts) K-Kante gemessen an Co_2MnZ (schwarze Kurve) und Co_2FeZ (rote Kurve).

An der Si K-Kante beobachtet man deutlichere Änderungen, wenn man Mn durch Fe ersetzt. Im Prinzip ähnelt der spektrale Verlauf der K-Kante von Si in Co_2MnSi dem von Si in Fe_3Si (Abb. 4.7, rechte Seite). Man erkennt eine Schulter bei etwa 1845 eV, einen Peak bei 1850 eV und eine hochenergetische Schulter bei ca. 1858 eV. Wie bei Fe_3Si kann man diesen spektralen Verlauf nach [135] auf einen teilweise oxidierten Zustand der Si-Atome zurückführen, was durch die Hybridisierung der *s*-Zustände des Si mit Fe/Mn *d*-Zuständen entsteht. Bei Co_2FeSi hingegen ist die niederenergetische Schulter etwas schwächer ausgeprägt und der Peak ist relativ zur Schulter in seiner Intensität angestiegen und um etwa 2.5 eV zu höheren Energien hin verschoben. Dies deutet auf einen stärkeren Oxidationsanteil des Si in Co_2FeSi hin. Dafür kann es zwei mögliche Erklärungen geben:

- Es findet eine Segregation statt, bei der Si-Atome vermehrt an der Probenoberfläche auftreten und an der Grenzschicht zur MgO-Deckschicht oxidieren.
- Bei Co_2FeSi ist die Hybridisierung von Zuständen stärker ausgeprägt als bei Co_2MnSi , so dass mehr Elektronen vom Si an Co und Fe abgegeben werden. Dies würde nach [135] eine Vergrößerung der Peakintensität relativ zur Schulter bewirken.

Hybridisierung in Co_2YSi

Im vorhergehenden Kapitel wurden die experimentellen XA- und XMCD-Spektren verschiedener Co_2 -basierter Heusler-Gemische diskutiert. Für Co_2MnSi und Co_2FeSi wurden Unterschiede an der Co L_3 -Kante sowie an der Si K-Kante beobachtet. Diese spektralen Differenzen basieren auf verschiedenen starken elektronischen Beiträgen der verschiedenen Konstituenten in den unterschiedlichen Heusler-Gemischen zur

Hybridisierung. Zur Erläuterung der Ursache der spektralen Form und auch der Unterschiede durch Austausch von Mn mit Fe wird anhand Abb. 5.9 die Hybridisierung der Elektronen in Co_2MnSi und Co_2FeSi diskutiert. Die Zustandsdichten sind Ergebnisse von KKR-Rechnungen, die von H. C. Herper aus der AG Entel, Universität Duisburg-Essen durchgeführt wurden. Dadurch öffnet sich die halbmetallische Bandlücke von Co_2FeSi nicht, da für einen theoretischen Nachweis der Halbmetallizität dieses Gemisches Berechnungen mittels LDA+U notwendig sind [155].

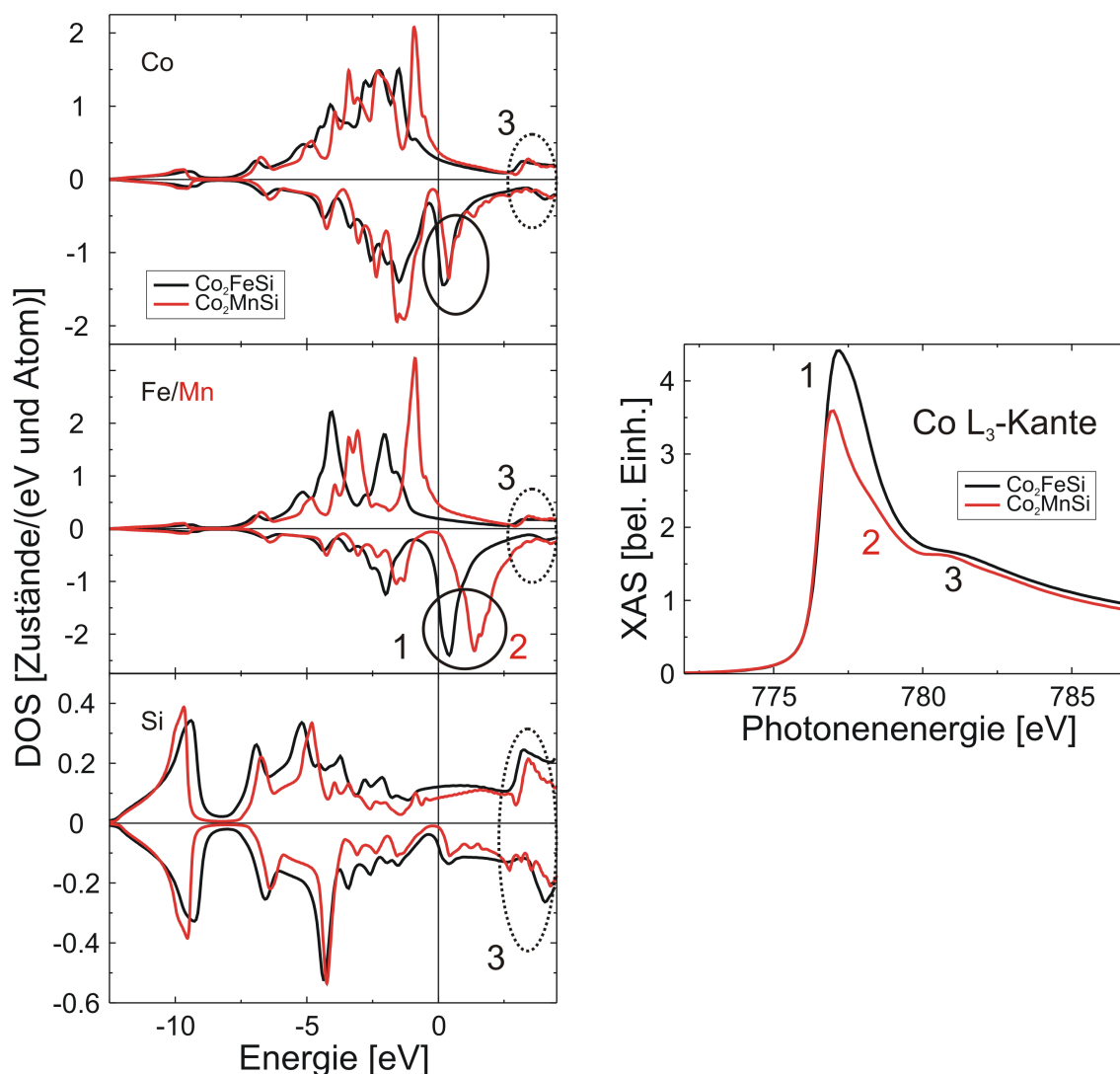


Abbildung 5.9: Links: Mit dem SPR-KKR-Programm berechnete, elementspezifische Zustandsdichten von perfekt geordnetem Co_2FeSi (schwarze Kurven) und Co_2MnSi (rote Kurven). Rechts: Vergrößerung des XAS der Co L_3 -Kante der entsprechenden Gemische aus dem Experiment. Die mit Kreisen und den Zahlen 1 – 3 markierten Zustände sind für die Bildung der entsprechenden spektralen Strukturen verantwortlich.

Co-DOS Die Zustandsdichte von Co zeigt für beide Spinrichtungen bei Co_2MnSi (rote Kurve) und Co_2FeSi (schwarze Kurve) einen ähnlichen Verlauf. Der Hauptteil der unbesetzten Zustände befindet sich knapp oberhalb der Fermi-Energie (0 eV) und der Elektronenspin ist \downarrow . Es zeigen sich zusätzliche Zustände in einem Energiebereich von ca. 3 – 4.5 eV für beide Spinrichtungen.

Fe/Mn-DOS Auch hier sind Beiträge zu den unbesetzten Zuständen nahe der Fermi-Energie fast vollständig durch \downarrow -Elektronen gegeben. Während der Peak der $\text{Fe}\downarrow$ -DOS energetisch an derselben Position liegt wie der von $\text{Co}\downarrow$, ist der von $\text{Mn}\downarrow$ um etwa 1 eV zu höheren Energien hin verschoben. Dadurch ist der Überlapp der Fe- und Co-Zustände in Co_2FeSi größer als jener der Mn- und Co-Zustände in Co_2MnSi . Die stärkere Hybridisierung von Co und Fe könnte daher der Grund sein, weshalb die Röntgenabsorption an der Co L_3 -Kante bei Co_2FeSi eine höhere Intensität zeigt als bei Co_2MnSi (Struktur 1 in Abb. 5.9, rechts). Die Verschiebung der Mn-Zustände zu höheren Energien hin äußert sich in der hochenergetischen Flanke an der Co L_3 -Kante von Co_2MnSi , die mit 2 gekennzeichnet ist.

Si-DOS Der Verlauf der Si-DOS ist für beide Gemische sehr ähnlich. Insbesondere fallen hier zwei Dinge auf:

1. Es wird, wie auch bei Co und Fe/Mn, im Energiebereich von 3 – 4.5 eV ein Anstieg der Zustände von Si beobachtet. Es hybridisieren Zustände der Art $\text{Si}\uparrow(\downarrow)$ mit $\text{Fe/Mn}\uparrow(\downarrow)$ und $\text{Co}\uparrow(\downarrow)$. Das Resultat dieser Hybridisierung ist die Schulter 3.
2. Für Si in Co_2FeSi sind mehr Zustände an der Hybridisierung beteiligt als bei Co_2MnSi . Das bedeutet, es werden mehr Elektronen von Si für die Bindung verwendet, so dass dieses stärker oxidiert erscheint als Si in Co_2MnSi . Dies ist in Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen an den Si K-Kanten der beiden Gemische in Abb. 5.8 (rechts), wo eine Verschiebung des Peaks zu höheren Energien sowie eine Änderung des Verhältnisses von Peakhöhe zur Höhe der niederenergetischen Schulter beobachtet wurde.

Zusammenfassung

In den beiden vorhergehenden Unterkapiteln wurden die strukturellen und magnetischen Eigenschaften volumenartiger Co_2 -basierter Heusler-Gemische auf $\text{MgO}(100)$ untersucht. Durch XRD-Untersuchungen konnte für alle Gemische eine B2-Struktur nachgewiesen werden (ein Nachweis der $L2_1$ -Struktur ist mit unserer Apparatur leider nicht möglich). Die Bestimmung der Sättigungsmagnetisierung durch SQUID-Magnetometrie bei Zimmertemperatur ergab nur für das Co_2MnSi eine gute Übereinstimmung mit dem Literaturwert. Alle anderen Gemische wiesen eine zu geringe

Magnetisierung auf. Für Co_2MnAl konnte die große Abweichung der Magnetisierung auf die nicht genau getroffene Stöchiometrie zurückgeführt werden. Anschließende Untersuchungen der verschiedenen Gemische mittels XA- und XMCD-Spektroskopie ergaben, mit der Ausnahme von Co_2MnAl , eine sehr gute Übereinstimmung der elementspezifischen magnetischen Momente. Ein Vergleich der XA-Spektren der $L_{2,3}$ -Kanten der $3d$ -Übergangsmetalle sowie der K-Kanten der $3p$ -Elemente konnte Aufschluss über verschieden starke Hybridisierungseffekte geben. Dies wurde am Beispiel elementspezifischer Zustandsdichten von Co_2MnSi und Co_2FeSi aus *ab initio* Rechnungen bestätigt. Zusätzlich konnte die Hybridisierung der Zustände mittels dieser Zustandsdichten den verschiedenen Elementen zugeordnet werden. Nachdem eine allgemeine Einführung in die elementspezifischen magnetischen Eigenschaften und die elektronische Struktur von stöchiometrischen Co_2 -basierten Heusler-Gemischen gegeben wurde, befasst sich diese Arbeit im Folgenden genauer mit den Gemischen Co_2MnSi und Co_2FeSi . Im Wesentlichen geht es dabei um folgende Punkte:

- Wie wirkt sich eine MgO-Grenzschicht auf die elementspezifischen magnetischen Eigenschaften und die elektronische Struktur von Co_2MnSi aus?
- Welche Auswirkungen hat eine Variation der Fe/Si-Konzentration in Co_2FeSi auf die oben genannten Eigenschaften?

5.3 Magnetische und elektronische Eigenschaften von Co_2MnSi an einer MgO -Grenzschicht

Für die effiziente Nutzung Co_2 -basierter Heusler-Gemische in TMR-Elementen sind zwei Aspekte besonders wichtig: i) Man muss einen möglichst hohen Grad kristalliner Ordnung in der $L_{2,3}$ -Struktur erreichen und ii) man muss eine kohärente Grenzschicht zur Tunnelbarriere haben. Die Effizienz von TMR-Elementen hängt sehr stark von der Qualität der Grenzschicht zwischen Ferromagnet und Tunnelbarriere ab, so dass hier eine Ursache für die Diskrepanz zwischen theoretisch vorhergesagten und experimentell bestimmten TMR-Effekten liegen könnte. Da Grenzschichten einen Bruch der Kristallsymmetrie darstellen, könnten diese eine Änderung der elektronischen sowie magnetischen Eigenschaften des Ferromagneten an der Grenze zum Isolator bewirken [156]. Für Co_2MnSi konnte bereits eine Oxidation der Mn-Atome an einer AlO_x -Grenzschicht nachgewiesen werden, da die Mn $L_{3,2}$ -Kante hier deutliche Multiplettstrukturen aufwies [157]. MgO nimmt als Tunnelbarriere eine besondere Stellung ein, da dessen Bandsymmetrie beim Tunneleffekt eine Vergrößerung des Verhältnisses der spinpolarisierten Ströme zueinander bewirkt [158]. Insbesondere sagen theoretische Rechnungen für den Fall von Co_2MnSi eine elementspezifische Änderung der elektronischen Eigenschaften von Co und Mn an einer MgO -Grenzschicht vorher. Diese Änderungen sollen sich sowohl in der elektronischen Struktur als auch in den magnetischen Eigenschaften von Co und Mn manifestieren. Zusätzlich kann, den Rechnungen folgend, anhand des Verhaltens dieser Eigenschaften an der Grenzschicht auf die Koordination der Atome an der Grenzschicht geschlossen werden [159, 160].

Im folgenden Kapitel wird eine XAS- und XMCD-Untersuchung der Co und Mn $L_{2,3}$ -Kanten in Abhängigkeit der Deckschichtdicke diskutiert. Ziel der Untersuchung ist es, durch einen Vergleich unserer experimentellen Ergebnisse mit theoretischen DFT-Rechnungen von Kratzer et al. [159, 160] Informationen über die Koordination der Atome an der Grenze zur Tunnelbarriere zu erhalten.

Experimentelle Details

Die Röntgenabsorptionsuntersuchungen wurden am Undulatorstrahlrohr UE56/2-PGM2 bei der HZB-Bessy II in Berlin durchgeführt. Zur Messung des XMCD-Signals wurde die Helizität beibehalten und die Magnetisierungsrichtung der Probe umgekehrt. Die Messungen wurden im oberflächensensitiven TEY-Mode durch Messung des Probenstroms durchgeführt. Um eine möglichst hohe Oberflächensensitivität

entlang der leichten Richtung der Magnetisierung zu erreichen, wurden die Messungen unter einem streifenden Lichteinfall von 20° zwischen dem Wellenvektor der einfallenden Röntgenstrahlung und der Probenoberfläche gemacht. Zu Beginn war die Probe mit 2 nm MgO abgedeckt. Die Dicke der Deckschicht wurde durch schrittweises Aufdampfen von Ni erhöht, um die Oberflächensensitivität weiter zu erhöhen [144]. Es wurde Ni verwendet, da dessen Absorptionskanten energetisch höher liegen als die von Mn und Co und so keine Artefakte in den Messungen durch die $L_{2,3}$ -Kanten oder EXAFS-Oszillationen des Ni entstehen. Die Deckschichtdicke wurde so in 1 nm-Schritten erhöht und jedes Mal XAS und XMCD an den Co und Mn $L_{2,3}$ -Kanten gemessen. Aus den XMCD-Spektren wurden die spin- und bahnaufgelösten magnetischen Momente mittels der Summenregeln bestimmt [60, 61].

Charakterisierung und Ergebnisse

Abb. 5.10 zeigt die magnetische und strukturelle Charakterisierung der Volumeneigenschaften von Co_2MnSi . Die Sättigungsmagnetisierung M_S und das Koerzitivfeld H_C wurden durch Messung einer Hysteresekurve bei Zimmertemperatur mittels Wechselgradientenmagnetometrie AGM (engl.: alternating gradient magnetometry) bestimmt (Probenpräparation und AGM-Messung durchgeführt von D. Ebke, AG Hütten Universität Bielefeld). Es konnte eine Sättigungsmagnetisierung von $5 \pm 0.25 \mu_B$ pro Formeleinheit und ein sehr kleines Koerzitivfeld von $H_C = 0.5 \pm 0.1$ mT nachgewiesen werden, was im Rahmen des Messfehlers mit den Literaturwerten übereinstimmt [161, 162, 163]. Das XRD-Spektrum (unten) zeigt einen deutlichen (400) Fundamentalreflex ($2\Theta = 66.5^\circ$) und einen (200) B2-Überstrukturreflex ($2\Theta = 31.8^\circ$), woraus wir zumindest auf eine gut geordnete B2-Struktur schließen können. Aus Gl. 2.1 erhält man eine Gitterkonstante von $a = 5.62 \text{ \AA}$.

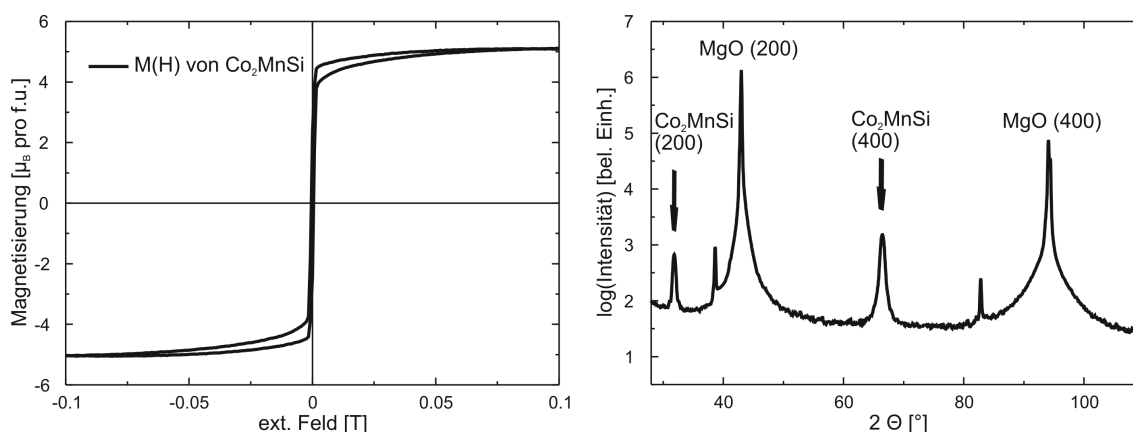


Abbildung 5.10: Bestimmung der Sättigungsmagnetisierung und der Koerzitivität mittels AGM (links) und strukturelle Charakterisierung mittels XRD (rechts).

Die Ergebnisse der XAS- und XMCD-Untersuchungen werden in Abb. 5.11 gezeigt. Die Graphen zeigen die XAS- (oben) und XMCD-Spektren (unten) der Co (links) und Mn (rechts) $L_{2,3}$ -Kanten als Funktion der Deckschichtdicke. Es wurden Messungen für insgesamt vier verschiedenen dicke Deckschichten (2, 3, 4 und 5 nm) durchgeführt. In der ersten Messung ist die Probe ausschließlich mit einer 2 nm dicken MgO-Schicht bedeckt. Bei den folgenden Messungen setzt sich die Deckschicht aus 2 nm MgO und x nm Ni zusammen, wobei x den Dicken 1, 2 und 3 nm entspricht. Es fällt zunächst auf, dass die beiden Elemente ein unterschiedliches Verhalten zeigen. Für Co wird im Rahmen der Messgenauigkeit keine Änderung der elektronischen Struktur (XAS) und der magnetischen Momente (XMCD) beobachtet. An der Co L_3 -Kante wird eine deutliche Satellitenstruktur, ca. 3.4 eV oberhalb des L_3 -Maximums, beobachtet. Die spektrale Form der Co L_3 -Kante von Co in Co_2MnSi basiert auf einer Hybridisierung von Co-Zuständen mit denen von Si-Atomen. Von dieser Schulter wurde auch in [143] berichtet und sie ist ein Indiz für einen hohen Grad von Ordnung im Film. Betrachtet man das Verzweigungsverhältnis BR der Co $L_{2,3}$ -Kanten für verschiedene Deckschichtdicken, so beobachtet man auch hier keine Änderung. Wäre die Probe an der Grenzschicht zur MgO-Barriere oxidiert, würde man einen starken Anstieg der BR mit steigender Deckschichtdicke beobachten [144]. Da dies hier nicht der Fall ist, wird davon ausgegangen, dass die Probenoberfläche im Bereich der Messempfindlichkeit oxidfrei ist.

Betrachtet man nun die XAS- (oben) und XMCD-Signale (unten) an den Mn (rechts) $L_{2,3}$ -Kanten als Funktion der Deckschichtdicke, dann beobachtet man eine deutliche Abhängigkeit der elektronischen Struktur und des XMCD-Signals von Mn. Die Intensität des Absorptionssignals nimmt mit steigender Deckschichtdicke stark zu. Parallel wird auch das XMCD-Signal größer. Das BR nimmt leicht von 72.7 % auf 71 % ab. Auch dies ist ein Indiz einer oxidfreien Probenoberfläche [144]. Eine Reduktion des BR kann nach [147] eine Verringerung der Lokalisierung der Mn-Zustände nahe der Oberfläche andeuten. Da die Änderung jedoch sehr klein ist (Abnahme der BR von 1.7 %), ist es schwierig hier weitreichende Diskussionen darüber zu führen.

Im Diagramm der XMCD-Signale (unten) ist ein zweiter Graph eingelassen. Dieser zeigt das integrierte XAS-Signal nach Abzug der Übergänge ins Kontinuum durch eine doppelte Stufenfunktion (Gl. 3.9). Die schwarzen Vierecke sind die aus den experimentellen Spektren erhaltenen Integralwerte. Der Fehlerbalken der Integrale ist sehr klein und daher beinahe vollständig durch die Messpunkte überdeckt. Der Fehler wurde durch Vergleich verschiedener Integrationsgrenzen auf weniger als 1 % abgeschätzt. Die Ausgleichsgerade soll den linearen Charakter des Anstiegs der integralen Fläche mit ansteigender Deckschichtdicke verdeutlichen. Gl. 5.1 folgend ist

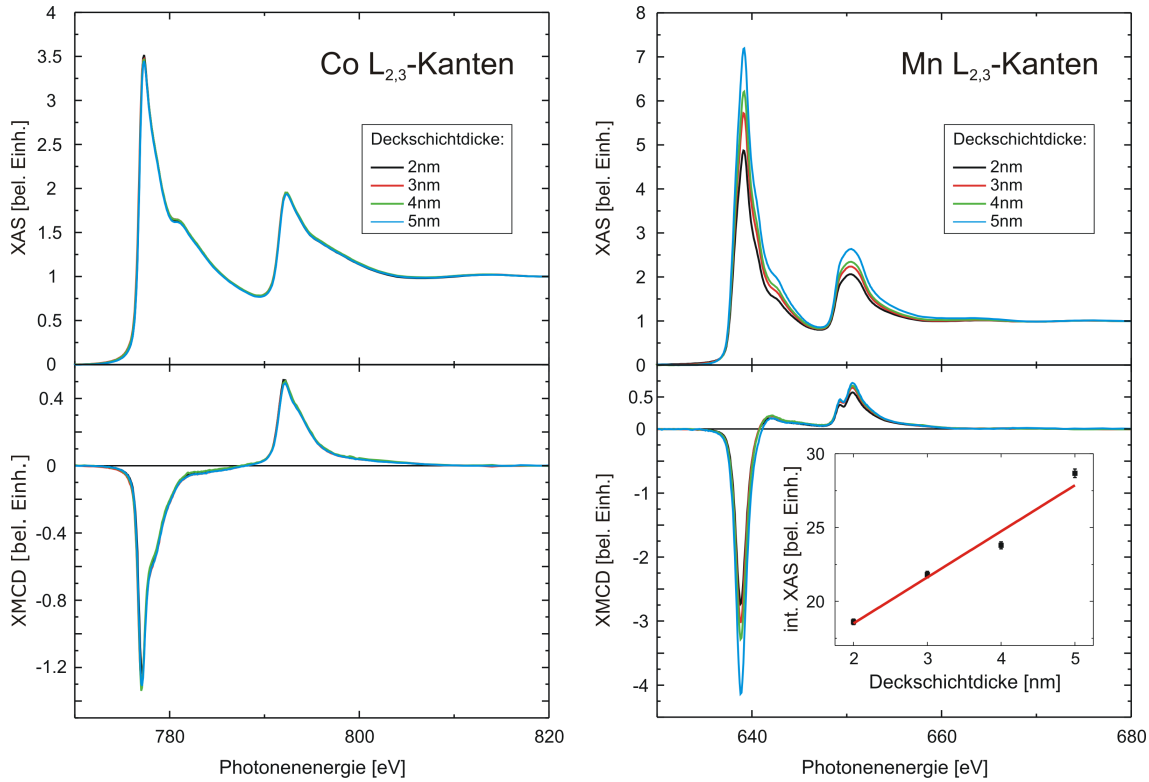


Abbildung 5.11: XA- (oben) und XMCD-Spektren (unten) von Co_2MnSi gemessen an den Co (links) und Mn (rechts) $L_{2,3}$ -Kanten. Die Graphen zeigen die Abhängigkeit des XAS und XMCD von der Dicke der Deckschicht. Das Inset des Mn-XMCD zeigt die spektrale Fläche des Mn-XAS nach Abzug einer doppelten Stufenfunktion als Funktion der Deckschichtdicke.

das integrierte XAS-Signal $I_{L_{2,3}}$ der $L_{2,3}$ -Kanten direkt mit der Anzahl unbesetzter d -Zustände n_h verknüpft [67]:

$$I_{L_{2,3}} = C \cdot n_h. \quad (5.1)$$

Die Proportionalitätskonstante C ist durch die Bahndrehimpulsquantenzahl L des angeregten Zustands und das Radialmatrixelement R des entsprechenden Übergangs gegeben [67]:

$$C = \frac{4\pi^2\hbar\omega}{137} R^2 \frac{L}{3(2L+1)}. \quad (5.2)$$

Nimmt man konstante Radialmatrixelemente an, dann kann man nach Gl. 5.1 aus einem Anstieg des XAS-Integrals auf einen proportionalen Anstieg der unbesetzten d -Zustände schließen.

Die elementspezifischen, magnetischen Momente wurden mittels einer Summenregelanalyse der XMCD- und XAS-Spektren spin- und bahnaufgelöst bestimmt. Wie zuvor in Kap. 5 muss auch hier eine Korrektur der Spinsummenregel für Mn ge-

Element	Deckschichtdicke nm	n_h	m_S in μ_B	m_l in μ_B	m_{ges} in μ_B
Co	2	2.24	0.9 ± 0.14	0.06 ± 0.01	0.96 ± 0.14
Co	3	2.24	0.9 ± 0.14	0.09 ± 0.01	0.99 ± 0.14
Co	4	2.24	0.9 ± 0.14	0.06 ± 0.01	0.96 ± 0.14
Co	5	2.24	0.9 ± 0.14	0.08 ± 0.01	0.98 ± 0.14
Mn	2	4.52	3.0 ± 0.45	0.17 ± 0.02	3.17 ± 0.45
Mn	3	4.52	2.9 ± 0.44	0.14 ± 0.01	3.04 ± 0.44
Mn	4	4.52	2.8 ± 0.42	0.16 ± 0.02	2.96 ± 0.42
Mn	5	4.52	2.8 ± 0.42	0.30 ± 0.03	3.10 ± 0.42

Tabelle 5.3: Elementspezifische magnetische Momente von Co_2MnSi aus XMCD-Messungen. Es wurde die Anzahl unbesetzter d -Zustände n_h von SPR-KKR-Rechnungen verwendet [85]. Die Angabe der Momente ist in μ_B pro Atom. Es wird ein Fehler von 15 % für m_S und von 10 % für m_l angenommen.

macht werden. Im Folgenden werden nun zwei Auswertungsmethoden diskutiert. In der ersten Summenregelanalyse wird die Änderung des integrierten XAS-Signals in abhängigkeit von der Deckschichtdicke vernachlässigt und die magnetischen Momente werden mit einer konstanten Anzahl unbesetzter d -Zustände aus [85] bestimmt. In der zweiten Analyse wird der Anstieg der spektralen Fläche durch eine Verwendung der unbesetzten d -Zustände von [164] in die Summenregelanalyse einbezogen.

Tab. 5.3 zeigt die magnetischen Spin- und Bahnmomente aus einer Summenregelanalyse unter Verwendung der unbesetzten d -Zustände aus SPR-KKR-Rechnungen für perfekt geordnetes Co_2MnSi (Co $n_h = 2.24$, Mn $n_h = 4.52$ [85]). Für Co erhält man im Rahmen des Fehlers konstante Spin- und Bahnmomente. Für Mn beobachtet man eine kleine Abnahme des Spinmoments mit ansteigender Deckschichtdicke von $3 \mu_B$ bei einer 2 nm dicken Deckschicht auf $2.8 \mu_B$ bei 5 nm, die aber im Rahmen des Fehlers der Summenregeln liegt. Das Bahnmoment hingegen bleibt zunächst nahezu konstant bei $\approx 0.16 \mu_B$. Erhöht man jedoch die Dicke der Deckschicht von 4 nm auf 5 nm, springt das Bahnmoment auf $0.3 \mu_B$. Der sprunghafte Anstieg des Bahnmoments könnte aufgrund des Bruchs der kubischen Kristallsymmetrie an der Grenzfläche zur MgO-Barriere entstanden sein, was eine Auslöschung des Bahnmoments (engl.: quenching) unterdrücken kann. Die Gesamtmomente für Co und Mn betragen $\approx 1 \mu_B$ und $\approx 3 \mu_B$, was in der Summe zu einem Gesamtmoment von $\approx 5 \mu_B$ pro Formeleinheit führt. Die elementspezifischen, magnetischen Momente stimmen sehr gut mit den aus der Literatur erwarteten Werten [165] überein und

das Gesamtmoment aus der Summenregelanalyse stimmt sehr gut mit der AGM-Messung überein (ebenfalls $5 \mu_B$ pro Formeleinheit).

Element	Deckschichtdicke nm	n_h	m_S in μ_B	m_l in μ_B	m_{ges} in μ_B
Co	2	2.65	1.1 ± 0.17	0.08 ± 0.01	1.18 ± 0.17
Co	3	2.65	1.1 ± 0.17	0.10 ± 0.01	1.20 ± 0.17
Co	4	2.65	1.1 ± 0.17	0.07 ± 0.01	1.17 ± 0.17
Co	5	2.65	1.1 ± 0.17	0.10 ± 0.01	1.20 ± 0.17
Mn	2	4.65	3.1 ± 0.47	0.17 ± 0.02	3.27 ± 0.47
Mn	3	4.65	3.0 ± 0.45	0.14 ± 0.01	3.14 ± 0.45
Mn	4	4.85	3.0 ± 0.45	0.17 ± 0.02	3.17 ± 0.45
Mn	5	4.85	2.9 ± 0.44	0.32 ± 0.03	3.22 ± 0.44

Tabelle 5.4: Elementspezifische magnetische Momente von Co_2MnSi aus XMCD-Messungen. Die hier verwendete Anzahl unbesetzter d -Zustände stammt aus Rechnungen von P. Kratzer [164]. Es wird ein Fehler von 15 % für m_S und von 10 % für m_l angenommen.

Eine Annahme einer konstanten Anzahl unbesetzter d -Zustände, wie sie in Tab. 5.3 gemacht wurde, ist aber in diesem speziellen Fall aufgrund des Anstiegs des XAS-Signals, je näher das untersuchte Probenmaterial zur Grenzschicht der MgO-Barriere kommt, schwierig. Grund ist die bereits angesprochene Proportionalität zwischen integriertem XAS und Anzahl der unbesetzten d -Zustände. Daher wurde in Tab. 5.4 eine Summenregelanalyse zusätzlich mit einer theoretisch berechneten Anzahl unbesetzter d -Zustände von P. Kratzer [164] durchgeführt, die eine Änderung der Zustandsbesetzung an der Grenzschicht berücksichtigt. Diese Berechnungen betrachten speziell eine Co_2MnSi -MgO-Grenzschicht. Das Ergebnis der Berechnungen sagt eine Änderung der elektronischen Struktur von Mn vorher, die zu einer Erhöhung der Anzahl unbesetzter d -Zustände führt ($n_h = 4.65, 4.85$). Gleichzeitig bleibt die Anzahl der unbesetzten d -Zustände von Co unverändert ($n_h = 2.65$), wie es in diesem Experiment beobachtet wird. Ein solches Verhalten erhält man, wenn eine MnSi-Lage an die MgO-Barriere angrenzt und sich die Sauerstoffatome der ersten MgO-Lage auf sogenannten Top-Positionen befinden [159, 160]. Abb. 5.12 zeigt diese Atomkoordination. Die Mn-Atome (rote Kugeln) nähern sich den O-Atomen an, während sich die Si-Atome (orangene Kugeln) Richtung Co (blaue Kugeln) verlagern. Parallel zur Änderung der elektronischen Struktur steigt laut dieser Rechnungen auch das magnetische Moment der Mn-Atome an, während die magnetischen Momente der Co-Atome unverändert bleiben.

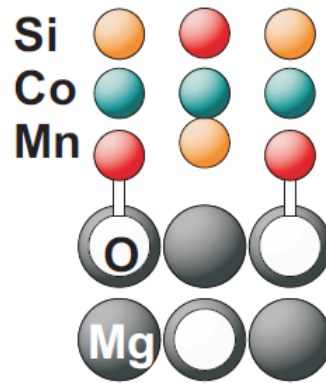


Abbildung 5.12: Vermutete Atomkoordination an der $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{MgO}$ -Grenzfläche nach [159, 160].

Vergleicht man die Ergebnisse von Tab. 5.3 und Tab. 5.4, fällt zunächst auf, dass die Gesamtmomente von Co und Mn um $0.2 \mu_B$ größer sind, als wenn man die Anzahl freier d -Zustände aus SPR-KKR-Rechnungen nimmt. Man erhält dadurch ein erhöhtes Gesamtmoment von $m_{ges} \approx 5.6 \mu_B$ pro Formeleinheit. Betrachtet man die Entwicklung der magnetischen Spinnomente des Mn, beobachtet man, dass diese nahezu konstant bei $m_S \approx 3 \mu_B$ sind. Die Anpassung der unbesetzten d -Zustände an die ansteigenden XAS-Intensitäten verhindert demnach die leichte Abnahme des Spinnoments von Mn, die bei konstanter Anzahl unbesetzter d -Zustände zu beobachten war. Ein vollständiger Nachweis der theoretischen Ergebnisse aus [159, 160] ist mit diesen Messungen jedoch nicht möglich, da ein Anstieg des magnetischen Spinnoments und ein Anstieg der unbesetzten freien d -Zustände hierfür hätte nachgewiesen werden müssen. Die Tatsache, dass eine elementspezifische Änderung der elektronischen Struktur von Co und Mn vorliegt, ist aber ein starkes Indiz dafür, dass eine MnSi-Terminierung an der MgO-Grenzfläche vorliegt. Das Scheitern des Nachweises einer Zunahme des magnetischen Spinnoments des Mn an der $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{MgO}$ -Grenzfläche könnte dadurch bedingt sein, dass diese Zunahme in den DFT-Rechnungen aus [159, 160] nur in der ersten Atomlage (MnSi) an der MgO-Tunnelbarriere vorkommt. Im Experiment wird immer über ein gewisses Volumen gemittelt, welches das Messsignal liefert. Selbst bei einer Deckschichtdicke von 5 nm wird das Signal immer noch über etwa 2 nm Co_2MnSi gemittelt. Da nicht abgeschätzt werden kann, inwiefern die MgO-Grenzschicht den Spinkorrekturfaktor beeinflusst, könnte hier eine große Fehlerquelle für das magnetische Spinnmoment des Mn vorliegen. Würde dieser nur um ± 0.1 variieren, dann würde man am Spinnmoment eine Änderung von $\pm 0.2 \mu_B$, so dass dieser Faktor hier eine kritische Größe ist.

Zusammenfassung

Durch die elementspezifischen Messmethoden der XAS- und XMCD-Spektroskopie konnten die elektronischen Strukturen und die magnetischen Eigenschaften von Co- und Mn-Atomen in Co_2MnSi an der Grenze zu einer MgO-Tunnelbarriere untersucht werden. Die elektronische Struktur von Co zeigte keine Abhängigkeit von der Deckschichtdicke, während für Mn ein nahezu linearer Anstieg des XAS-Integrals mit zunehmender Deckschichtdicke beobachtet wird. Dieser Anstieg ist, unter der Annahme konstanter Radialmatrixelemente, mit einem Anstieg der Anzahl unbesetzter d -Zustände bei der Fermi-Energie E_F verbunden. Die magnetischen Spin- und Bahnmomente sind für Co konstant. Für Mn zeigt sich eine kleine Reduktion des Spinnmoments bei Verwendung einer konstanten Anzahl unbesetzter d -Zustände, welche aber im Rahmen des Fehlers der Summenregeln liegt. Berücksichtigt man den Anstieg des XAS-Integrals durch Verwendung einer angepassten, berechneten Anzahl unbesetzter d -Zustände wird eine Reduktion des Spinnmoments als Funktion der Deckschichtdicke unterdrückt. Das hier beobachtete Verhalten der elektronischen Struktur von Co und Mn deutet laut der Berechnungen in [159, 160] auf eine MnSi-Terminierung an der Grenzschicht zur MgO-Tunnelbarriere mit Sauerstoffatomen auf Top-Positionen hin. Der ebenfalls in diesen Rechnungen vorhergesagte Anstieg des Mn Spinnmoments konnte in diesen Messungen jedoch nicht nachgewiesen werden.

5.4 Einstellung der Eigenschaften von Co_2FeSi durch Änderung der Fe- und Si-Konzentrationen

Das Heusler-Gemisch Co_2FeSi ist bei perfekter Stöchiometrie und $L2_1$ -Struktur ein halbmetallischer Ferromagnet [14, 15, 16] mit einer sehr hohen Curie-Temperatur ($T_C \approx 1100$ K). In [138, 166] wurde bereits an den Beispielen von $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Si}_x$ und $\text{Co}_{2+x}\text{Fe}_{1-x}\text{Si}$ gezeigt, dass die magnetischen und elektronischen Eigenschaften durch Variation der Stöchiometrie eingestellt werden können. In der Arbeit von Fecher et al. [138] wurden theoretische Untersuchungen bzgl. der Auswirkungen von Al und Si auf die spinaufgelöste Zustandsdichte durchgeführt. Für Co_2FeAl liegt die Fermi-Energie an der unteren Kante der Bandlücke, während sie bei Co_2FeSi an der oberen Kante der Bandlücke liegt. Dies kann bei erhöhten Temperaturen zu einer Reduktion der Breite der Bandlücke führen, z.B. durch magnoneninduzierte quasi-Partikelzustände [167]. Die berechnete Zustandsdichte von $\text{Co}_2\text{FeAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ zeigt, dass Si als Elektronendonator fungiert und dadurch eine Stabilisation der Fermi-Energie in der Mitte der Bandlücke bewirkt. In [166] befasst man sich mit der Auswirkung der Variation des Co- und Fe-Anteils in Co_2FeSi mittels Mößbauerspektroskopie und den damit verbundenen Unordnungseffekten.

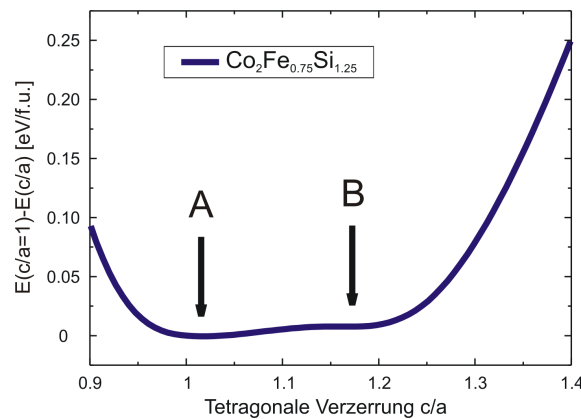


Abbildung 5.13: Energie zur Bildung eines stabilen $\text{Co}_2\text{Fe}_{0.75}\text{Si}_{1.25}$ -Kristalls als Funktion der tetragonalen Verzerrung c/a . **A** und **B** markieren die beiden Energieminima möglicher Kristallstrukturen [153].

Theoretische Untersuchungen von H. C. Herper aus der AG Entel an der Universität Duisburg-Essen befassen sich unter anderem mit $\text{Co}_2\text{Fe}_{1.25}\text{Si}_{0.75}$ und $\text{Co}_2\text{Fe}_{0.75}\text{Si}_{1.25}$. Aus diesen Rechnungen geht hervor, dass das magnetische Moment pro Formeleinheit bei Fe-reichen Gemischen auf $M_S = 6.2 \mu_B$ pro f.u. ansteigt, während es bei Si-Anreicherung auf $M_S = 4.5 \mu_B$ pro f.u. sinkt. Insbesondere ergab eine Untersu-

chung der Stabilität des Kristallgitters, dass Si-reiches $\text{Co}_2\text{Fe}_{0.75}\text{Si}_{1.25}$ ein magnetisches Formgedächtnismetall ist. Abb. 5.13 zeigt die Abhängigkeit der freien Energie von der tetragonalen Verzerrung c/a . Die Berechnungen ergeben zwei Energieminima bei einem Verhältnis von $c/a \approx 1$ und bei $c/a = 1.17$. Es liegt eine Energiedifferenz von etwa 7 meV vor. Im folgenden Kapitel wird die Auswirkung der Stöchiometrieänderung auf die elektronische Struktur und die magnetischen Eigenschaften an $\text{Co}_2\text{Fe}_{1.313}\text{Si}_{0.894}$, $\text{Co}_2\text{Fe}_{1.019}\text{Si}_{1.205}$ und Co_2FeSi mittels XAS und XMCD untersucht. Auch wenn diese Stöchiometrien nicht exakt denen in der Theorie angenommenen entsprechen, werden die Trends als erste Näherung mit den theoretischen Vorhersagen verglichen.

Probencharakterisierung

Die volumenartigen strukturellen und magnetischen Eigenschaften wurden mittels XRD und SQUID-Magnetometrie bestimmt. In Abb. 5.14 werden die Ergebnisse der XRD- (linke Spalte) und der SQUID-Messungen (rechte Spalte) bei Zimmertemperatur gezeigt. Das Magnetfeld wurde entlang der Filmebene angelegt, dass $B \parallel \text{MgO}(100)$ ist. Alle XRD-Spektren zeigen einen (400) Fundamentalreflex und einen (200) B2-Überstruktureflex. Das bedeutet, dass die Gemische trotz Variation der Stöchiometrie in einer B2-Struktur wachsen. Das XRD-Spektrum der Si-reichen Probe (Abb. 5.14, c) weist nur sehr geringe Zählraten auf. Grund hierfür ist vermutlich ein unebenes Substrat, wodurch die Bragg-Bedingung nicht perfekt erfüllt werden kann. Dies wirkt sich nicht auf die Position der Reflexe aus, so dass man die Gitterkonstante immer noch bestimmen kann. Jedoch kann eine Beeinflussung der Reflexintensität hinsichtlich der Halbwertsbreite durch zu geringe Zählraten nicht ausgeschlossen werden. Dies würde in einer zu großen Halbwertsbreite resultieren und der Fit würde dadurch eine zu geringe Korngröße ergeben. Die Gitterkonstanten aus diesen Spektren sind für stöchiometrisches Co_2FeSi und das Fe-reiche Gemisch nahezu gleich und sie betragen $a \approx 5.67 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ($a_{Lit} \approx 5.65 \text{ \AA}$ [11, 14, 22, 23]), während man bei der Si-reichen Probe eine leichte Kontraktion der Gitterkonstanten auf $a \approx 5.64 \pm 0.01 \text{ \AA}$ beobachtet. Auch für die Korngröße erhält man mit $L = 130-145 \text{ \AA}$ eine ähnlich gute kristalline Ordnung für Co_2FeSi und $\text{Co}_2\text{Fe}_{1.313}\text{Si}_{0.894}$. Bei Si-Überschuss ist die berechnete Korngröße nur $L \approx 66 \text{ \AA}$, was aber durch die nicht perfekt erfüllte Bragg-Bedingung hervorgerufen sein kann.

Auf der rechten Seite werden die Hysteresekurven aus SQUID-Messungen gezeigt. Die gestrichelten Linien zeigen die theoretisch erwarteten Werte der Sättigungsmagnetisierung. Im Fall der nicht-stöchiometrischen Proben handelt es sich dabei um die von H. C. Herper theoretisch berechneten Werte und bei stöchiometrischem

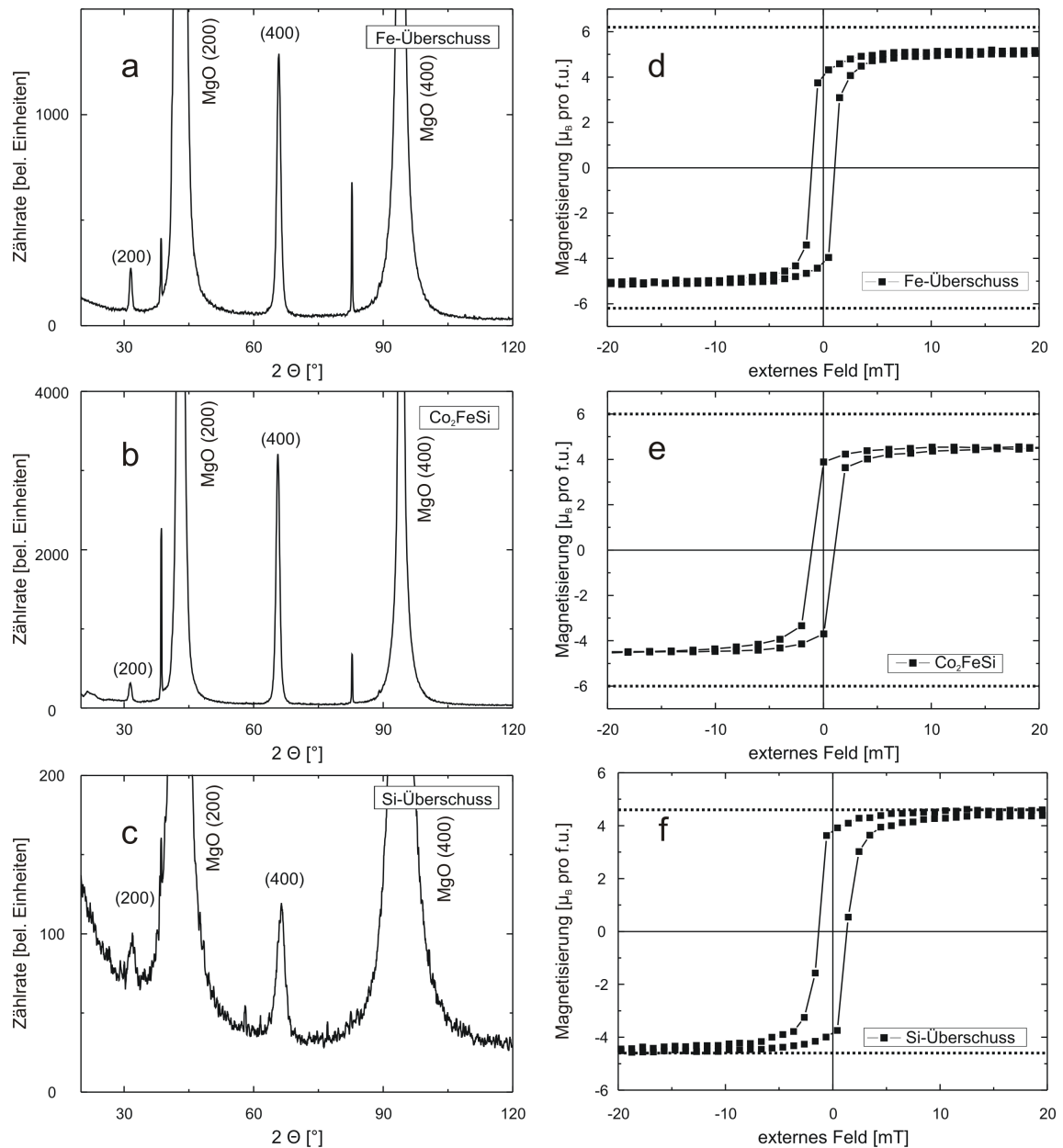


Abbildung 5.14: XRD-Spektren (linke Spalte) der Co_2FeSi -Gemische mit unterschiedlichen Fe- und Si-Konzentrationen und deren Hysteresekurven (rechte Spalte). Die Graphen **a,d** zeigen die Ergebnisse für $\text{Co}_2\text{Fe}_{1.313}\text{Si}_{0.894}$, die Graphen **b,e** jene für stöchiometrisches Co_2FeSi und in den Graphen **c,f** sieht man die Ergebnisse von $\text{Co}_2\text{Fe}_{1.019}\text{Si}_{1.205}$.

Heusler- Gemisch	a in [Å]	L in [Å]	d in nm	M_S in $\mu_B/\text{f.u.}$	M_S/M_{theo} in %	H_C in mT
Fe-Überschuss	5.675 ± 0.001	144.80 ± 0.01	21.83 ± 2.18	5.02 ± 0.5	80 ± 8	1 ± 0.1
Si-Überschuss	5.638 ± 0.001	65.60 ± 0.01	22.38 ± 2.24	4.4 ± 0.44	98 ± 9	1.3 ± 0.1
Co_2FeSi	5.673 ± 0.001	130.00 ± 0.01	20.98 ± 2.10	4.5 ± 0.45	75 ± 7.5	1 ± 0.2

Tabelle 5.5: Ergebnisse der strukturellen und magnetischen Charakterisierung der Co_2FeSi -Gemische mit verschiedenen Stöchiometrien. Angegeben sind die Gitterkonstante a , die Korngröße L , die Filmdicke d , die Sättigungsmagnetisierung M_S bei RT, ein Vergleich der Sättigungsmagnetisierung mit dem theoretisch erwarteten Wert M_S/M_{theo} und die Koerzitivität H_C . Der Fehlerbalken der Magnetisierung wird auf die Bestimmung des Probenvolumens zurückgeführt und wird zu 10 % angenommen. Der Fehler der Korngröße ergibt sich aus der Genauigkeit der angepassten Fitfunktion und die Filmdicke ist mit einem Fehler von 10 % behaftet [142].

Co_2FeSi um den Literaturwert aus [14, 168]. Es fällt auf, dass nur die Si-reiche Probe den theoretisch erwarteten Wert gut erfüllt. Die Sättigungsmagnetisierung bei Zimmertemperatur von Co_2FeSi ist um 25 % reduziert und die von $\text{Co}_2\text{Fe}_{1.313}\text{Si}_{0.894}$ ist um 19 % geringer als erwartet. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Berechnungen für die Stöchiometrien $\text{Co}_2\text{Fe}_{1.25}\text{Si}_{0.75}$ und $\text{Co}_2\text{Fe}_{0.75}\text{Si}_{1.25}$ durchgeführt wurden. Nimmt man die Gitterstruktur aus Abb. 2.2, **a** an, dann bedeutet das im Fe-reichen Gemisch, dass ein Si-Atom durch ein zusätzliches Fe-Atom im Z-Untergitter ersetzt wird und im Si-reichen Gemisch entsprechend umgekehrt. Die experimentell erhaltenen Stöchiometrien weichen von den theoretischen ab, so dass dadurch bereits Unterschiede in den Sättigungsmagnetisierungen aufkommen können. Im Fall des Si-reichen Gemischs $\text{Co}_2\text{Fe}_{1.019}\text{Si}_{1.205}$ sind die Co- und das Fe-Untergitter voll besetzt und es liegen ca. 20 % mehr Si-Atome vor. Da Si-Atome einen kleinen Atomradius haben ($r_{\text{Si}} = 1.1 \text{ \AA}$), können diese z.B. auf Zwischengitterplätzen sitzen. Für das Fe-reiche Gemisch sind die Co-Untergitter gefüllt und das Si-Untergitter ist zu etwa 10 % unbesetzt. Diese Leerstellen können nun durch überschüssige Fe-Atome besetzt werden. Ist dies der Fall, dann liegt aber immer noch ein Fe-Überschuss von 20 % vor. Fe hat einen viel größeren Atomradius als Si ($r_{\text{Fe}} = 1.4 \text{ \AA}$), so dass es unwahrscheinlicher ist, dass diese Atome Zwischengitterplätze besetzen. Eine Zusammenfassung der Probencharakterisierung wird in Tab. 5.5 gegeben.

Ergebnisse der Röntgenabsorptionsmessungen

Die Röntgenabsorptionsuntersuchungen der nicht-stöchiometrischen Co_2FeSi -Proben wurden am Undulatorstrahlrohr UE46 an der HZB-Bessy II durchgeführt. Zu diesem Strahlrohr gehört eine Messkammer mit einem supraleitenden Magneten, welcher ein Magnetfeld von bis zu $B = 6$ T erzeugen kann (Details siehe [94]). Abb. 5.15 zeigt die Ergebnisse der XAS- (oben) und XMCD-Messungen (unten) an den Co (links) und Fe $L_{2,3}$ -Kanten (rechts) der nicht-stöchiometrischen sowie eines stöchiometrischen Co_2FeSi -Films (aus Kap. 5.2) auf $\text{MgO}(100)$ bei Zimmertemperatur. Für die Messungen an den nicht-stöchiometrischen Gemischen wurde ein Magnetfeld von 1 T angelegt und der Winkel zwischen einfallendem Röntgenlicht und Probenoberfläche betrug 45° . Die Energieachsen der verschiedenen Messungen wurden auf den niederenergetischen Wendepunkt der L_3 -Kante normiert und das XMCD-Signal wurde für den Einfallswinkel und den Polarisationsgrad ($P_C = 90\%$) korrigiert.

Ein Vergleich der XA-Spektren (Abb. 5.15, oben) an den Co und Fe $L_{2,3}$ -Kanten offenbart leichte Unterschiede der elektronischen Strukturen durch die Änderung der Stöchiometrie:

Co $L_{2,3}$ -Kanten

An den Co $L_{2,3}$ -Kanten (Abb. 5.15, links oben) beobachtet man bei Si-Anreicherung (schwarze Kurve) eine stärkere Ausprägung der Satellitenstruktur an der L_3 -Kante bei ca. 783 eV als bei stöchiometrischem Co_2FeSi (rote Kurve). Den elementaufgelösten Zustandsdichten aus Kap. 5.2 zufolge entsteht diese Struktur unter anderem durch eine Hybridisierung von Si $4s$ -Zuständen mit den $3d$ -Zuständen von Co. Die beobachtete stärkere Ausbildung dieser Struktur könnte daher ein Indiz auf eine stärkere Hybridisierung dieser Zustände sein und ist zudem ein Hinweis darauf, dass die überschüssigen Si-Atome auf Zwischengitterplätzen sitzen könnten. Dies würde zu einem geringeren Co-Si-Abstand führen und die Orbitale dieser Atome würden stärker überlappen. Beim Fe-reichen Gemisch (blaue Kurve) hingegen wird keine Satellitenstruktur beobachtet, was auf eine verringerte Hybridisierung mit den $4s$ -Zuständen von Si aufgrund des Si-Defizits hinweist. Der spektrale Verlauf der Co L_3 -Kante ähnelt dem von elementarem Co in der Co-Referenz in Abb. 5.6. Für beide Gemische ist die Intensität an den $L_{2,3}$ -Kanten relativ zur stöchiometrischen Probe leicht reduziert.

Die XMCD-Signale (Abb. 5.15, unten links) der nicht-stöchiometrischen Proben weisen einen sehr ähnlichen spektralen Verlauf auf, welcher auch dem von Co in Co_2FeSi entspricht. Der deutlichste Unterschied zeigt sich in der Größe des Signals. Die Ab-

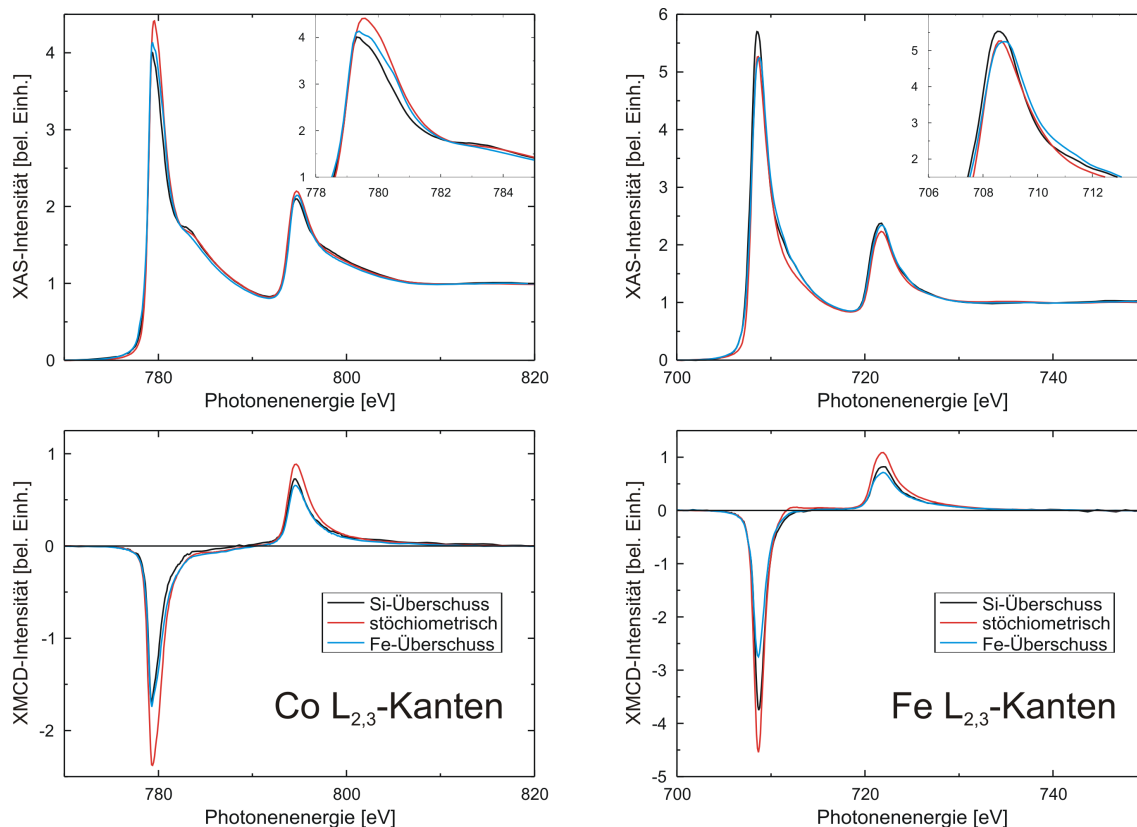


Abbildung 5.15: XA- (oben) und XMCD-Spektren (unten), gemessen an den Co (links) und Fe (rechts) $L_{2,3}$ -Kanten. Die Messungen wurden an drei verschiedenen Stöchiometrien gemacht: Si-Überschuss (schwarze Kurve), Fe-Überschuss (blaue Kurve) und stöchiometrisches Co_2FeSi (rote Kurve).

weichungen der Stöchiometrie führen zu einer Abnahme des XMCD-Signals von etwa 30 % an der Co L_3 -Kante relativ zu stöchiometrischem Co_2FeSi .

Fe $L_{2,3}$ -Kanten

An den Fe $L_{2,3}$ -Kanten (Abb. 5.15, rechts oben) führt die Si-Anreicherung (schwarze Kurve) zu einer erhöhten Röntgenabsorption an beiden Absorptionskanten relativ zu Co_2FeSi (rote Kurve). Gleichzeitig wird das XMCD-Signal (Abb. 5.15, rechts unten) 17 % kleiner. Die Fe-reiche (blaue Kurve) Probe zeigt nur eine erhöhte Absorptionsintensität an der L_2 -Kante. Das entsprechende XMCD-Signal ist 39 % kleiner als bei Fe in Co_2FeSi . Für beide Gemische wird eine Verbreiterung der Fe L_3 -Kante bei 712 eV beobachtet.

Diskussion der magnetischen Momente

Aus den XMCD-Daten wurden mittels Summenregelanalyse die elementspezifischen Spin- und Bahnmomente bestimmt [60, 61]. Als Anzahl unbesetzter d -Zustände der

nicht-stöchiometrischen Gemische wurden als erste Näherung die Ergebnisse aus *ab initio* Berechnungen von H. C. Herper verwendet [153]. Die Annahme der Zusammensetzungen lautet $\text{Co}_2\text{Fe}_{1.25}\text{Si}_{0.75}$ ($n_{\text{Co}} = 2.63$, $n_{\text{Fe}} = 3.97$) für das Fe-reiche und $\text{Co}_2\text{Fe}_{0.75}\text{Si}_{1.25}$ ($n_{\text{Co}} = 2.55$, $n_{\text{Fe}} = 4$) für das Si-reiche Gemisch. Es fällt auf, dass die Anzahl unbesetzter *d*-Zustände für beide Stöchiometrieabweichungen sowohl für Co als auch für Fe im Mittel 14 % größer ist als im stöchiometrischen Gemisch. Tab. 5.6 zeigt eine Zusammenfassung der experimentell bestimmten Momente sowie die Ergebnisse der *ab initio* Rechnungen unter Verwendung des VASP- und SPR-KKR-Programms. Die Angaben der berechneten Momente sind in μ_B pro Atom. Zum Vergleich werden auch die Ergebnisse der stöchiometrischen Co_2FeSi -Probe aus Kap. 5.2 aufgeführt.

Ausgehend von stöchiometrischem Co_2FeSi beobachtet man bei den elementspezifischen magnetischen Momenten folgende Trends:

Fe-Anreicherung

Die Anreicherung von Fe bewirkt bei Co eine Abnahme des magnetischen Spinmoments von $0.1 \mu_B$ auf $m_S = 1.3 \mu_B$. Gleichzeitig bleibt das magnetische Bahnmoment mit $m_l = 0.16 \mu_B$ nahezu unverändert. Dadurch steigt das Verhältnis von Bahn- zu Spinmoment von 10 % bei Co_2FeSi auf 12.5 % beim Fe-reichen Gemisch an. Für Fe beobachtet man bei der entsprechenden Probe eine Abnahme des magnetischen Spinmoments um $0.7 \mu_B$ (ca. 25 %) auf $m_S = 2.04 \mu_B$, während das Bahnmoment eine Reduktion auf etwa $m_l = 0.2 \mu_B$ (ca. 20 %) erfährt. Ein Vergleich des gemessenen Spinmoments von Co mit den Ergebnissen aus *ab initio* Rechnungen mit dem VASP- und dem SPR-KKR-Programm (für beide gilt $m_{\text{Co}} = 1.372 \mu_B$) zeigt im Rahmen des Fehlers der Spinsummenregel eine gute Übereinstimmung. Bei Fe liegt jedoch eine große Differenz zwischen Theorie und Experiment vor. Nach Mittelung erhält man $m_S = 2.8 \mu_B$ bzw. $m_S = 2.9 \mu_B$ aus den VASP- bzw. KKR-Rechnungen, so dass das experimentell bestimmte Spinmoment viel zu klein ist. Ein Grund hierfür könnte die bereits angesprochene Differenz zwischen experimenteller und theoretisch angenommener Zusammensetzung sein. Die *ab initio* Rechnungen verwenden ein Gitter in dem jede EHZ exakt vier Atome enthält, während die experimentell erreichte Stöchiometrie einer EHZ mit 4.2 Atomen entspricht. Da Fe-Atome im Vergleich zu Si einen um 0.3 \AA größeren Radius haben, würde sich eine Besetzung von Zwischengitterplätzen durch überschüssige Fe-Atome stärker auf die Gitterstruktur und die Hybridisierung auswirken. Im Experiment führt der hohe Fe-Überschuss zu einer Unterdrückung des theoretisch vorhergesagten hohen magnetischen Spinmoments.

Gemisch	Element	n_h	m_S	m_l	m_l/m_S	m_{ges}	$m_{f.u.}$
			in μ_B	in μ_B	in %	in μ_B	in μ_B
$\text{Co}_2\text{Fe}_{1.313}\text{Si}_{0.894}$	Co	2.63	1.27 ± 0.19	0.16 ± 0.01	12.5 ± 1.6	1.43 ± 0.19	5.5 ± 0.36
	Fe	3.97	2.04 ± 0.31	0.19 ± 0.02	9.5 ± 1.4	2.23 ± 0.31	
Co_2FeSi	Co	2.28	1.38 ± 0.21	0.14 ± 0.01	10 ± 1.2	1.52 ± 0.21	6.02
	Fe	3.48	2.74 ± 0.41	0.24 ± 0.02	8.8 ± 1.2	2.98 ± 0.41	± 0.46
$\text{Co}_2\text{Fe}_{1.019}\text{Si}_{1.205}$	Co	2.55	1.26 ± 0.19	0.03 ± 0.003	2.5 ± 0.4	1.29 ± 0.19	5.02
	Fe	4	2.35 ± 0.35	0.3 ± 0.03	12.9 ± 1.8	2.65 ± 0.35	± 0.40
<i>ab initio</i> Ergebnisse							
VASP							
$\text{Co}_2\text{Fe}_{1.25}\text{Si}_{0.75}$	Co		1.372				6.23
	Fe		2.773				
	Fe(Si)		2.835				
$\text{Co}_2\text{Fe}_{0.75}\text{Si}_{1.25}$	Co		1.14				4.4
	Fe		2.824				
SPR-KKR							
$\text{Co}_2\text{Fe}_{1.25}\text{Si}_{0.75}$	Co		1.372	0.05	3.6		6.36
	Fe		2.955	0.06	2.0		
	Fe(Si)		2.644	0.05	1.9		
$\text{Co}_2\text{Fe}_{0.75}\text{Si}_{1.25}$	Co		1.14	0.04	3.5		4.14
	Fe		2.48	0.07	2.8		

Tabelle 5.6: Elementspezifische, magnetische Momente von Co_2FeSi mit verschiedenen Stöchiometrien aus XMCD-Messungen. Es wurde die Anzahl unbesetzter d -Zustände n_h von SPR-KKR-Rechnungen verwendet [153]. Die Angabe der Momente ist in μ_B pro Atom. Es wird ein Fehler von 15 % für m_S und von 10 % für m_l angenommen. Der untere Teil der Tabelle zeigt die elementspezifischen, magnetischen Momente aus VASP- und SPR-KKR-Rechnungen. Auch hier ist die Angabe der Momente pro Atom, $m_{f.u.}$ wird daraus der Stöchiometrie entsprechend berechnet.

Si-Anreicherung

Für die Si-reiche Probe wird ein ähnliches Spinmoment für Co vorgefunden, wie in der Fe-reichen Probe ($1.26 \mu_B$). Diesmal ist aber das Bahnmoment auf $0.03 \mu_B$ gesunken. Das experimentelle Spinmoment von Co stimmt gut mit den *ab initio* Ergebnissen überein ($1.14 \mu_B$). Für das magnetische Spinmoment des Fe ist die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie im Fall der KKR-Rechnungen gut ($\Delta_{KKR} = 0.13 \mu_B$). Die VASP-Ergebnisse hingegen weichen um fast $0.5 \mu_B$ nach oben hin ab. Die unterschiedlichen Abweichungen zwischen Experiment und den Ergebnissen der VASP- bzw. der CPA/KKR-Rechnungen begründet sich durch die verschiedene Definition der Unordnung. Während man bei VASP eine Superzelle mit 16 Atomen verwendet und lokal ein Atom austauscht, nimmt man bei CPA eine Unordnung des gesamten Untergitters an. Im Vergleich zu den SQUID-Ergebnissen (Tab. 5.6) liefert das XMCD ein um 10 % erhöhtes magnetisches Moment pro Formeleinheit.

Die theoretisch angenommenen $\text{Co}_2\text{Fe}_{1+x}\text{Si}_{1-x}$ -Gemische dienen nur als ein Vergleich in erster Näherung. Dennoch kann man aus einem Vergleich der Werte aus Tab. 5.6 bereits vorsichtig schließen, dass die elementspezifischen, magnetischen Momente in der Si-reichen Probe recht gut mit theoretischen Vorhersagen aus SPR-KKR-Rechnungen übereinstimmen. Für das Fe-reiche Gemisch liegt vor allem beim magnetischen Moment von Fe ein starker Unterschied vor. Es könnte sein, dass die Größe der Atome in der Tat eine wichtige Rolle spielt. So hat die Fe-reiche Probe eine um 0.04 \AA größere Gitterkonstante als die Si-reiche Probe, was sich auf die Hybridisierung und die Austauschkopplung im Gemisch auswirkt. Bei der Si-reichen Probe ist es gut vorstellbar, dass überschüssige Si-Atome Zwischengitterplätze besetzen, da diese relativ klein sind.

Einfluss hoher magnetischer Felder auf die Röntgenabsorption von Co_2FeSi mit Si-Überschuss

Die theoretische Untersuchung der freien Energie eines Si-reichen Co_2FeSi -Gemischs zeigt Energieminima bei zwei verschiedenen Verhältnissen von c zu a (Abb. 5.13). Dies führt zu der Vermutung, dass ein Si-reiches Gemisch ein sogenanntes ferromagnetisches Formgedächtnismetall FSMA (engl.: ferromagnetic shape memory alloy) ist. Solche Gemische sind auch dafür bekannt, dass sie unter dem Einfluss externer Magnetfelder Gitterverzerrungen zeigen. Diese Magnetostriktion bildet sich besonders stark in der Martensitphase aus (bis zu 10 % bei $B = 1 \text{ T}$) [169, 170]. Für das Gemisch Ni_2MnGa wurde durch Jakob et al. gezeigt [171], dass sich eine Gitterverzerrung auf die elementspezifische, elektronische Struktur auswirkt. Insbesondere

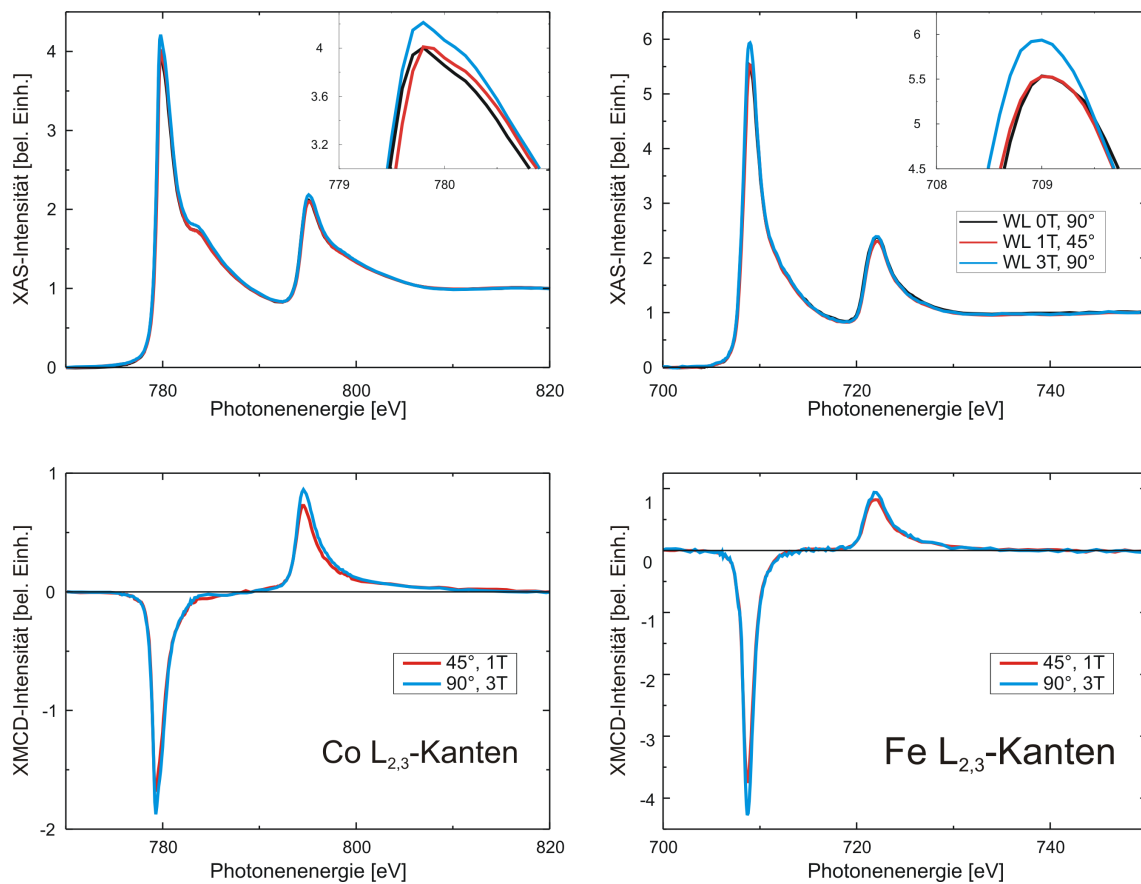


Abbildung 5.16: XA- (oben) und XMCD-Spektren (unten), gemessen an den Co (links) und Fe (rechts) $L_{2,3}$ -Kanten. Die Messungen wurden bei $B = 0$ T (schwarze Kurve), $B = 1$ T (rote Kurve) und $B = 3$ T (blaue Kurve) durchgeführt. Die Insets der XA-Spektren zeigen eine Vergrößerung der L_3 -Kante zur Verdeutlichung der Änderung der elektronischen Struktur.

änderte sich in diesem Fall das XA-Spektrum an den Ni $L_{2,3}$ -Kanten beim strukturellen Martensit-Austenit-Phasenübergang.

Im Folgenden wird daher der Einfluss eines externen Magnetfelds von $B = 3$ T auf ein Si-reiches Co_2FeSi -Gemisch untersucht und mit den Ergebnissen bei $B = 1$ T und $B = 0$ T verglichen. Alle Messungen wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt. Abb. 5.16 zeigt einen Vergleich der Co (links) und Fe (rechts) XA- (oben) und XMCD-Spektren (unten). Sowohl für Co als auch für Fe zeigen die XA-Spektren ohne angelegtes Magnetfeld (schwarze Kurve) und unter streifendem Lichteinfall bei einem Feld von $B = 1$ T (rote Kurve) keine signifikanten Unterschiede. Die Insets der XA-Spektren zeigen eine Vergrößerung des Absorptionssignal an der Co und Fe L_3 -Kante, um dies zu verdeutlichen. Wird ein externes Magnetfeld von $B = 3$ T angelegt (blaue Kurven), beobachtet man für beide Elemente eine Änderung der

Absorptionsintensität an den $L_{2,3}$ -Kanten insofern, als dass beim hohen Magnetfeld eine höhere Absorptionsintensität beobachtet wird. Diese kleinen Änderungen der elementspezifischen elektronischen Strukturen weisen auf eine Änderung der Hybridisierung der Elektronen hin. Ein Grund hierfür könnte die Magnetostraktion sein, bei der das externe Magnetfeld eine Gitterverzerrung im Si-reichen Co_2FeSi -Film erzeugt. Die dadurch entstandenen, veränderten Atomabstände würden sich auf den Überlapp der verschiedenen Elektronenorbitale auswirken und eine Änderung in der elektronischen Struktur bewirken. Wie stark die Magnetostraktion in Si-reichem Co_2FeSi ist, lässt sich nur im Vergleich zu Ni_2MnGa abschätzen. Für Ni_2MnGa liegt für die Martensitphase ein Wert von $c/a \approx 1.16 - 1.2$ vor [172, 173]. Somit hat dieser Wert die gleiche Größenordnung wie der von Si-reichem Co_2FeSi $c/a = 1.17$. Experimentell konnte in der Martensitphase von Ni_2MnGa eine Verzerrung von fast 10 % erzeugt werden, indem man ein externes Magnetfeld von ≈ 1 T anlegt [174]. Über die Größe der Verzerrung, die im Experiment erreicht wurde, kann nichts gesagt werden, da man dazu weitere Messungen benötigt, wie z.B. magnetfeldabhängige EXAFS- oder XRD-Messungen. Damit wäre es möglich die Abstände nächster Nachbarn und die Gitterkonstante zu bestimmen und man könnte so auf die Größe der Verzerrung schließen. Der Vergleich der Verhältnisse von c/a lässt aber bereits vermuten, dass Si-reiches Co_2FeSi ein ähnlich hohes Potential haben sollte wie Ni_2MnGa .

Parallel zur erhöhten Absorptionsintensität in den XA-Spektren wird bei den XMCD-Signalen ein Anstieg der XMCD-Amplitude für beide Elemente beobachtet. Die Anstiege des XA- und XMCD-Signals von Co scheinen sich in der Summenregelanalyse gegenseitig aufzuheben, da abermals ein magnetisches Gesamtmoment von $m_{ges} \approx 1.3 \mu_B$ bestimmt wurde. Bei Fe wird ein kleiner Anstieg des magnetischen Spinmoments um $\Delta m_S = 0.1 \mu_B$ auf $m_S = 2.46 \mu_B$ beobachtet. Da diese kleine Änderung im Rahmen des Fehlerbalkens der Spinsummenregeln liegt, ist es schwierig diese Änderung als Auswirkung einer magnetostriktiven Gitterverzerrung auf die magnetischen Eigenschaften zu identifizieren. Hierfür müssten zusätzliche Messungen mit verschiedenen hohen Magnetfeldern durchgeführt werden. Gleichzeitig beobachtet man eine Abnahme des Verhältnisses von m_l/m_S von 2.5 % auf 0.7 % für Co und von 12.9 % auf 12.2 % für Fe. Diese Änderung des magnetischen Bahnmoments kann durch eine Verzerrung des Gitters durch das externe Magnetfeld hervorgerufen sein. Jedoch wurden die Messungen bei $B = 1$ T und $B = 3$ T entlang der leichten bzw. der harten Magnetisierungsrichtung durchgeführt. Daher kann dies auch ein Effekt der magnetokristallinen Anisotropie sein, die zu einer Anisotropie des magnetischen Bahnmoments führt. Dadurch ist das magnetische Bahnmoment entlang der

harten Magnetisierungsrichtung kleiner als entlang der leichten Magnetisierungsrichtung [175, 176].

Gemisch	Element	n_h	m_S	m_l	m_l/m_S	m_{ges}
			in μ_B	in μ_B	in %	in μ_B
$\text{Co}_2\text{Fe}_{1.019}\text{Si}_{1.205}$	Co	2.55	1.29 ± 0.19	0.010 ± 0.001	0.7 ± 0.1	1.30 ± 0.19
	Fe	4.00	2.46 ± 0.37	0.3 ± 0.03	12.2 ± 1.6	2.76 ± 0.37

Tabelle 5.7: Elementspezifische, magnetische Momente von Si-reichem Co_2FeSi aus XMCD-Messungen mit einem äußeren Magnetfeld $B = 3$ T. Es wurde die Anzahl unbesetzter d -Zustände n_h von SPR-KKR-Rechnungen verwendet [153]. Die Angabe der Momente ist in μ_B pro Atom. Es wird ein Fehler von 15 % für m_S und von 10 % für m_l angenommen.

Zusammenfassung

Die strukturellen und magnetischen Eigenschaften nicht stöchiometrischer Co_2FeSi -Gemische mit Fe- und Si-Überschuss wurden volumensensitiv mittels XRD und SQUID-Magnetometrie untersucht. Für beide nicht stöchiometrischen Filme konnte eine B2-Struktur nachgewiesen werden. Die Sättigungsmagnetisierung bei Raumtemperatur stimmt vor allem beim Si-reichen Gemisch gut mit den Vorhersagen aus *ab initio* Rechnungen für ein ähnliches Gemisch überein. Das Fe-reiche Gemisch hingegen weist eine um 20 % geringere Magnetisierung auf als die Theorie vorhersagt. Eine Untersuchung der elementspezifischen elektronischen Struktur mittels XAS offenbarte kleine Unterschiede. Insbesondere verschwindet die Satellitenstruktur ca. 3 eV oberhalb der Co L_3 -Kante, wenn ein Fe-Überschuss vorliegt. Eine Bestimmung der elementspezifischen, magnetischen Momente von Co zeigt für beide Stöchiometrien eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie. Bei Fe-Überschuss wird aber das magnetische Moment der Fe-Atome um $0.6 \mu_B$ kleiner bestimmt als in der Theorie ($\approx 2.8 \mu_B$). Gleichzeitig findet man im Si-reichen Gemisch eine gute Übereinstimmung der magnetischen Fe-Momente aus Experiment und Theorie. Dies kann damit begründet werden, dass die kleinen Si-Atome eher Zwischengitterplätze besetzen können als die großen Fe-Atome.

Aufgrund der theoretisch vorhergesagten Formgedächtniseigenschaften von $\text{Co}_2\text{Fe}_{0.75}\text{Si}_{1.25}$ wurden XAS- und XMCD-Messungen auch bei hohen Magnetfeldern ($B = 3$ T) durchgeführt, um eventuell vorliegende magnetostruktive Auswirkungen auf die elektronische Struktur und magnetische Eigenschaften elementspezifisch zu

untersuchen. Im Experiment konnte eine kleine Änderung in der Röntgenabsorption an den $L_{2,3}$ -Kanten von Co und Fe beobachtet werden. Damit einher ging auch eine Änderung der XMCD-Signale, was im Fall von Fe in einem leicht vergrößerten Spinmoment resultierte. Diese Ergebnisse sind ein erstes Indiz für Magnetostriktion in Si-reichem Co_2FeSi . Für einen Nachweis der Formgedächtnismetallizität müssen zusätzliche temperaturabhängige Magnetisierungs- oder Strukturuntersuchungen in Form von EXAFS-Messungen durchgeführt werden.

6 Untersuchung des Martensit-Austenit-Phasenübergangs in $\text{Ni}_{51.6}\text{Mn}_{32.9}\text{Sn}_{15.5}$ mit XAS und XMCD

Dieses Kapitel soll zum Abschluss erste Ergebnisse elementspezifischer Untersuchungen am Formgedächtnismetall $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ zeigen. Gleichzeitig soll aufgezeigt werden, welche zukünftigen Möglichkeiten die Elementspezifität der Röntgenabsorptionstechniken XAS und XMCD bei der Untersuchung solcher Gemische birgt. Formgedächtnismetalle zeichnen sich dadurch aus, dass sie beim Abkühlen einen strukturellen Phasenübergang von der kubischen Hochtemperaturphase (Austenit) in eine tetragonal verzerrte oder orthorhombische Struktur (Martensit) durchlaufen (Abb. 6.1). Damit einher gehen Änderungen der Abstände nächster Nachbarn und der Austauschwechselwirkungen zwischen den Atomen.

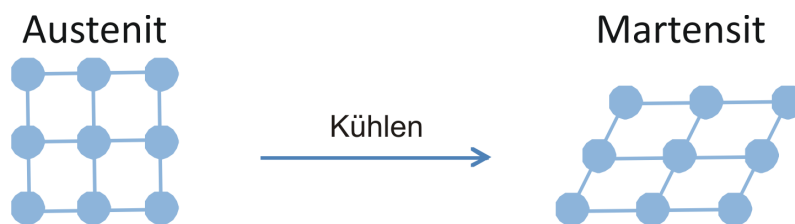


Abbildung 6.1: Schema des strukturellen Phasenübergangs von der kubischen Austenitphase (links) in die tetragonal verzerrte Martensitphase (rechts).

Ein klassisches Beispiel eines Heusler-Gemischs, das ein ferromagnetisches Formgedächtnismetall ist, ist Ni_2MnGa [177]. An diesem Gemisch wurde bereits eine Vielzahl von Experimenten durchgeführt, um die Grundlagen dieser besonderen Eigenschaft zu verstehen. Für Ni_2MnGa wurde in Röntgenabsorptionsuntersuchungen festgestellt, dass der strukturelle Phasenübergang mit elementspezifischen Änderungen der elektronischen Struktur verbunden ist [171]. Dies zeigt sich durch die

Existenz bzw. Nicht-Existenz einer Satellitenstruktur an der L_3 -Kante von Ni. Parallel wird eine Änderung des Verhältnisses von magnetischem Bahn- zu Spinmoment m_l/m_s beobachtet.

Das folgende Kapitel befasst sich mit dem nicht-stöchiometrischen Gemisch $Ni_{51.6}Mn_{32.9}Sn_{15.5}$. Die Anreicherung von Mn in Ni_2MnSn führt dazu, dass dieses Gemisch ein ferromagnetisches Formgedächtnismetall wird. Wird die Mn-Konzentration erhöht und die des Sn gesenkt, besetzen überschüssige Mn-Atome freie Gitterplätze des Sn-Untergitters. Die Übergangstemperaturen der strukturellen und magnetischen Eigenschaften können so eingestellt werden [9]. Eine mögliche Ursache für den strukturellen Phasenübergang wurde anhand temperaturabhängiger EXAFS-Messungen an den K-Kanten von Ni und Mn in $Ni_{50}Mn_{35}Sn_{15}$ in der Hybridisierung der Ni d -Zustände mit Mn d -Zuständen gefunden [178, 179].

6.1 Temperaturabhängige Magnetisierung

Zur Charakterisierung des strukturellen Phasenübergangs wird die temperaturabhängige Magnetisierung mittels SQUID-Magnetometrie gemessen. Dazu wird der 100 nm dicke $Ni_{51.6}Mn_{32.9}Sn_{15.5}$ -Film (Präparation durch A. Auge, Universität Bielefeld) zunächst über die Curie-Temperatur geheizt (Heiztemperatur $T = 350$ K) und dann ohne externes Magnetfeld auf $T = 30$ K gekühlt. Dann wird ein externes Magnetfeld von $B = 5$ mT angelegt. Während die Probe nun auf $T = 350$ K geheizt wird, wird eine ZFC-Kurve (engl.: zero field cooled) aufgenommen. Danach wird die Probe wieder auf $T = 30$ K abgekühlt und dabei eine FC-Kurve (engl.: field cooled) gemessen. Zum Abschluss wird die Probe nochmals auf $T = 350$ K geheizt und eine FH-Kurve (engl.: field heated) aufgezeichnet. Das externe Magnetfeld wurde so klein gewählt, weil ausschließlich die intrinsischen Eigenschaften des Gemischs untersucht werden sollen und man einen Einfluss des Magnetfelds auf die Eigenschaften des Films ausschließen möchte.

Abb. 6.2 (rechts oben) zeigt die ZFC- (schwarze Vierecke), FC- (rote Kreise) und FH-Kurven (grüne Dreiecke) des 100 nm dicken $Ni_{51.6}Mn_{32.9}Sn_{15.5}$ -Films im Temperaturbereich von $T = 30 - 350$ K. Zur Vereinfachung der Diskussion des Verlaufs der Magnetisierung wird die Messung des Films (Abb. 6.2, rechts oben) mit der temperaturabhängigen Magnetisierung von volumenartigem $Ni_{50}Mn_{35}Sn_{15}$ (Abb. 6.2, links oben) aus [9] verglichen.

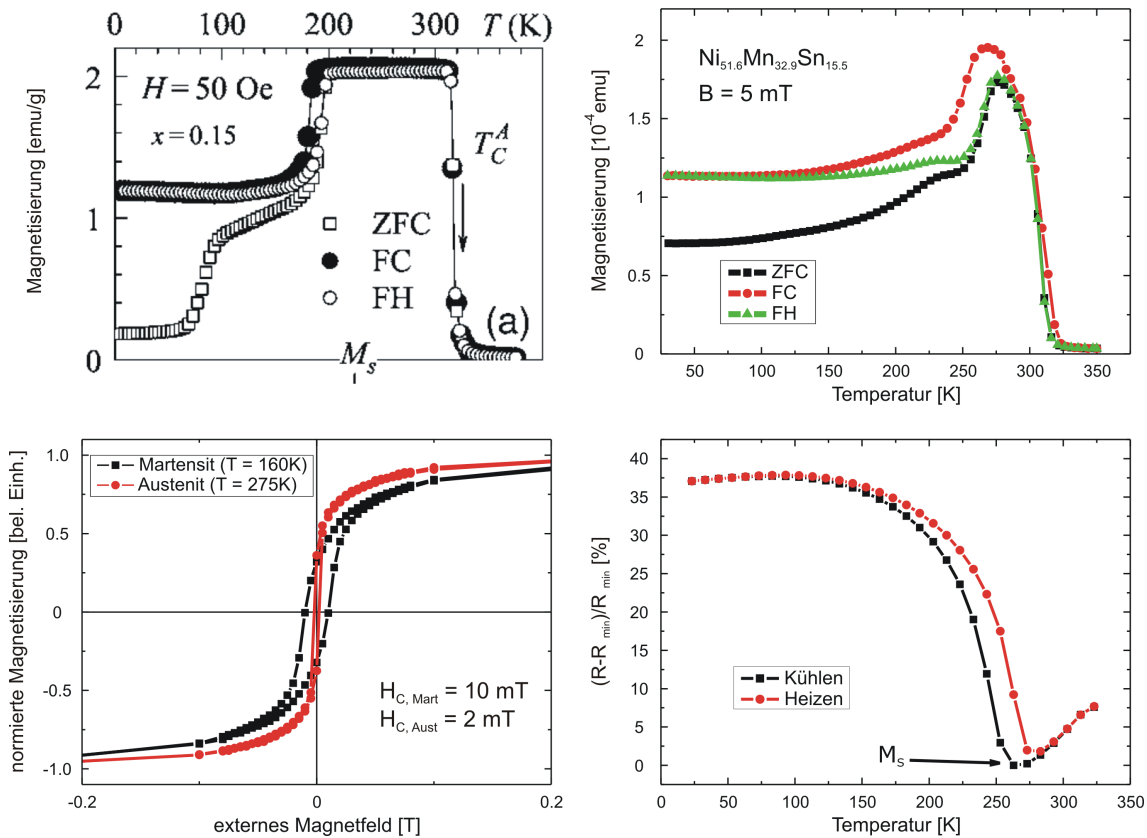


Abbildung 6.2: Oben: Temperaturabhängige Magnetisierung von volumenartigem $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ aus [9] (links) und eines 100 nm dicken $\text{Ni}_{51.6}\text{Mn}_{32.9}\text{Sn}_{15.5}$ -Films (rechts). Gezeigt sind die ZFC-, FC- und FH-Kurven gemessen bei einem externen Magnetfeld von $B = 5$ mT. Unten: Hysteresekurven (links) von $\text{Ni}_{51.6}\text{Mn}_{32.9}\text{Sn}_{15.5}$ gemessen in der Austenit- (rote Kreise) und der Martensitphase (schwarze Vierecke) und Temperaturabhängigkeit des Widerstands (rechts).

Für volumenartiges $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ wurde in [9] ein Phasenübergang von der kubischen Austenitphase in eine tetragonal verzernte Martensitphase berichtet. Kalorimetriemessungen und die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung bei einem kleinen externen Magnetfeld $B = 5$ mT (Abb. 6.2, links oben) ließen auf einen strukturellen Phasenübergang erster Ordnung schließen. Die volumenartige Probe hat eine Curie-Temperatur von $T_C \approx 320$ K und die Martensitphase bildet sich unterhalb der Martensitstarttemperatur $M_S \approx 180$ K aus. Die Änderung der Kristallstruktur führt zu verstärkten antiferromagnetischen Beiträgen durch die überschüssigen Mn-Atome auf Sn-Gitterplätzen. Dadurch sinkt die Magnetisierung unterhalb von M_S stark ab (ca. 40 %) [9]. Die Besonderheit der temperaturabhängigen Magnetisierung ist die thermische Hysterese zwischen den FC- und FH-Kurven. Die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung des 100 nm dicken Films wurde ebenfalls

mit einem externen Magnetfeld von $B = 5$ mT gemessen (Abb. 6.2, rechts oben). Auch hier wird eine Curie-Temperatur von $T_C \approx 320 \pm 5$ K beobachtet. Zwischen FC- und FH-Kurve wird eine breite thermische Hysterese mit einer Martensitstarttemperatur von $M_S = 260 \pm 5$ K beobachtet, bei der die Magnetisierung um etwa 40 % abnimmt, wie es in [9] für ein ähnliches Gemisch im Volumen beobachtet wurde. Temperaturabhängige Widerstandsmessungen von A. Auge aus der AG Hütten (Abb. 6.2, rechts unten) zeigen einen Anstieg des Widerstands von ca. 38 % unterhalb der Martensitstarttemperatur, welche hieraus zu $M_S = 255 \pm 5$ K bestimmt werden kann. Ein ähnlicher Effekt wurde auch in Ni-Mn-In-Gemischen beobachtet und wurde dort auf den strukturellen Phasenübergang zurückgeführt [180]. Eine detaillierte Diskussion der Grundlagen dieses Effekts wird in [181] gegeben. Die Messung der FC- und FH-Kurven ermöglicht nur eine Bestimmung der Martensitstarttemperatur, möchte man zusätzlich die Austenitstarttemperatur bestimmen, werden Kalorimetriemessungen benötigt. Während der Verlauf der FC- und FH-Kurven den Verlauf der Literaturdaten prinzipiell wiedergeben, beobachtet man bei der ZFC-Kurve einen deutlichen Unterschied. Abb. 6.2, links oben zeigt bei Temperaturen von $T \leq 80$ K eine Abnahme der Magnetisierung auf 10 % der Maximalmagnetisierung im Temperaturbereich $T = 180 - 300$ K. In Filmgeometrie liegt nur eine Abnahme auf etwa 35 % vor. Sowohl die Breite der thermischen Hysterese als auch die Differenz der ZFC-Kurven zwischen Literatur und der hier untersuchten Probe könnte durch die Grenzschichten mit dem MgO-Substrat und der MgO-Deckschicht entstanden sein. Die Atome werden durch die Grenzschichten auf ihren Positionen gehalten und der strukturelle Phasenübergang wird dadurch unterdrückt oder behindert. Eine ähnliche Beobachtung wurde durch Jakob et al. berichtet und wird im Verlauf dieses Kapitels noch genauer erörtert [171]. Ein Vergleich der Hysteresekurven von Austenit- ($T = 275$ K) und Martensitphase $T = 160$ K (Abb. 6.2, unten links) zeigt zudem eine Verfünfachung des Koerzitivfelds von $H_{C,Aust} = 2$ mT auf $H_{C,Mart} = 10$ mT. Gleichzeitig erhöht sich auch das Magnetfeld, das zur Sättigung der Probe notwendig ist, von $B \approx 50$ mT auf $B > 0.1$ T. In Hysteresemessungen an Ni_2MnGa in der Austenit- und Martensitphase konnte ein ähnlicher Effekt beobachtet werden. Hier wurde ein Anstieg der Koerzitivität von $H_{C,Aust} = 3$ mT auf $H_{C,Mart} \approx 30$ mT nachgewiesen [182]. Sowohl die Form der magnetischen Hysterese der Martensitphase als auch der Anstieg der Koerzitivität können nach [183] auf eine Verschiebung der leichten Magnetisierungsrichtung zurückgeführt werden. Während die leichte Magnetisierungsrichtung der Austenitphase in der Filmebene liegt, so ist sie in der Martensitphase parallel zur c-Achse des tetragonalen Gitters [183]. Somit liegt zwischen Filmebene und leichter Magnetisierungsrichtung ein Winkel von $\approx 45^\circ$ vor [183].

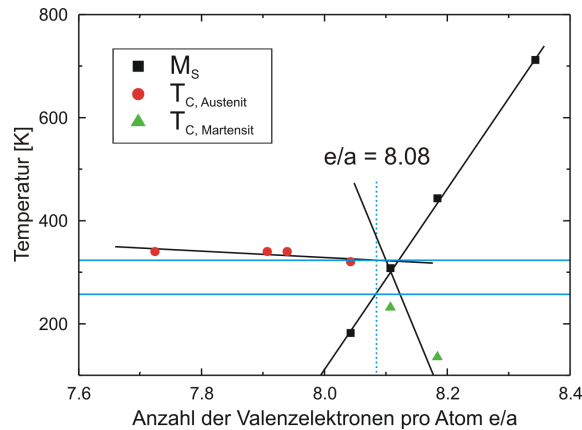


Abbildung 6.3: Abhängigkeit der Übergangstemperaturen von der Anzahl der Valenzelektronen pro Atom für Ni_2MnSn -Gemische mit unterschiedlichem Mn- und Sn-Anteil. Datenpunkte entnommen aus [9].

Untersuchungen von Krenke et al. an Ni_2MnSn -Gemischen mit verschiedenen Mn- und Sn-Konzentrationen offenbarten einen linearen Zusammenhang zwischen dem Verhältnis der Valenzelektronen pro Atom e/a und der Martensitstarttemperatur und den Curie-Temperaturen der Austenit- und Martensitphase [9, 184]. Abb. 6.3 zeigt den experimentell bestimmten Zusammenhang der oben genannten Größen anhand der Datenpunkte aus [9]. Da hier das Gemisch $\text{Ni}_{51.6}\text{Mn}_{32.9}\text{Sn}_{15.5}$ betrachtet wird, liegt ein Verhältnis von $e/a = 8.08$ vor. Die Curie-Temperatur der Austenitphase $T_{C, Austenit}$ und die Martensitstarttemperatur M_S können nun graphisch, wie in Abb. 6.3 gezeigt, bestimmt werden. Man erhält $T_{C, Austenit} = 322$ K und $M_S = 257$ K, was sehr gut mit den Ergebnissen der temperaturabhängigen Magnetisierungs- und Widerstandsmessungen übereinstimmt.

Aus der Literatur ist bekannt, dass in der Martensitphase große Verzerrungen durch externe Magnetfelder erzeugt werden können [169, 170]. Es lassen sich dadurch Bewegungen der Zwillingsgrenzen erzeugen, die zu einer Verschiebung der Übergangstemperatur des strukturellen Phasenübergangs führen. Ist ein solcher Effekt groß genug, dann könnte man bei konstanter Temperatur mit einem Magnetfeld die Kristallstruktur vom Martensit- in den Austenitzustand schalten. Dies wird auch feldinduzierter, magnetischer, inverser Martensitübergang FIRMT (engl.: field-induced reverse martensitic transition) genannt [184].

Im Folgenden wird die Temperaturabhängigkeit und damit die Auswirkung der Kristallstruktur auf die elektronische Struktur und den Magnetismus von Mn und Ni diskutiert. In [185] wird bereits auf die Wichtigkeit einer elementspezifischen Untersuchung der magnetischen Eigenschaften sowie der elektronischen Bandstruktur

hingewiesen. Insbesondere ist der Vergleich experimenteller Ergebnisse mit berechneten Zustandsdichten für ein tiefergehendes Verständnis der Grundlagen der magnetischen Formgedächtnismetalle von großer Bedeutung. Im folgenden werden zwei verschiedene Effekte diskutiert:

- Wie wirkt sich die veränderte strukturelle Phase auf die elektronische Struktur und die magnetischen Momente von Ni und Mn aus?
- Kann man in der Martensitphase Verzerrungen mittels eines Magnetfelds erzeugen und wie wirken diese sich auf die oben genannten Eigenschaften aus?

Temperaturabhängigkeit der elementspezifischen Magnetisierung von Ni und Mn

Der strukturelle Phasenübergang von Formgedächtnismetallen führt durch die geänderte Kristallstruktur im Gemisch zu veränderten Abständen der Atome. Dies sollte sich durch eine veränderte Hybridisierung der Zustände in der elektronischen Struktur sowie in den elementspezifischen magnetischen Eigenschaften niederschlagen. Die temperaturabhängigen Magnetisierungsmessungen wurden am DEIMOS-Strahlrohr an der Synchrotronstrahlungsquelle SOLEIL bei Paris durchgeführt (Details siehe [186]). Die elementspezifischen $M(T)$ -Kurven von Mn und Ni wurden bei einem externen Magnetfeld von $B = 5$ mT gemessen und es wurde die Helizität der Photonen umgekehrt, um ein dichroitisches Spektrum zu erhalten. Zur Bestimmung der Magnetisierung wurden komplette XMCD-Spektren gemessen und mittels Summenregelanalyse ausgewertet, da dies eine gleichzeitige Untersuchung der Änderung der elektronischen Struktur ermöglicht.

Abb. 6.4 zeigt die Ergebnisse der temperaturabhängigen XMCD-Untersuchungen (linke Spalte) an den Mn (unten) und Ni (oben) $L_{2,3}$ -Kanten und die Ergebnisse der Summenregelanalyse für die magnetischen Spin- m_S und Bahnmomente m_l (rechte Spalte). Für beide Elemente zeigen die XMCD-Signale eine gleiche Temperaturabhängigkeit. Für kleiner werdende Temperaturen von $T = 310$ K bis $T = 260$ K steigt die XMCD-Intensität an der L_3 -Kante an, wie man es bei einer normalen $M(T)$ -Kurve erwartet. Doch bei $T = 160$ K wird das XMCD-Signal kleiner, was in Übereinstimmung mit dem Ergebnis aus der SQUID-Magnetometrie ist (Abb. 6.2, rechts oben). Bei Ni beobachtet man eine Besonderheit im XMCD-Signal der L_3 -Kante, welches eine Doppelpeakstruktur aufweist. An der L_2 -Kante deutet sich ebenfalls eine Doppelstruktur an. Das XMCD-Signal des Mn zeigt einen ähnlichen spektralen Verlauf, wie es z.B. für Mn in Co_2MnSi oder Co_2MnAl bereits in Kap. 5.2 beobachtet wurde.

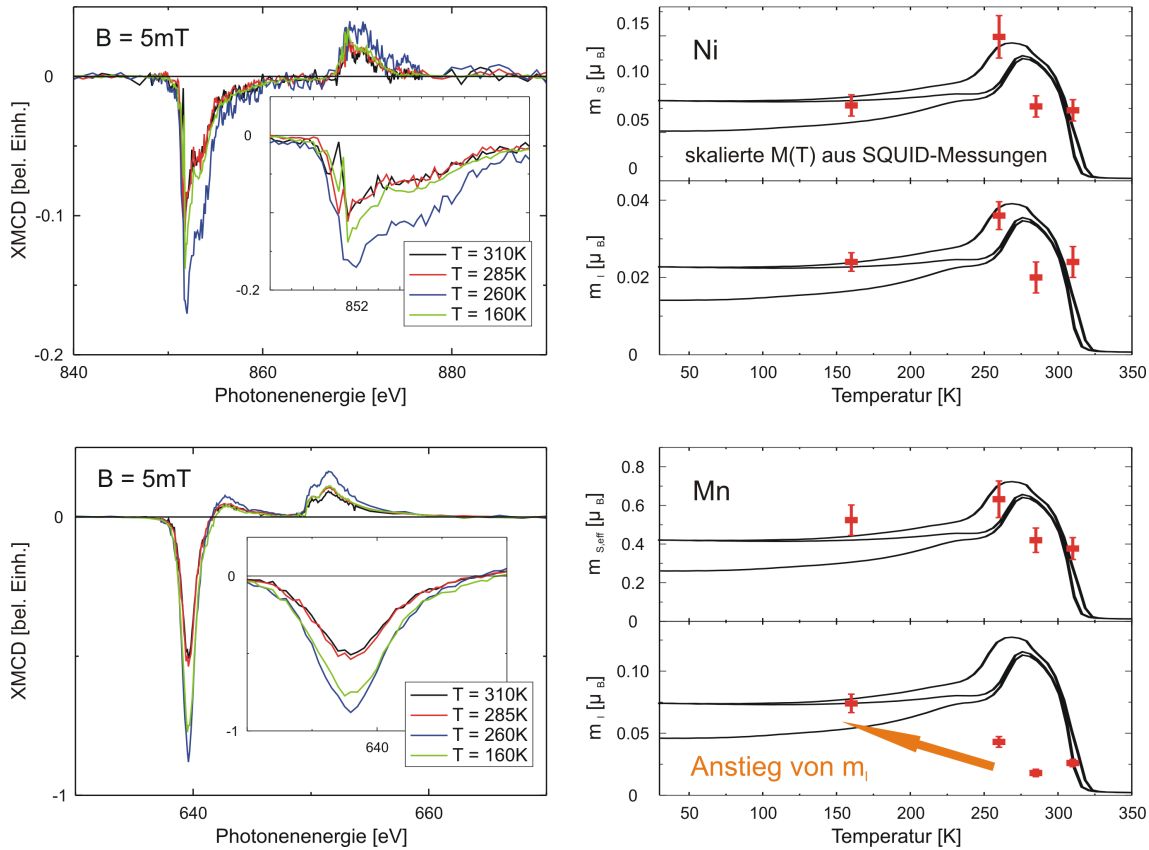


Abbildung 6.4: Linke Spalte: XMCD-Spektren an den Ni- (oben) und Mn- $L_{2,3}$ -Kanten (unten) gemessen bei einem Magnetfeld $B = 5$ mT im Temperaturbereich $T = 160 - 310$ K. Die Insets zeigen eine Vergrößerung des XMCD-Signals an der L_3 -Kante. Rechte Spalte: Magnetische Spin- und Bahnmomente von Ni (oben) und Mn (unten) aus der Summenregelanalyse der XMCD-Spektren. Als Vergleich wurde eine skalierte $M(T)$ -Kurve der SQUID-Messung eingefügt (schwarze Kurve).

In der rechten Spalte von Abb. 6.5 werden die magnetischen Spin- und Bahnmomente von Ni (oben) und Mn (unten) gezeigt. Für die Summenregelanalyse wurde die Anzahl unbesetzter d -Zustände aus SPR-KKR-Rechnungen von H. C. Herper entnommen. Die Berechnungen wurden für ein Gemisch der Form $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ durchgeführt. Für die kubische $L2_1$ -Struktur (Austenitphase) liefern diese Rechnungen für Mn und Ni Werte von $n_{Mn} = 4.55$ bzw. $n_{Ni} = 1.34$. In der tetragonal verzerrten Phase (Martensitphase) nimmt die Anzahl unbesetzter d -Zustände für beide Elemente ab, so dass man für Mn und Ni nur noch $n_{Mn} = 4.49$ bzw. $n_{Ni} = 1.23$ d -Löcher vorfindet. Wie in den XMCD-Auswertungen zuvor muss auch hier das magnetische Spinnmoment von Mn mit einem SCM von 1.5 korrigiert werden [151, 152]. Als Vergleich wird eine skalierte $M(T)$ -Kurve der SQUID-Messung (schwarze Kurve) gezeigt. Es fällt auf, dass der Verlauf des Spin- und Bahnmoments von Ni, sowie

des Spinmoments von Mn gut mit dem der SQUID-Messung übereinstimmen. Lediglich beim Bahnmoment von Mn deutet sich ein veränderter Verlauf an, da das Bahnmoment bei $T = 160$ K ansteigt. Die zur Untersuchung der Auswirkungen des strukturellen Phasenübergangs interessanteste Größe ist jedoch die Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses von Bahn- zu Spinmoment m_l/m_s .

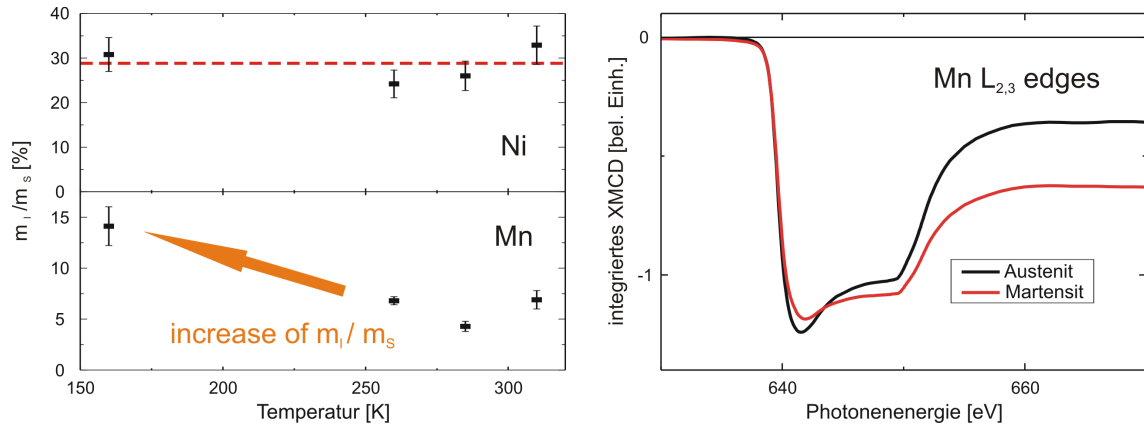


Abbildung 6.5: Links: Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses von Bahn- zu Spinmoment m_l/m_s von Ni und Mn. Rechts: Integriertes XMCD-Signal an den $L_{2,3}$ -Kanten von Mn in der Martensit- (rote Kurve) und der Austenitphase (schwarze Kurve).

Dieses wurde im Temperaturbereich von 160 – 310 K sowohl für Ni als auch für Mn mit den Summenregeln bestimmt (Abb. 6.5, links). Für Ni wird dabei keine signifikante Temperaturabhängigkeit beobachtet. Das Verhältnis m_l/m_s liegt hier im Bereich von etwa 28 %, was ein sehr hoher Zahlenwert ist. Eine Bestimmung der magnetischen Momente von Ni in $Ni_{50}Mn_{35}Sn_{15}$ mit dem SPR-KKR-Programm durch H. C. Herper ergab ein Verhältnis von Bahn- zu Spinmoment von 8.2 % in der kubischen Austenit- und eines von 9.8 % in der tetragonal verzerrten Martensitphase. Es muss hierbei berücksichtigt werden, dass die Bahnmomente aus SPR-KKR-Rechnungen meist um einen Faktor 2 - 3 zu klein sind [126], so dass das experimentell bestimmte Bahnmoment durchaus in der richtigen Größenordnung liegen kann. Bei Mn wird in der Austenitphase ($T = 260 - 310$ K) ein Verhältnis von $m_l/m_s = 5 - 6$ % beobachtet. Dieser Wert steigt in der Martensitphase auf mehr als das Doppelte der Austenitphase an, nämlich auf 13.5 %. Der große Anstieg von m_l/m_s kann auf die Ausbildung der verzerrten Martensitphase zurückgeführt werden. Die Abweichung von der kubischen $L2_1$ -Phase durch eine tetragonale Verzerrung unterbindet die Auslöschung des magnetischen Bahnmoments, wie man sie in kubischen Systemen normalerweise vorfindet. Die Theorie sagt hier ein Verhältnis von 2.2 % bzw. 3 % für die Austenit- und Martensitphase vorher. Ein ähnliches Verhalten wurde an FePt-Nanopartikeln beobachtet [187, 188], wo durch eine tetragonale Verzerrung ei-

ne Vergrößerung des Verhältnisses von Bahn- zu Spinmoment nachgewiesen werden konnte. Eine andere Erklärung für das sehr hohe, experimentelle Bahnmoment in der Austenitphase könnte darin liegen, dass der Film bei Zimmertemperatur keine kubische Phase hat, sondern eine M5- oder M7-Textur aufweist. Das System würde dann bereits eine Verzerrung des Kristallgitters aufweisen, was die hohen Bahnmomente erklären würde.

Zur Verdeutlichung der Auswirkung des strukturellen Phasenübergangs auf die magnetischen Eigenschaften werden die integrierten XMCD-Signale für Austenit- (schwarze Kurve) und Martensitphase (rote Kurve) in Abb. 6.5 (rechts) gezeigt. Aus Abb. 2.7, **b** wird deutlich, welche Integralwerte des XMCD-Signals für die Summenregelanalyse notwendig sind. Aus den integrierten XMCDs von Mn werden demzufolge zwei Dinge deutlich:

- Der Verlauf des integrierten XMCD-Signals unterscheidet sich für Austenit- und Martensitphase im Energiebereich von 640 – 650 eV. Typischerweise befinden sich bei Heusler-Gemischen in diesem Energiebereich hybridisierte Elektronenzustände, die durch einen Überlapp der Mn *d*-Zustände mit *s*- bzw. *p*-Elektronen der Nachbaratome zustandekommen. Der unterschiedliche Verlauf des XMCD-Integrals könnte daher auf eine Änderung der Hybridisierung durch den strukturellen Phasenübergang hinweisen.
- Oberhalb einer Photonenenergie von $E = 660$ eV weisen die XMCD-Integrale eine große Differenz auf. Da der Integralwert des XMCD zur Bestimmung der magnetischen Bahnmomente mittels der Summenregeln auf diesen Wert besonders sensitiv ist, kann daran bereits der Anstieg des magnetischen Bahnmoments erkannt werden. Je kleiner das XMCD-Integral oberhalb von $E = 660$ eV wird, desto kleiner wird auch das Verhältnis von Bahn- zu Spinmoment.

Änderung der elektronischen Struktur

Es wurde auch der Einfluss des strukturellen Phasenübergangs auf die elektronische Struktur untersucht. Abb. 6.6 zeigt einen Vergleich der XAS-Signale der Ni (**a**) und der Mn (**b**) $L_{2,3}$ -Kanten in der Austenit- (schwarze Kurve) und der Martensitphase (rote Kurve). Da die Unterschiede der Spektren sehr klein sind, wird unter den jeweiligen XA-Spektren zusätzlich die Differenz der XAS-Signale von Austenit- ($T = 310$ K) und Martensitphase ($T = 160$ K) gezeigt. Für Ni wird nur eine sehr kleine Änderung der elektronischen Struktur durch den strukturellen Phasenübergang an der L_3 -Kante beobachtet. In beiden Phasen wird die Satellitenstruktur **A** oberhalb der L_3 -Kante von Ni bei ca. 858 eV beobachtet. Diese Satellitenstruktur

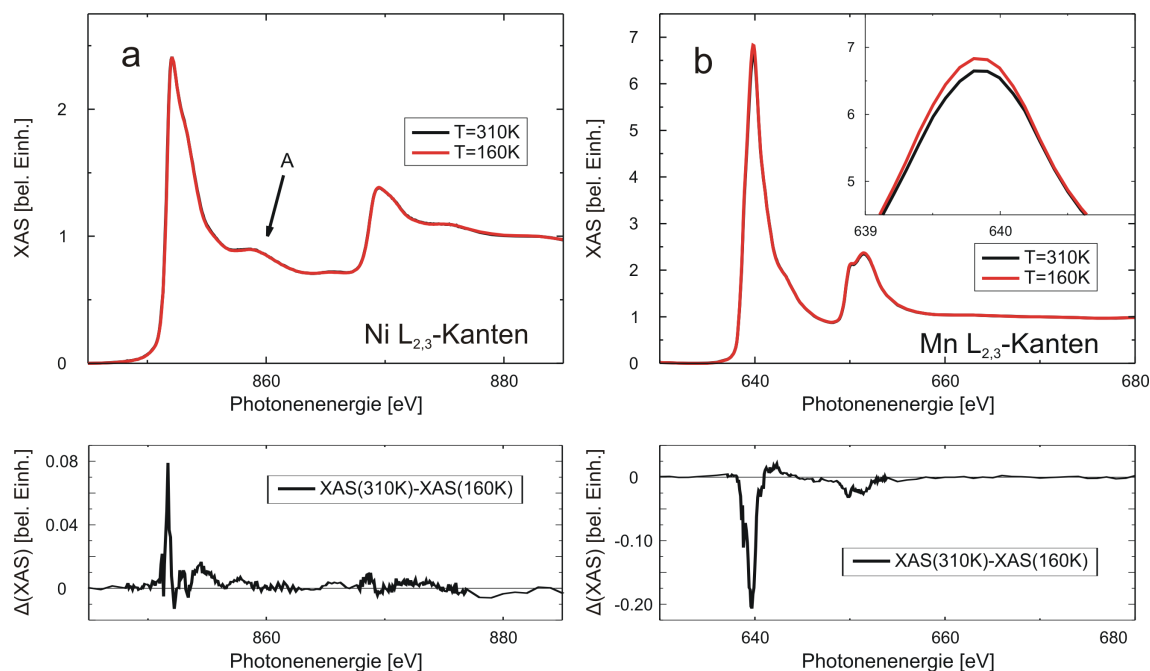


Abbildung 6.6: XAS der Ni (a) und Mn (b) $L_{2,3}$ -Kanten in der Austenit- (schwarze Kurve) und der Martensitphase (rote Kurve). Das Inset des Mn-XAS zeigt eine Vergrößerung der L_3 -Kante zur Verdeutlichung der kleinen Änderung des Signals. Unter den XAS-Signalen wird die jeweilige Differenz des XAS der Austenit- und Martensitphase (schwarze Kurve) gezeigt.

wurde bei Ni_2MnGa auch vorgefunden [171]. Dort wurde zudem ein Verschwinden dieser Struktur beim Übergang von der Austenit- in die Martensitphase beobachtet. Eine kombinierte XA- und XMCD-Messung im FY- und TEY-Modus an Ni_2MnGa durch Pörsch et al. konnte nachweisen, dass der strukturelle Phasenübergang an der Grenzschicht zur Deckschicht unterdrückt wird [189]. Da die hier gezeigten Ergebnisse im oberflächensensitiven TEY-Modus gemessen wurden, wäre ein solches Szenario auch für die hier gezeigten Messungen denkbar und würde die geringen Änderungen des Ni XAS-Signals erklären.

An den Mn $L_{2,3}$ -Kanten (Abb 6.6, b) wird jedoch eine deutlichere Änderung des XAS beobachtet. In der Martensitphase ist das Absorptionssignal sowohl an der L_3 - als auch an der L_2 -Kante leicht erhöht. Dies wird im Inset des Mn-XAS verdeutlicht. Das Differenzsignal des XAS von Mn der beiden strukturellen Phasen (Abb. 6.6, b unten) weist etwa die 2.5-fache Amplitude auf als es bei Ni der Fall ist. Gleichzeitig fällt auf, dass die Änderung der elektronischen Struktur von Mn Elektronenzustände im Energiebereich $E = 638 - 658$ eV beeinflusst.

6.2 Einfluss magnetischer Felder auf die Martensitphase

Ein interessantes Beispiel für eine Anwendung magnetischer Formgedächtnismetalle ist die Beeinflussung der strukturellen Eigenschaften durch ein externes Magnetfeld. In der Literatur wird berichtet, dass man durch Anlegen eines externen Magnetfelds in der Martensitphase große Verzerrungen in einem FSMA hervorrufen kann [169, 170]. Dies bewirkt eine Verschiebung der thermischen Hysterese und kann einen inversen Martensitübergang hervorrufen. Für Formgedächtnismetalle der Form Ni-Mn-Ga wurde eine Verschiebung der thermischen Hysterese von -10 K/T beobachtet [190].

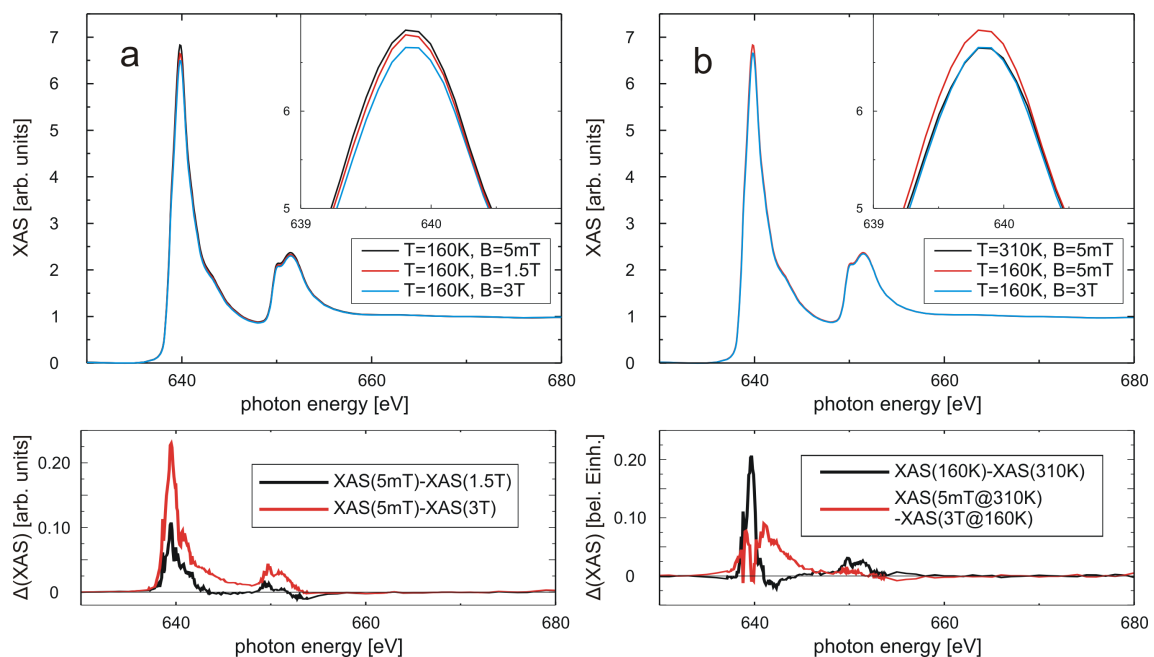


Abbildung 6.7: a: Magnetfeldabhängiges Mn-XAS gemessen bei $T = 160$ K. Es wurden Messungen bei $B = 5$ mT (schwarze Kurve), $B = 1.5$ T (blaue Kurve) und $B = 3$ T (rote Kurve) durchgeführt. Darunter wird die Differenz der XAS-Spektren der Legende entsprechend gezeigt. b: Vergleich des XAS von Martensit- (rote Kurve) und Austenitphase (schwarze Kurve) mit dem Mn-XAS bei einem Magnetfeld von $B = 3$ T und einer Temperatur von $T = 160$ K (blaue Kurve). Darunter wird die Differenz der XAS-Signale gezeigt.

Um dieses Verhalten zu untersuchen, wurden XAS- und XMCD-Messungen an den Mn und Ni $L_{2,3}$ -Kanten in hohen Magnetfeldern ($B = 3$ T) durchgeführt. Die Ergebnisse der XAS-Untersuchungen an den Mn $L_{2,3}$ -Kanten werden in Abb. 6.7 gezeigt. Die Abhängigkeit des Mn-XAS in der Martensitphase vom externen Magnetfeld

wurde bei einer Temperatur von $T = 160$ K gemessen (Abb. 6.7, **a**). Dazu wurden Magnetfelder der Größe 5 mT, 1.5 T und 3 T angelegt. Aus Abb. 6.7, **a** wird deutlich, dass die Intensität des XAS-Signals an den Mn $L_{2,3}$ -Kanten bei stärkeren Magnetfeldern abnimmt. Zur Verdeutlichung zeigt ein Inset im Mn-XAS eine Vergrößerung der L_3 -Kante. Unterhalb des XAS in Abb. 6.7, **a** wird die Differenz der XAS-Signale bei einem Magnetfeld von 5 mT und 1.5 T (schwarze Kurve) bzw. 3 T (rote Kurve) gezeigt. Hieraus wird deutlich, wie die Änderung der elektronischen Struktur mit einem ansteigenden Magnetfeld zunimmt. Zum Vergleich zeigt Abb. 6.7, **b** die XA-Spektren der Austenit- ($B = 5$ mT, $T = 310$ K) (schwarze Kurve) und der Martensitphase ($B = 5$ mT, $T = 160$ K) (rote Kurve) mit dem XAS gemessen bei $B = 3$ T und $T = 160$ K (blaue Kurve). Aus dem Inset wird deutlich, dass das Anlegen eines externen Magnetfelds von $B = 3$ T eine Änderung der elektronischen Struktur des Mn bewirkt. Das XA-Spektrum zeigt nun nahezu den gleichen Verlauf wie das XAS der Austenitphase. Lediglich die Linienbreite der L_3 -Kante ändert sich marginal. Diese Beobachtung könnte ein Hinweis auf eine feldinduzierte Änderung der strukturellen Phase von Martensit zu Austenit sein, die in der Literatur als feldinduzierter, inverser Martensitübergang FIRMT (engl.: field-induced reverse martensitic transition) bezeichnet wird. Für $Ni_{50}Mn_{35}Sn_{15}$ wurde in der Literatur eine Verschiebung der thermischen Hysterese von etwa -1.5 K/T berichtet [191, 192, 193]. Das bedeutet, bei einer Breite der thermischen Hysterese von 30 K wäre ein Magnetfeld von $B = 20$ T notwendig, um einen Übergang der Martensit- in die Austenitphase zu erzwingen. Bisher wurden jedoch nur polykristalline Proben untersucht, so dass die bekannten Werte nicht auf die Eigenschaften dieser einkristallinen Probe zutreffen müssen. Das Differenzsignal der XA-Spektren aus Abb. 6.7, **b** weist bei der Differenz des Spektrums der Austenitphase mit dem XAS bei $B = 3$ T und $T = 160$ K eine halb so große Amplitude an der L_3 -Kante auf, wie es die Differenz von Austenit- und Martensitphase ergibt. Es fällt zudem auf, dass der Hauptbeitrag des Differenzsignals des XA-Signals von Austenit- und Martensitphase energetisch mit der Position des Absorptionsmaximums der L_3 -Kante koinzidiert, während der Hauptbeitrag der Differenz der XA-Spektren von Austenitphase bei kleinem externen Magnetfeld ($B = 5$ mT) und der Martensitphase in einem hohen externen Magnetfeld ($B = 3$ T) um die Photonenenergie des L_3 -Maximums verteilt ist. D.h., die Reduktion der Linienbreite der L_3 -Kante von Mn ist die Ursache für die Differenz der XA-Spektren. An der L_2 -Kante ist die Differenz zwischen diesen beiden Spektren nahezu vollständig verschwunden. Es ist bekannt, dass die L_{21} -Struktur Mn-haltiger Heusler-Gemische eine hohe Lokalisierung der elektronischen Zustände bewirkt [38, 39, 40]. Dies zeigt sich in sehr schmalen Linienbreiten der XA- und

XMCD-Spektren. Die Reduktion der Linienbreite im Mn XAS durch Anlegen eines hohen Magnetfelds kann nun wie folgt verstanden werden:

Bei $T = 160$ K befindet sich die Probe in der tetragonal verzerrten Martensitphase. Die veränderten Atomabstände bewirken eine Änderung der Hybridisierung elektronischer Zustände und beeinflusst dadurch auch die Lokalisierung der Zustände. Legt man nun ein Magnetfeld von $B = 3$ T an, wird die Probe in die kubische Austenitphase gezwungen. Es liegt nun eine $L2_1$ -Struktur vor, in der die elektronischen Zustände stärker lokalisiert sind als in der Martensitphase, wodurch die Linienbreite der Absorptionskanten abnimmt.

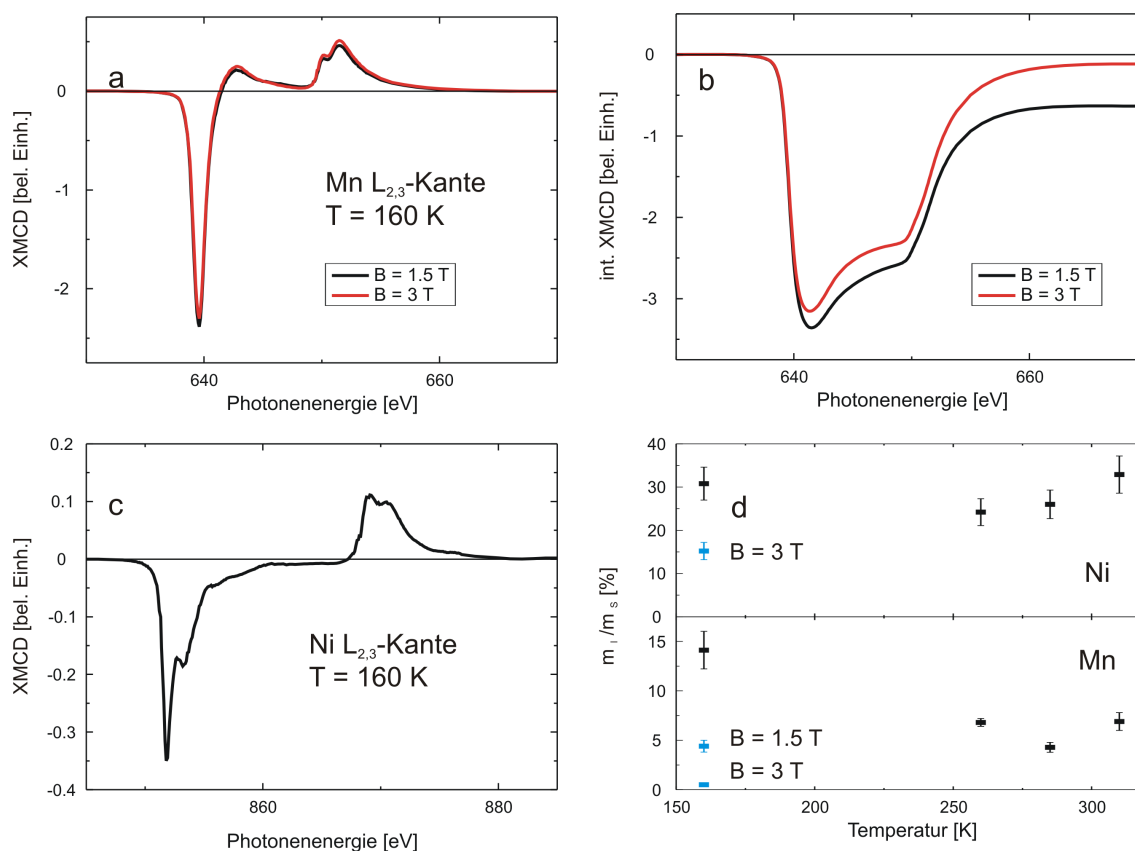


Abbildung 6.8: Oben: Mn-XMCD (a) bei einem Magnetfeld von $B = 3$ T (rote Kurve) und $B = 1.5$ T (schwarze Kurve) und die dazugehörigen integrierten XMCD-Signale (b). Unten: XMCD-Signal an den Ni $L_{2,3}$ -Kanten bei $B = 3$ T und $T = 160$ K (c) sowie das Verhältnis von Bahn- zu Spinmoment m_l/m_s als Funktion des Magnetfelds für Mn und Ni (blaue Quadrate) im Vergleich zu den temperaturabhängigen Ergebnissen gemessen mit $B = 5$ mT (d).

Nachdem die Auswirkungen hoher Magnetfelder auf die elektronische Struktur diskutiert wurden, zeigt Abb. 6.8, a nun einen Vergleich der XMCD-Signale von Mn bei

$B = 1.5$ T und $B = 3$ T. Abb. 6.2, unten links zufolge ist die Probe in der Martensitphase bereits bei einem Magnetfeld von $B = 0.2$ T magnetisch gesättigt. Daher wird angenommen, dass Unterschiede zwischen den XMCD-Signalen vom Einfluss des Magnetfelds auf die Kristallstruktur und die damit verbundene Änderung der Hybridisierung der Elektronen herrühren.

Beim Vergleich der XMCD-Signale (Abb. 6.8, **a**) fallen kleine Unterschiede auf. Bei einem Magnetfeld von $B = 3$ T (rote Kurve) ist die Größe des XMCD-Signals an der L_3 -Kante leicht verringert, während sie für die L_2 -Kante und den Überschwinger zwischen L_3 - und L_2 -Kante leicht erhöht ist. Diese kleinen Variationen in der Intensität werden in den integrierten XMCD-Signalen viel deutlicher (Abb. 6.8, **b**). Sowohl für $B = 1.5$ T (schwarze Kurve) als auch für $B = 3$ T (rote Kurve) ähnelt der Verlauf des XMCD-Integrals im Energiebereich von $E = 640 - 650$ eV sehr dem der kubischen Phase aus Abb.6.5, rechts. Oberhalb einer Photonenenergie von $E = 660$ eV ist der Wert des XMCD-Integrals für $B = 3$ T viel kleiner (-0.1) als bei $B = 1.5$ T (-0.6). Dies bedeutet, dass das Bahnmoment relativ zum Spinmoment bei $B = 3$ T kleiner ist. Das XMCD-Signal von Ni (Abb. 6.8, **c**) zeigt deutliche Feinstrukturen an der L_3 - und L_2 -Kante, wie sie auch für Ni in Ni_2MnGa andeutungsweise beobachtet wurden [171]. Die Ergebnisse des Verhältnisses von Bahn- zu Spinmoment aus der Summenregelanalyse werden in Abb.6.8, **d** gezeigt. Hier werden die Verhältnisse m_l/m_S für hohe Magnetfelder (blaue Quadrate) mit den temperaturabhängigen Messungen für $B = 5$ mT verglichen. Daraus geht hervor, dass das Verhältnis von m_l/m_S in der Martensitphase bei $B = 5$ mT für Mn 13.5 % beträgt und mit steigendem Magnetfeld abnimmt. Bei $B = 1.5$ T beträgt m_l/m_S nur noch 4.4 % und bei $B = 3$ T ist es auf etwa 0.5 % gesunken.

Nimmt man nun an, dass das externe Magnetfeld die thermische Hysterese verschiebt und somit den Martensitübergang umkehrt, kann man anhand der Entwicklung des Verhältnisses von Bahn- zu Spinmoment zu dem Schluss kommen, dass bei einem Magnetfeld von $B = 3$ T eine kubische Phase vorliegt. Dies würde aber auch bedeuten, dass die Probe zu Beginn der Messungen bei Zimmertemperatur bereits eine Verzerrung aufwies und die großen Bahnmomente für Ni und Mn dadurch zu begründen sind. Die Untersuchung des Phasenübergangs über das Verhältnis m_l/m_S ist aber nur indirekt. Für einen besseren und genaueren Nachweis müsste man temperaturabhängige und magnetfeldabhängige EXAFS-Messungen, beispielsweise an der ESRF in Grenoble, durchführen. Dadurch könnte die Änderung der nächsten Nachbarabstände, sowie die Umgebung von Ni oder Mn untersucht werden.

Technik	Element	m_S	m_l	m_l/m_S	m_{ges}
		in μ_B	in μ_B	in %	in μ_B
XMCD, 1.5 T	Mn	1.82	0.080	4.4	1.90
		± 0.27	± 0.008	± 0.6	± 0.27
XMCD, 3 T	Mn	1.88	0.010	0.5	1.89
		± 0.28	± 0.002	± 0.04	± 0.28
XMCD, 3 T	Ni	0.33	0.05	16	0.38
		± 0.05	± 0.01	± 2.8	± 0.05
SPR-KKR, Austenit $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$	Mn	3.613	0.022	0.6	3.635
	Mn(Sn)	-4.088	-0.012	0.3	-4.100
	Mn gemittelt	1.413	0.012	0.8	1.425
	Ni	0.195	0.016	8.2	0.211
SPR-KKR, Martensit $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$	Mn	3.443	0.03	0.9	3.473
	Mn(Sn)	-3.742	-0.015	0.4	-3.757
	Mn gemittelt	1.390	0.017	1.2	1.407
	Ni	0.174	0.017	9.8	0.191

Tabelle 6.1: Experimentell und theoretisch bestimmte magnetische Momente von $\text{Ni}_{51.6}\text{Mn}_{32.9}\text{Sn}_{15.5}$ aus SPR-KKR-Rechnungen und XMCD-Messungen. Es wird ein Fehler von 15 % für m_S und von 10 % für m_l angenommen.

Zusätzlich zum Verhältnis m_l/m_S wurden mit den Summenregeln die magnetischen Bahn- und Spinmomente von Mn ($B = 1.5, 3$ T) und Ni ($B = 3$ T) bestimmt (Tab. 6.1). Die experimentellen Ergebnisse von $\text{Ni}_{51.6}\text{Mn}_{32.9}\text{Sn}_{15.5}$ werden in der Tabelle mit Ergebnissen aus *ab initio* Rechnungen zu $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ verglichen. Die Summenregelanalyse ergibt für Mn bei $T = 160$ K für beide Magnetfelder ($B = 1.5, 3$ T) ein magnetisches Gesamtmoment von $m_{ges} \approx 1.9 \mu_B$ pro Atom. Beim Anstieg des Magnetfelds von $B = 1.5$ T auf $B = 3$ T ändern sich aber die Anteile von Spin- und Bahnmoment. Während man bei $B = 1.5$ T noch ein magnetisches Bahnmoment von $m_l = 0.08 \mu_B$ vorfindet, so ist dieses bei $B = 3$ T mit $m_l = 0.01 \mu_B$ beinahe komplett verschwunden. Vergleicht man die experimentellen Ergebnisse mit den magnetischen Momenten aus *ab initio* Rechnungen, dann fällt auf, dass das experimentell bestimmte, magnetische Gesamtmoment von Mn um ca. $\Delta m = 0.5 \mu_B$ größer gemessen wurde als erwartet. Betrachtet man die theoretischen, magnetischen Momente des Mn, dann fällt sofort auf, dass das magnetische Spinmoment der Mn-Atome auf einem Sn-Gitterplatz antiferromagnetisch an die Mn-Atome auf Mn-Gitterplätzen gekoppelt ist. Da, z.B. in der Austenitphase, das magnetische Gesamtmoment der Mn-Atome auf dem Sn-Untergitter mit $m_{ges} = -4.1 \mu_B$ zudem

auch größer ist als jenes der Mn-Atome im Mn-Untergitter $m_{ges} \approx 3.64 \mu_B$, hängt die Sättigungsmagnetisierung sehr stark von der Stöchiometrie ab. Berücksichtigt man die experimentelle Stöchiometrieabweichung von der theoretisch angenommenen, dann erhält man für Mn ein gemittelttes Gesamtmoment von $m_{ges} \approx 1.7 \mu_B$ pro Atom, was dem experimentellen Wert im Rahmen des Fehlers entspricht.

Im Fall von Ni erhält man ein Gesamtmoment von $m_{ges} = 0.38 \mu_B$ mit einem Verhältnis von Bahn- zu Spinmoment von $m_l/m_s = 16 \%$. Dieser Wert ist fast doppelt so groß wie der theoretisch bestimmte Wert von $m_{ges} = 0.211$ und $m_l/m_s = 9.8 \%$ in der Austenitphase. Da bereits das magnetische Moment von Mn im Experiment größer bestimmt wurde, könnte auch das zu große Moment von Ni ebenfalls durch die abweichende Stöchiometrie vergrößert sein. Der große Unterschied des Verhältnisses von Bahn- zu Spinmoment ist, wie bereits zuvor erwähnt, auf die erfahrungsgemäß vorhandene Differenz zwischen DFT-Rechnungen und Experiment zurückzuführen [126].

Umbesetzung der Elektronenzustände des Mn

Für Ni_2MnGa sagen theoretische Rechnungen vorher, dass sich eine Gitterverzerrung vor allem auf Minoritätselektronen auswirkt, während die Zustandsdichte der Majoritätselektronen nahezu konstant bleibt [194]. Beim Vergleich der XMCD-Signale an den Mn $L_{2,3}$ -Kanten in Abb. 6.8 fiel bereits auf, dass diese Signale leicht variieren. Da die Probe in beiden Fällen magnetisch gesättigt ist, sollte das gemessene XMCD-Signal in beiden Fällen gleich sein. Unter der Annahme, dass die thermische Hysterese durch das externe Feld stark genug verschoben wird, um eine Änderung der Kristallstruktur zu induzieren, kann man die Umbesetzung elektronischer Zustände spinabhängig anhand der unterschiedlichen XMCD-Signale untersuchen. In Abb. 6.9 werden hierfür die μ^+ - (**a**) und μ^- -Spektren (**b**) für $B = 1.5$ T (rote Kurve) und $B = 3$ T (schwarze Kurve) verglichen. Die spinselektive Anregung von Elektronen bei der Messung dichroitischer Spektren führt dazu, dass man in einem μ^+ -Spektrum die unbesetzten d -Zustände der \downarrow -Elektronen untersucht, während ein μ^- -Spektrum sensitiv für \uparrow -Elektronen ist. Unter den Graphen **a** und **b** wird zur Verdeutlichung der kleinen Unterschiede die Differenz der dichroitischen Spektren für unterschiedlich große Magnetfelder gezeigt.

Betrachtet man zunächst den Vergleich der μ^- -Spektren in Abb. 6.9, **a**, dann fällt auf, dass die Absorptionsintensität bei einem externen Magnetfeld von $B = 1.5$ T an den $L_{2,3}$ -Kanten im Vergleich zu einem externen Feld von $B = 3$ T leicht erhöht ist. Im Fall der μ^+ -Spektren ist die Absorptionsintensität nur an der L_3 -Kante

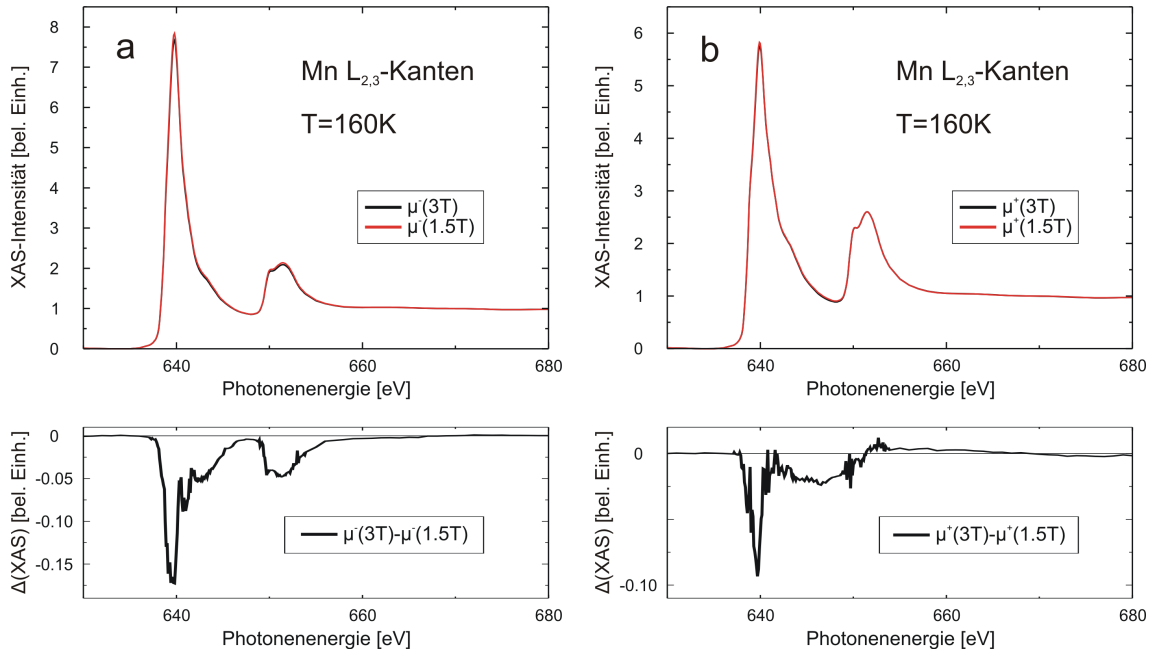


Abbildung 6.9: Vergleich der μ^- - (a) und μ^+ -Spektren (textbfb) bei externen Magnetfeldern von $B = 3$ T (schwarze Kurve) und $B = 1.5$ T (rote Kurve). Die Graphen darunter zeigen die Differenz $\Delta(\text{XAS})$ der jeweiligen Spektren.

leicht erhöht. Würde der strukturelle Phasenübergang eine spinabhängige Umbesetzung der elektronischen Zustände bewirken, erwartete man für die Differenz der XAS-Spektren bei $B = 3$ T und $B = 1.5$ T ein Spektrum ähnlich einem XMCD-Signal, da die Spin-Bahn-Wechselwirkung dazu führt, dass die Spinpolarisation der angeregten Elektronen für Zustände an der L₃- und L₂-Kante ein entgegengesetztes Vorzeichen haben [67]. Betrachtet man die Differenzsignale der μ^+ - und μ^- -Spektren (Abb. 6.9, unten), fällt auf, dass dies hier nicht der Fall ist. Das in [194] vorhergesagte Verhalten konnte demnach nicht nachgewiesen werden. Ein Grund könnte sein, dass sich der strukturelle Phasenübergang anders auf die elektronische Bandstruktur unseres nicht-stöchiometrischen Ni-Mn-Sn-Gemischs auswirkt, als es bei Ni₂MnGa der Fall ist. Eine andere Begründung könnte sein, dass die starke Änderung des magnetischen Bahnmoments von Mn die spinabhängige Umbesetzung dermaßen stark überlagert, dass ein Nachweis in diesen Messungen nicht gelungen ist.

Zusammenfassung

Die temperaturabhängige Magnetisierung eines 100 nm dicken Ni_{51.6}Mn_{32.9}Sn_{15.5}-Films aus SQUID-Messungen bei einem externen Magnetfeld von $B = 5$ mT weist auf einen strukturellen Phasenübergang von einer kubischen Austenit- in eine tetragonal verzernte Martensitphase hin. Die Curie-Temperatur liegt bei $T_C \approx 320$ K und

die Martensitstarttemperatur beträgt $M_S \approx 260$ K. Temperaturabhängige, element-spezifische Untersuchungen der spin- und bahnaufgelösten magnetischen Momente von Ni und Mn mittels XMCD-Spektroskopie zeigen ein nahezu temperaturunabhängiges Verhältnis von Bahn- zu Spinnmoment für Ni, während man bei Mn einen Anstieg des Verhältnisses von Bahn- zu Spinnmoment von $m_l/m_S = 5 - 6$ % bei Zimmertemperatur auf $m_l/m_S = 13.5$ % bei $T = 160$ K beobachtet. XAS-Messungen an den Ni und Mn $L_{2,3}$ -Kanten in der Austenit- und Martensitphase offenbarten eine kleine Änderung der elektronischen Bandstruktur, welche durch die veränderte Hybridisierung elektronischer Zustände in den verschiedenen Gitterstrukturen entsteht.

Durch Anlegen eines hohen Magnetfelds von $B = 1.5, 3$ T in der Martensitphase ($T = 160$ K) konnte die Auswirkung magnetfeldinduzierter Verzerrungen auf die elektronische Struktur von Mn untersucht werden. Das magnetfeldabhängige Verhalten des Verhältnisses von Bahn- zu Spinnmoment von Mn und Ni deutet darauf hin, dass das Magnetfeld den Kristall zurück in die Austenitphase zwingt und somit ein feldinduzierter, inverser Martensitübergang FIRMT vorliegen könnte. XMCD-Messungen bei verschiedenen hohen Magnetfeldern $B = 1.5, 3$ T zeigten kleine Variationen, welche auf den Einfluss des Magnetfelds auf die Kristallstruktur zurückgeführt werden, da die Probe für beide Magnetfelder bereits magnetisch gesättigt war.

7 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden verschiedene Heusler-Gemische in Probensystemen untersucht, die sowohl für die Spininjektion in einen Halbleiter ($\text{Fe}_3\text{Si}/\text{GaAs}(100)$) als auch für eine Anwendung als TMR-Element (z.B. $\text{MgO}(100)/\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{MgO}$ -Tunnelbarriere) Verwendung finden können, untersucht. Das Ziel war es die Auswirkungen verschiedener Arten von Unordnung auf die magnetischen Eigenschaften und die elektronische Bandstruktur zu untersuchen. Dazu wurden zum Einen die Auswirkungen der Grenzflächen auf die strukturelle Ordnung und den Magnetismus untersucht, aber auch die Zusammensetzung der verschiedenen Heusler-Gemische wurde variiert, um diesen Effekt zu untersuchen. Die Ergebnisse der einzelnen Kapitel werden im Folgenden zusammengefasst:

Grenzflächeneffekte beim Spininjektionssystem $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{GaAs}(100)$ Eine Mößbauer-spektroskopische Untersuchung von Fe_3Si -Filmen auf $\text{MgO}(100)$ und $\text{GaAs}(100)$ offenbarte eine Störung des Filmwachstums auf dem GaAs -Substrat durch eine Diffusion von Ga/As -Atomen an der Grenzschicht. Durch den Einbau einer 3 nm dicken MgO -Tunnelbarriere auf die GaAs -Oberfläche konnte die Interdiffusion unterdrückt und so ein epitaktisches Wachstum von Fe_3Si erreicht werden. DFT-Rechnungen, die eine Störung des Fe_3Si -Gitters durch Ga/As -Atome berücksichtigen, deuten nur auf eine kleine Verringerung der Spinpolarisation von -42.3 % im geordneten Zustand auf -36.8 %. Auch wenn das Wachstum von Fe_3Si auf $\text{GaAs}(100)$ gestört ist, so sind die Auswirkungen der Diffusion auf die Spinpolarisation klein. Dadurch ist das System $\text{Fe}_3\text{Si}/\text{GaAs}(100)$ weiterhin ein interessanter Kandidat für spintronische Anwendungen. Insbesondere die Verwendung einer MgO -Schicht als Tunnel- und Diffusionsbarriere bietet großes Potenzial für weitere Untersuchungen im Bereich des Tunnelmagnetwiderstands, mit dem Ziel TMR-Bauelemente mit Fe_3Si -Elektroden zu entwickeln.

Hybridisierung und Magnetismus von Co_2 -basierten Gemischen Der Einfluss des Y- und des Z-Atoms auf die elementspezifischen, magnetischen Eigenschaften und die elektronische Struktur wurde für stöchiometrische Co_2 -basierte Heusler-Gemische für $Y = \text{Mn}, \text{Fe}$ und $Z = \text{Si}, \text{Al}$ untersucht. Ein Vergleich experimentel-

ler Röntgenabsorptionsdaten mit DFT-Rechnungen ermöglichte es, den Unterschied der Hybridisierung elektronischer Zustände des Co in Co_2MnSi und Co_2FeSi zu entschlüsseln. Eine Untersuchung der elektronischen Struktur von Co und Mn an einer $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{MgO}$ -Grenzschicht deutet auf einen Anstieg der unbesetzten d -Zustände des Mn hin, während bei Co keine Veränderungen beobachtet werden. Dieses Verhalten ist theoretischen Berechnungen von Kratzer et al. [159] zufolge mit einer MnSi-Koordination an der Grenzschicht verbunden. Des Weiteren wurden nichtstöchiometrische Co_2FeSi -Gemische untersucht. DFT-Rechnungen von H. C. Herper sagen vorher, dass eine Zusammensetzung von $\text{Co}_2\text{Fe}_{0.75}\text{Si}_{1.25}$ Eigenschaften eines Formgedächtnismetalls zeigt. In Röntgenabsorptionsexperimenten konnte hier eine Abhängigkeit der elektronischen Struktur vom externen Magnetfeld festgestellt werden. Eine solche Änderung kann durch magnetostruktive Effekte hervorgerufen sein, da eine induzierte Gitterverzerrung zu einer Änderung der Hybridisierung elektronischer Zustände führt. Ein solches Verhalten ist für die Martensitphase von Formgedächtnismetallen bekannt [169, 170] und ist ein erstes Indiz dafür, dass Si-reiches Co_2FeSi tatsächlich ein Formgedächtnismetall sein könnte. Mit einer experimentellen Stöchiometrie von $\text{Co}_2\text{Fe}_{1.019}\text{Si}_{1.205}$ könnten hier weitere Messungen an Proben, die die theoretisch angenommene Stöchiometrie besser treffen, interessant sein. Insbesondere eine temperaturabhängige Untersuchung der Magnetisierung bis hin zur Curie-Temperatur wäre hier interessant, um eventuell vorhandene Übergangstemperaturen des Martensit-Austenit-Übergangs zu bestimmen.

Martensit-Austenit-Übergang von $\text{Ni}_{51.6}\text{Mn}_{32.9}\text{Sn}_{15.5}$ Durch temperaturabhängige XMCD-Messungen an den Ni und Mn $L_{2,3}$ -Kanten konnte die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Momente elementspezifisch untersucht werden. Für Mn wird ein Anstieg des Verhältnisses von Bahn- zu Spinnmoment von $\approx 4\%$ in der Austenit- zu 13.5% in der Martensitphase beobachtet. Gleichzeitig bleibt das Verhältnis m_l/m_s von Ni nahezu konstant bei 28% . Es konnten auch kleine Unterschiede der XA-Signale von Ni und Mn für die verschiedenen Phasen von $\text{Ni}_{51.6}\text{Mn}_{32.9}\text{Sn}_{15.5}$ nachgewiesen werden, die durch die veränderte Kristallstruktur und der damit verbundenen Änderung der Hybridisierung elektronischer Zustände erklärt werden kann. Das Feld der Formgedächtnismetalle bietet vielerlei Angriffspunkte für zukünftige Untersuchungen. So wäre es beispielsweise interessant, die Einflüsse von Grenzschichten zu Substrat und Deckschicht zu untersuchen. Eine schichtdickenabhängige Untersuchung der temperaturabhängigen Magnetisierung sowie der elektrischen Leitfähigkeit kann den Effekt von Grenzschichten auf den Martensit-Austenit-Übergang offenbaren. Gleichzeitig könnte man die Übergangstemperaturen des strukturellen und des magnetischen Phasenübergangs durch eine

Beimischung zusätzlicher Elemente, wie z.B. Co oder V, einstellen. Ersetzt man in einem Mn-reichen Ni_2MnSn -Gemisch einige Ni-Atome durch Co-Atome, so wirkt sich dies stark auf die temperaturabhängige Magnetisierung aus (Abb. 7.1). Eine Beimischung von V in ein Gemisch der Form $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{Sn}_{15}$ beispielsweise soll theoretischen Berechnungen zufolge zu einem großen inversen magnetokalorischen Effekt führen [195]. Es sollte hier also in engem Kontakt mit Arbeitsgruppen der theoretischen Physik nach neuartigen Gemischen gesucht werden.

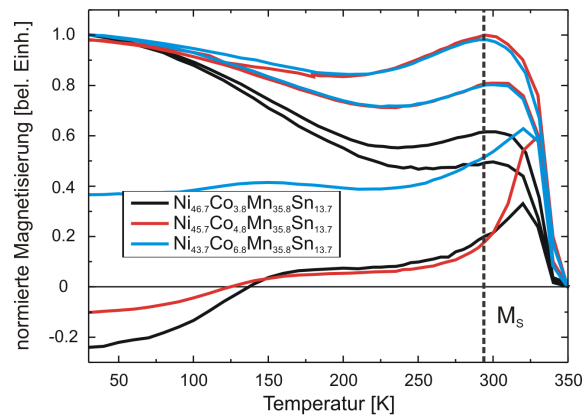


Abbildung 7.1: Temperaturabhängige Magnetisierungskurven (ZFC-, FC- und FH-Kurven) von Mn-reichen Ni_2MnSn -Gemischen in denen 3.8 % (schwarze Kurve), 4.8 % (rote Kurve) und 6.8 % (blaue Kurve) der Ni-Atome durch Co ersetzt wurden. Die $M(T)$ -Kurven wurden auf die maximale Magnetisierung normiert.

8 Anhang

8.1 Wichtige Daten und Ergebnisse bezüglich der Summenregelanalyse

Übersicht der elementspezifischen, magnetischen Momente verschiedener Heusler-Systeme aus Theorie und Experiment

Heusler-System	Element	m_S	m_l	Ref.
Cu ₂ MnAl	Cu	≤ 0.05	-	[196]
	Mn	≈ 3	-	[20]
Co ₂ MnSi	Co	1.1	0.03	[19, 29, 36, 197]
	Mn	3	0.04	[126, 165, 198]
Co ₂ MnAl	Co	0.75	0.1	[126, 165]
	Mn	2.6	0.02	[19, 28]
Co ₂ FeSi	Co	1.4	0.1	[14, 29]
	Fe	2.9	0.1	[126, 168]
Co ₂ FeAl	Co	1.1	0.05	[126, 165, 199]
	Fe	2.7	0.06	
Ni ₂ MnSn	Ni	≈ 0.2	-	[44, 45]
	Mn	≈ 3.5	-	

Tabelle 8.1: Mittelwerte der magnetischen Spin- und Bahnmomente, der hier untersuchten Heusler-Gemische, aus der Literatur. Für Cu₂MnAl und Ni₂MnSn werden die Gesamtmomente der Konstituenten angegeben.

Anzahl der unbesetzten d -Zustände verschiedener Heusler-Systeme für die Summenregelanalyse

Heusler-System	Element	Z-Atom = Al	Z-Atom = Si
Cu ₂ MnAl	Cu	0.49	
	Mn	4.49	
Co ₂ MnSi	Co		2.24
	Mn		4.52
Co ₂ MnAl	Co	2.615	
	Mn	4.999	
Co ₂ FeSi	Co		2.28
	Fe		3.48
Co ₂ FeAl	Co	1.93	
	Fe	3.29	
Fe ₃ Si	Fe		3.33
Co ₂ Fe _{1.313} Si _{0.894}	Co		2.63
	Fe		3.97
Co ₂ Fe _{1.019} Si _{1.205}	Co		2.55
	Fe		4
Austenit: Ni ₅₀ Mn ₃₅ Sn ₁₅	Ni	1.34 [153]	
	Mn	4.55 [153]	
Martensit: Ni ₅₀ Mn ₃₅ Sn ₁₅	Ni	1.23 [153]	
	Mn	4.49 [153]	
VolumenMaterial	Fe	3.39 [76, 128]	
	Co	2.43 [128]	
	Ni	1.45 [200]	

Tabelle 8.2: In der Summenregelanalyse verwendete Anzahl der unbesetzten d -Zustände für die verschiedenen Heusler-Systeme

Untersuchte Absorptionskanten

Element	L ₃ -Kante in [eV]	L ₂ -Kante in [eV]	K-Kante in [eV]
Mn	638.7	649.9	
Fe	706.8	719.9	
Co	778.1	793.2	
Ni	852.7	870.0	
Cu	932.7	952.3	
Al			1559.6
Si	99.42	99.82	1839.0

Tabelle 8.3: Energien der hier untersuchten Absorptionskanten aus [201].

8.2 Korrektur von Sättigungseffekten

Für die Auswertung der XMCD-Daten von Fe₃Si und Cu₂MnAl mussten Sättigungseffekte korrigiert werden. Diese treten auf, wenn die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung $1/\mu(E)$ die gleiche Größenordnung hat, wie die mittlere freie Weglänge der Elektronen λ_e . Dadurch wird die Intensität der Absorption insbesondere an den Absorptionskanten verringert und führt zu einem Fehler in der Bestimmung der magnetischen Bahn- und Spinmomente mittels der Summenregeln. Dieser Effekt verstärkt sich je streifender der Einfallswinkel der auftreffenden Röntgenstrahlung relativ zur Probenoberfläche ist. Zur Korrektur der Sättigungseffekte wurde das Programm SATEFF von A. Scherz verwendet [65]. Grundlagen zur Korrektur von Sättigungseffekten können in [47, 97] gefunden werden. Bei der Korrektur der Spektren wurden die Whitelines der XMCD-Messungen unter streifendem Lichteinfall mit einer Messung unter senkrechtem Lichteinfall verglichen. Die Sättigungseffekte wurden unter der Annahme, dass die Sättigungseffekte unter senkrechtem Lichteinfall vernachlässigbar sind, korrigiert. Um die experimentellen Spektren von Sättigungseffekten bereinigen zu können wird der Absorptionskoeffizient $\mu(E)$ berechnet und im Programm verwendet [202].

Abb. 8.1 zeigt den Ablauf der Korrektur am Beispiel der Mn L_{2,3}-Kanten von Mn in Cu₂MnAl. In Abb. 8.1 **a** wird der Vergleich eines Mn-XAS gemessen bei 90° (schwarze Kurve) mit einer Messung bei 45° (rote Kurve) vor Korrektur der Sättigungseffekte gezeigt. Nach der Korrektur liegen die Graphen der beiden Messungen nahezu perfekt aufeinander (Abb. 8.1 **b**).

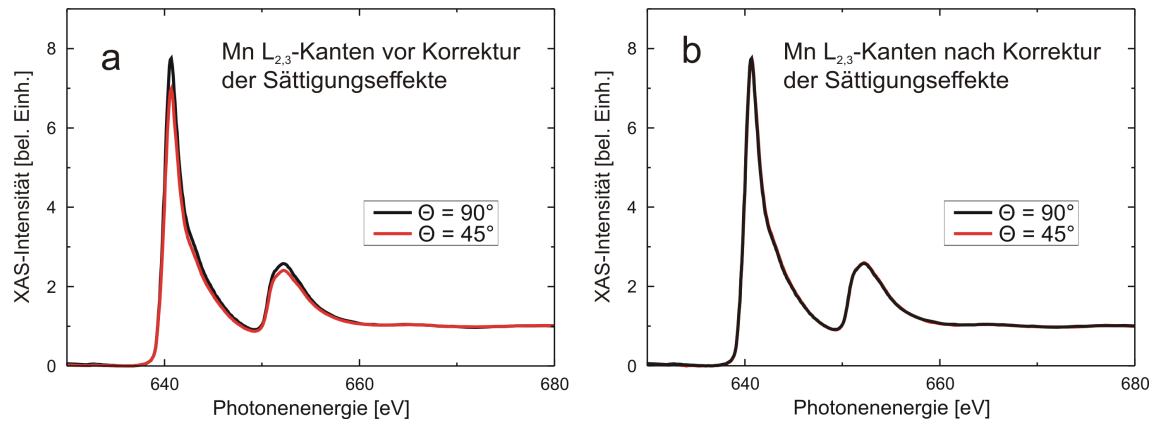


Abbildung 8.1: Korrektur der Sättigungseffekte am Beispiel der Mn $L_{2,3}$ -Kanten von Mn in Cu_2MnAl . Gezeigt wird ein Vergleich der XA-Spektren unter senkrechtem Lichteinfall (schwarze Kurve, $\Theta = 90^\circ$) und der Whiteline der XMCD-Messung unter streifendem Lichteinfall (rote Kurve, $\Theta = 45^\circ$) vor (a) und nach Korrektur des Messsignals (b).

8.3 Ergänzende XA- und XMCD-Ergebnisse

Induzierter Magnetismus von Si in Fe_3Si und Co_2FeSi

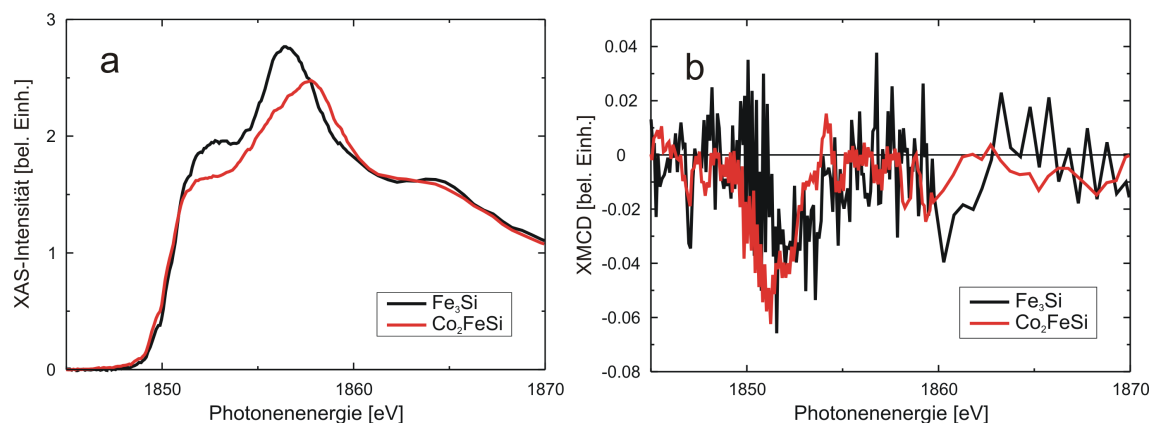


Abbildung 8.2: a zeigt das XA-Spektrum der Si K-Kante von Si in Fe_3Si (schwarze Kurve) und Co_2FeSi (rote Kurve). In b werden die entsprechenden XMCD-Signale bei Zimmertemperatur miteinander verglichen.

Das induzierte magnetische Moment von Si wurde exemplarisch für Fe_3Si in Kap. 4.3 mit entsprechenden *ab initio* Rechnungen diskutiert. Ähnliche Messungen wurden auch am Heusler-Gemisch Co_2FeSi durchgeführt. Abb 8.2 a zeigt das XAS der Si K-Kante von Si in Fe_3Si (schwarze Kurve) und in Co_2FeSi (rote Kurve). Es werden Unterschiede in der elektronischen Struktur deutlich, die der Diskussion aus Kap. 5.2 folgen. Die dazugehörigen XMCD-Signale in Abb. 8.2 b weisen eine ähnlich große

Amplitude auf und zeigen, dass sowohl im Fall von Fe_3Si als auch bei Co_2FeSi das magnetische Signal der Si K-Kante im Energiebereich der Schulter des XA-Spektrums bei $E = 1850$ eV herrührt.

Elektronische Struktur von Si in nicht-stöchiometrischen Co_2FeSi -Gemischen

Abb. 8.3 zeigt Röntgenabsorptionsmessungen an der Si K-Kante für Co_2FeSi -Gemische mit verschiedenen Stöchiometrien. Es wurden folgende Gemische untersucht:

$\text{Co}_2\text{Fe}_{1.313}\text{Si}_{0.894}$ (schwarze Kurve), $\text{Co}_2\text{Fe}_{1.019}\text{Si}_{1.205}$ (rote Kurve) und Co_2FeSi (grüne Kurve).

In allen drei Gemischen erhält man einen ähnlichen Verlauf, wie er auch in Kap. 4.3 für Si in Fe_3Si beobachtet und beschrieben wurde. Die Spektren setzen sich aus einer Schulter bei $E = 1845$ eV, einem Peak bei $E \approx 1853$ eV und einer breiten Oszillation bei $E = 1858$ eV zusammen. Insbesondere beobachtet man eine leicht erhöhte Absorptionsintensität, wenn die Zusammensetzung von der perfekten Stöchiometrie abweicht. Davon abgesehen ist kein eindeutiger Trend erkennbar.

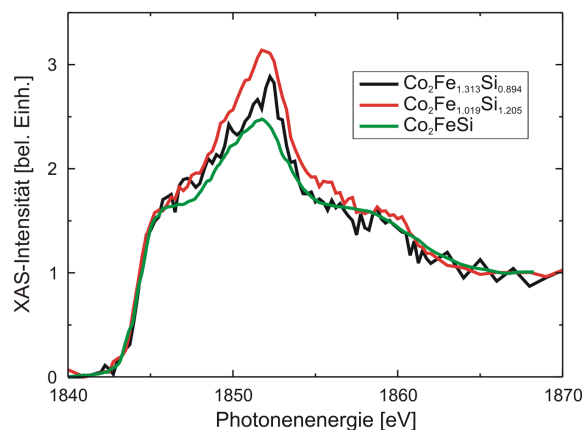


Abbildung 8.3: Vergleich der XA-Spektren der Si K-Kante von Si in Co_2FeSi -Gemischen mit verschiedenen Stöchiometrien.

8.4 Einfluss von Unordnung auf die elementspezifische, elektronische Struktur von Cu_2MnAl

8.4.1 Einleitung

Einer der wichtigsten Gründe, wieso Heusler-Systeme von großem, wissenschaftlichem Interesse sind, ist die bereits erwähnte ferromagnetische Halbmetallizität vieler dieser Systeme [5, 15]. Der mit dieser Eigenschaft verbundene hohe Grad der Spinpolarisation P an der Fermi-Energie E_F ist eine Voraussetzung für eine Anwendung dieser Materialien in spintronischen Bauteilen mit einer hohen Effizienz. Die Halbmetallizität ist stark an die $L_{2,3}$ -Struktur dieser Materialien gekoppelt, welche laut theoretischer Berechnungen der Grundzustand vieler Heusler-Gemische ist. Unordnung im Kristallgitter wirkt sich auf die Spinpolarisation aus, da sie zur Bildung von Zuständen innerhalb der Bandlücke führen und somit eine Reduktion der Spinpolarisation bewirken kann [203, 204].

Im Experiment wird die $L_{2,3}$ -Struktur nur teilweise erreicht. Deshalb befassen wir uns im folgenden Kapitel mit der Auswirkung der Ordnung des Kristallgitters auf die elementspezifischen elektronischen und magnetischen Eigenschaften von Cu_2MnAl . Bei Cu_2MnAl handelt es sich um einen Ferromagneten mit einer Curie-Temperatur von $T_C = 603$ K und einem magnetischen Moment von $M_S \approx 3 \mu_B$ pro Mn-Atom (Tab. 2.2). Das Gemisch zeigt keine halbmetallischen Eigenschaften ($P = 18$ %, aus Berechnungen der Zustandsdichte im Rahmen dieser Arbeit entnommen), fungiert in unserem Fall jedoch als Modellsystem. Insbesondere wird die Änderung der elektronischen und magnetischen Eigenschaften beim Unordnungs-Ordnungs-Übergang elementspezifisch mittels XA- und XMCD-Spektroskopie an den Cu und Mn $L_{2,3}$ -Kanten untersucht und mit theoretischen Berechnungen mit dem SPR-KKR-Programm von H. Ebert verglichen [53, 148, 149].

8.4.2 Probencharakterisierung und Präparation

In einer Kooperation innerhalb des SFB 491 mit der AG Westerholt von der Ruhr-Universität Bochum wurde ein 50 nm dicker Cu_2MnAl -Film auf ein $\text{MgO}(100)$ -Substrat mittels Magnetron-Sputtering gewachsen. Während des Filmwachstums war die Substrattemperatur bei Zimmertemperatur und die Wachstumsrate war $r = 0.07 \text{ \AA/s}$. Der Basisdruck der Kammer lag beim Verdampfen bei $p = 5 \cdot 10^{-9}$ mbar.

Der Film wurde direkt in situ mit einer 3 nm dicken Al-Schicht abgedeckt. Das Cu_2MnAl -Target wurde mittels Rutherford-Rückstreuung RBS (engl.: Rutherford backscattering) hinsichtlich der Stöchiometrie untersucht und bestätigte die atomaren Verhältnisse mit 50 at.% Cu, 25 at.% Mn und 25 at.% Al. Weitergehende Untersuchungen die strukturellen und magnetischen Eigenschaften betreffend von D. Erb, weisen darauf hin, dass die Stöchiometrie der Filme nicht signifikant von der des Targets abweicht [205]. Ein Problem des Wachstums von Heusler-Systemen ist, dass die Substrattemperatur beim Wachstum hoch genug gewählt werden muss, damit die Atome genug Energie besitzen, um einen geordneten Film zu bilden [206, 207]. Es ist aber auch möglich einen ungeordneten Film im nachhinein durch Heizen zu ordnen [208]. In dieser Arbeit wurde der Cu_2MnAl -Film zunächst im ungeordneten Zustand am Synchrotron untersucht und dann dort für eine Stunde auf ca. 600 K geheizt und so ein geordneter, ferromagnetischer Film erhalten (siehe Kapitel 8.4). Eine detaillierte Beschreibung zur Herstellung von Cu_2MnAl -Filmen auf MgO wird in [163, 205] gegeben. Vorarbeiten dieser Gruppe bezüglich des Wachstums solcher Filme auf verschiedenen Substraten und den daraus resultierenden magnetischen und strukturellen Eigenschaften von Cu_2MnAl können in [163, 205] gefunden werden. Aus diesen Arbeiten geht hervor, dass die Cu_2MnAl -Filme nach dem Wachstum auf MgO(100) bei Zimmertemperatur zunächst röntgenamorph wachsen und Spinglasverhalten zeigen [163, 205]. Erst nach dem Heizen auf $T \approx 600$ K für eine Stunde erhält man einen Film der bei Zimmertemperatur ferromagnetisch ist und im XRD-Spektrum (200)- und (400)-Überstruktureflexe aufweist.

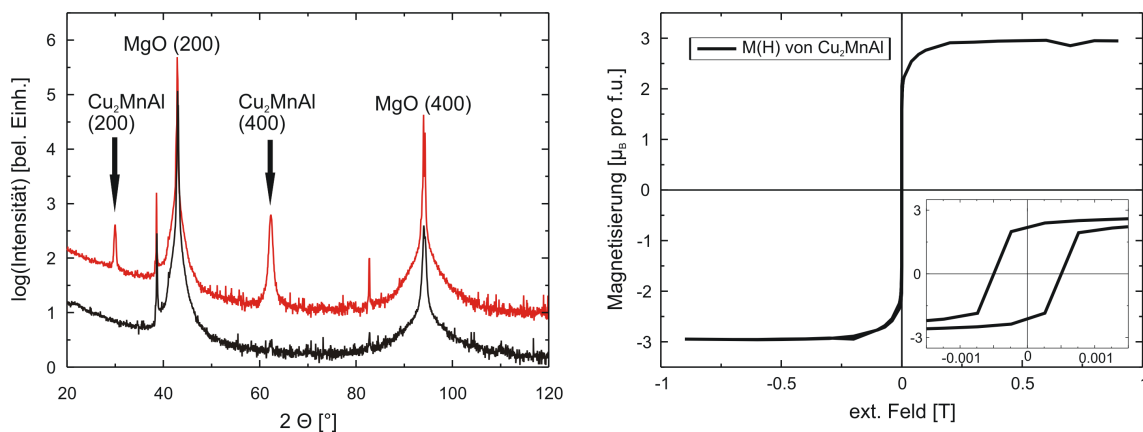


Abbildung 8.4: Charakterisierung des Cu_2MnAl -Films mittels XRD (links) und SQUID-Magnetometrie (rechts). Die XRD-Messungen wurden sowohl mit dem ungeordneten Film (schwarze Kurve) als auch mit dem geordneten Film (rote Kurve) durchgeführt.

Abb. 8.4 (oben) zeigt die XRD-Spektren des 50 nm dicken Cu_2MnAl -Films. Es wurden Messungen direkt nach dem Probenwachstum (schwarze Linie) und nach dem

Heizen der Probe (rote Linie) durchgeführt. Im Ursprungszustand (schwarze Linie) sind ausschließlich die (200)- und (400)-Reflexe des MgO-Substrats zu erkennen, d.h., die Probe war nach der Herstellung in einer stark ungeordneten A2-Struktur. Erst nach der Heizprozedur können auch vom Cu_2MnAl -Film Reflexe beobachtet werden. Es handelt sich dabei um den (400)-Fundamentalreflex bei $2\Theta = 62.3^\circ$ und um einen (200)-Reflex bei $2\Theta = 30^\circ$, welcher dem B2-Überstrukturreflex entspricht und somit ein Nachweis einer B2-Struktur ist. Die Winkel der beiden Cu_2MnAl -Reflexe entsprechen einer Gitterkonstanten von $a = 5.959 \pm 0.002 \text{ \AA}$, was in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten ist (Tab. 8.2). Die beiden Reflexe wurden mit Hilfe des Programms P von U. von Hörsten [27] mit Gausskurven angepasst. Aus den Halbwertsbreiten der Reflexe konnte eine mittlere Korngröße von $L = 254.9 \text{ \AA}$ bestimmt werden. In [163, 205] konnte indes nachgewiesen werden, dass mit dem hier verwendeten Heizverfahren sogar eine L_{21} -Ordnung im Film erreicht werden kann. Für einen solchen Nachweis müsste man den (111)-Reflex von Cu_2MnAl beobachten, was mit unserer Messgeometrie nicht möglich ist, da der (111)-Reflex nicht in unserer Messebene liegt.

Zusätzlich wurde die Sättigungsmagnetisierung der Probe nach dem Heizen mit einem SQUID-Magnetometer (engl.: super-conducting quantum interference device) bestimmt. Diese Messung dient vor allem dem Vergleich mit den Ergebnissen aus der Summenregelanalyse der XMCD-Spektren. Hierfür wurde die feldabhängige Magnetisierung bei Zimmertemperatur gemessen (Abb. 8.4, unten). Der hier untersuchte Cu_2MnAl -Film weist eine Sättigungsmagnetisierung von $M_S = 2.95 \pm 0.3 \mu_B$ pro Einheitszelle bei Zimmertemperatur auf. Es wurde ein Fehlerbalken von etwa 10 % angenommen, der auf die Bestimmung des untersuchten Probenvolumens zurückzuführen ist. Das Koerzitivfeld des Films ist sehr gering und beträgt $H_C = 0.5 \text{ mT}$. Sowohl Sättigungsmagnetisierung als auch Koerzitivität stimmen gut mit Literaturwerten überein [208, 209, 210].

8.4.3 Unordnungs-Ordnungsübergang in Cu_2MnAl

Die Cu_2MnAl -Probe wurde am Undulatorstrahlrohr UE52 SGM bei Bessy II am HZB in Berlin mittels XA- und XMCD-Spektroskopie untersucht. Abb. 8.5 zeigt die XA-Spektren der Mn (links) und Cu (rechts) $L_{2,3}$ -Kanten gemessen vor dem Heizen an der ungeordneten Probe (schwarze Linie) und nach dem Heizen (rote Linie). Im chemisch ungeordneten Zustand zeigt die Probe breite $L_{2,3}$ -Absorptionskanten für Cu und Mn (schwarze Linien). Nachdem die Probe für eine Stunde auf 600 K geheizt wurde, beobachtet man sowohl für Cu als auch für Mn eine starke Veränderung der

Absorptionsspektren (rote Linien) und damit der elektronischen Struktur der beiden Elemente.

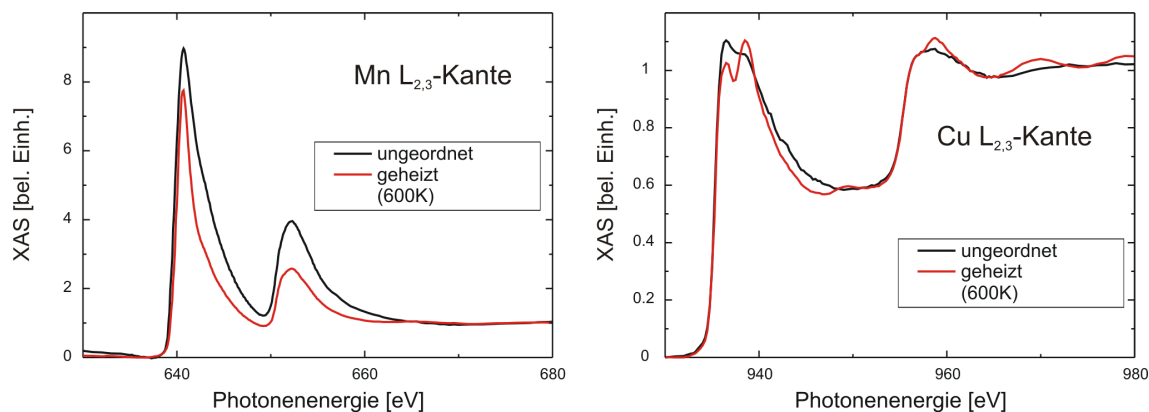


Abbildung 8.5: XA-Spektren gemessen an den Mn (links) und Cu (rechts) $L_{2,3}$ -Kanten der chemisch ungeordneten Probe (schwarze Linie) und, der nach 60 minütigem Heizen auf $T = 600$ K, geordneten Probe (rote Linie).

Im Fall von Cu prägen sich deutliche Feinstrukturen an der L_3 -Kante aus, so dass die L_3 -Kante aus zwei Peaks bei den Energien 936.5 eV und 938.5 eV besteht. Zwischen L_3 - und L_2 -Kante, bei ca. 950 eV, wird ein weiteres spektrales Merkmal deutlich, welches sich als kleine Beule darstellt. Im Energiebereich oberhalb der L_2 -Kante des Cu bilden sich NEXAFS-Oszillationen aus. Diese Oszillationen, zusammen mit den Feinstrukturen an den Cu $L_{2,3}$ -Kanten, sind ein Indiz für einen hohen Grad chemischer Ordnung nach dem Heizprozess. An den $L_{2,3}$ -Kanten von Mn beobachtet man vor allem eine starke Reduktion der Intensität des Absorptionssignals. Die Halbwertsbreite der L_3 -Kante nimmt von 3.76 eV im ungeordneten Zustand ab auf 2.19 eV im geordneten Zustand. Gleichzeitig ändert sich das Verhältnis der spektralen Flächen von L_3/L_2 Kante von 2/1 zu 2.8/1. In der Literatur [211, 212, 213] wird die Zunahme des Verzweigungsverhältnisses auf nicht vernachlässigbare Elektron-Kernloch-Wechselwirkungen zurückgeführt.

Details der theoretischen Rechnungen

Die theoretischen XA- und XMCD-Spektren wurden aus *ab initio* Berechnungen unter Verwendung der spinpolarisierten, relativistischen Korringa-Kohn-Rostocker-Methode SPR-KKR gewonnen [53, 148, 149]. Dabei wurde das SPR-KKR-Programm von H. Ebert benutzt, welches die Beschreibung von Unordnung zulässt, indem es eine kohärente Potentialnäherung CPA (engl.: coherent potential approximation) verwendet. Für die Berechnungen wurden die experimentell bestimmte Gitterkonstante $a = 5.96$ Å und für das Austauschkorrelationsfunktional die lokale Dichtenäherung

LDA (engl.: local density approximation) in der Formulierung von Vosko, Wilk und Nusair benutzt [214]. Weitere Details zu den Rechnungen können [215] entnommen werden.

Experimentelle und theoretische XAS- und XMCD-Spektren

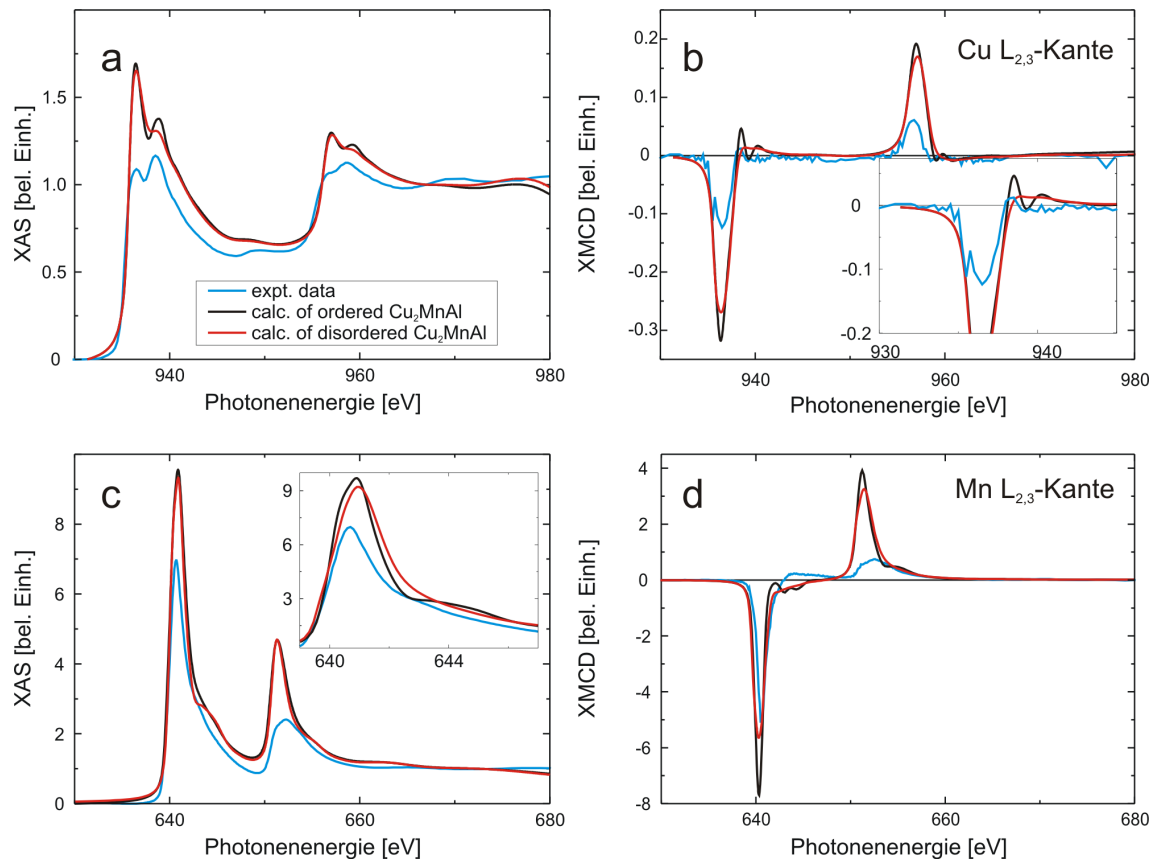


Abbildung 8.6: Berechnete (schwarze und rote Linie) und experimentell bestimmtes (blaue Linie) XAS (a, c) und XMCD (b, d) der Cu (a, b) und Mn (c, d) $L_{2,3}$ -Kanten. In Graph b ist eine Vergrößerung des XMCD-Signals der Cu L_3 -Kante eingelassen und Graph c enthält eine Vergrößerung des XAS-Signals der Mn L_3 -Kante. Als Unordnung wurde in den Rechnungen eine Mischung der Atome aus dem Mn- und Al-Untergitter von 12,5 % angenommen.

Die XMCD-Technik erlaubt es spin- und bahnaufgelöste magnetische Momente elementspezifisch mittels der Summenregeln [60, 61] zu bestimmen. Durch die Elementspezifität ist es gelungen ein kleines, induziertes, magnetisches Moment an den Cu-Atomen zu beobachten. Ein Vergleich theoretisch berechneter XA- und XMCD-Spektren mit experimentellen Ergebnissen wird in Abb. 8.6 gezeigt. Die Abbildung zeigt die experimentellen und die berechneten XA (links) und XMCD-Spektren (rechts) der Cu (oben) und Mn (unten) $L_{2,3}$ -Kanten. Es werden berechnete Spek-

tren von perfekt geordnetem (schwarze Linie) und ungeordnetem Cu_2MnAl (rote Linie) mit den experimentellen Daten (blaue Linie) verglichen. Zur Berücksichtigung von Unordnung wurde eine Mischung der Atome des Mn-Untergitters mit dem Al-Untergitter von 12.5 bzw. 25 % angenommen, d.h. die prozentuale Zusammensetzung des Gemischs bleibt gleich und es findet nur eine Umbesetzung der Atome statt. In Abb. 8.6 wird als ungeordnetes System jenes mit 12.5 % Austausch verwendet, da sich XA- und XMCD-Spektren für die beiden verschiedenen Grade der Unordnung kaum voneinander unterscheiden. Das experimentelle XMCD-Spektrum wurde auf den Polarisationsgrad der Synchrotronstrahlung (für dieses Strahlrohr wurde 80 % angenommen) und den Winkel zwischen Probenoberfläche und einfallendem Strahl korrigiert, da man durch den streifenden Lichteinfall (45°) nur die Projektion der Magnetisierung entlang der leichten Richtung misst. Die Spektren wurden nach der Normierung mit Hilfe des Programms SATEFF von A. Scherz von Sättigungseffekten bereinigt (siehe Kap. 8.2) [65]. Es bleibt zu erwähnen, dass dies nach aktuellem Informationsstand die erste Untersuchung von Cu_2MnAl an den $L_{2,3}$ -Kanten ist. In der Literatur wurden bisher nur XMCD-Messungen an den K-Kanten von Cu und Mn durchgeführt [216]. Diese Messungen enthalten jedoch nur Informationen über die Bahnmomente und keine über die Spinnmomente.

Im Fall von Cu stimmt das berechnete XA-Spektrum (Abb. 8.6, **a**) von perfekt geordnetem Cu_2MnAl (schwarze Linie) insofern gut mit dem experimentellen Ergebnis überein, als dass es die Feinstrukturen an der Cu L_3 -Kante reproduzieren kann. Beim XMCD-Signal (Abb. 8.6, **b**) ist das berechnete Spektrum von der Amplitude her doppelt so groß wie das experimentelle. Der in Graph **b** eingelassene Graph zeigt eine Vergrößerung des XMCD-Signals von Cu an der L_3 -Kante. Hieraus wird deutlich, dass sowohl Experiment als auch Rechnung einen kleinen Überschwinger bei 938 eV im XMCD zeigen. Für Mn ist die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie nicht so gut. Die Intensität der berechneten XAS- und XMCD-Signale ist viel höher als in den Messungen. Der Unterschied zwischen Theorie und Experiment beträgt an der L_3 -Kante 34 % und an der L_2 -Kante sogar 95 %. Durch die großen Unterschiede im XAS ist auch das berechnete XMCD viel größer als das experimentelle. Im Experiment wird bei Mn ein großer Überschwinger im XMCD bei 644 eV beobachtet, wie er bereits zuvor für Mn in Co_2MnSi berichtet wurde [145]. Dieser Überschwinger konnte in den Rechnungen nicht reproduziert werden. In der geordneten Phase zeigt das berechnete XAS eine Satellitenstruktur bei 644 eV, wie sie auch in [145] für Mn in Co_2MnSi berichtet wird. Hier existiert diese Struktur nicht im experimentellen Spektrum. Vergleicht man die Maximalwerte der Absorptionsintensitäten an der L_3 - bzw. L_2 -Kante, dann erhält man für die berechneten

XA-Spektren immer ein Verhältnis von L_3/L_2 von 2. Das Experiment weist aber einen stark veränderten Wert von 2.8 auf. Da im SPR-KKR-Code aber ein festes Verhältnis von 2 vorgegeben wird, können nicht vernachlässigbare Elektron Kern-Loch-Korrelationen für die große Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment verantwortlich sein [211, 212, 213].

Um eine mögliche Erklärung für die große Differenz zwischen Experiment und Theorie zu finden, wurde der Einfluss atomarer Unordnung in Rechnungen untersucht. Hierfür wurden die Untergitter des Mn und des Al zu 12.5 und 25 % miteinander durchmischt. Eine solche Vermischung könnte z.B. durch Interdiffusion beim Heizen der Probe an der Grenzschicht zur Al-Deckschicht auftreten. Zudem ist für Al-haltige Heusler-Systeme bekannt, dass diese bevorzugt eine solche Unordnung ausbilden [19]. In der ungeordneten Phase (rote Linie) sind die Feinstrukturen an der L_3 -Kante stark verbreitert und dadurch kaum zu erkennen. Das Spektrum ähnelt eher dem experimentellen Cu-XAS vor dem Heizen der Probe. Das XMCD-Signal ist leicht reduziert und der Überschwinger bei 938 eV ist stark unterdrückt. Für Mn fallen die Änderungen durch Unordnung im XAS und XMCD nicht so stark aus. Die Intensitäten der L_3 - und L_2 -Kanten nehmen um 5 % und 8.5 % ab. Parallel wird das XMCD-Signal etwas kleiner und die kleine Satellitenstruktur an der L_3 -Kante verschwindet, wie man an der Vergrößerung der L_3 -Kante in Abb. 8.6, **c** erkennen kann.

Ergebnisse der Summenregelanalyse

Zur elementspezifischen Bestimmung der Spin- und Bahnmomente von Cu und Mn wurde eine Summenregelanalyse mit den experimentellen Spektren durchgeführt. In die Summenregeln geht die Anzahl unbesetzter d -Zustände ein, die hier aus den *ab initio* Rechnungen entnommen werden. Die Bandstrukturechnungen liefern für Mn $n_{Mn} = 4.49$ und für Cu $n_{Cu} = 0.49$. Zur Bestimmung des magnetischen Spinmoments von Mn mittels der Spin-Summenregel wird auch hier ein Korrekturfaktor von 1.5 verwendet (Begründung siehe Kap. 5.2).

Die magnetischen Momente, bestimmt aus der Summenregelanalyse sowie aus SPR-KKR-Rechnungen, sind in Tab. 8.4 aufgelistet. Für die Bestimmung des Integrals des XA-Spektrums für Cu wurden die Übergänge ins Kontinuum durch eine doppelte Stufenfunktion angenähert, deren Stufenhöhen das Verhältnis von 1:1 haben. Dies weicht von der Analyse anderer $3d$ -Übergangsmetalle, wie Fe, Co oder Mn ab, wo ein Verhältnis von 2:1 verwendet wird. Begründung für die Änderung der Stufenfunktion im Falle von Cu ist das experimentelle Spektrum, welches ein Stufenverhältnis von 1:1 andeutet. Dieses Verhältnis ist vermutlich auf die nahezu vollbesetzte $3d$ -Schale

Technik	Element	m_S	m_l	m_{ges}
		in μ_B	in μ_B	in μ_B
SPR-KKR geordnet	Cu	0.038	0.005	0.043
12.5 % Unordnung	Cu	0.034	0.005	0.039
25 % Unordnung	Cu	0.032	0.005	0.037
XMCD	Cu	0.033	0.009	0.042
		± 0.01	± 0.001	± 0.01
SPR-KKR geordnet	Mn	3.387	0.008	3.395
12.5 % Unordnung	Mn	3.390	0.008	3.398
25 % Unordnung	Mn	3.402	0.008	3.410
XMCD	Mn	3.36	0.21	3.57
		± 0.5	± 0.02	± 0.52
SQUID				2.95
				± 0.3

Tabelle 8.4: Experimentell und theoretisch bestimmte magnetische Momente von Cu_2MnAl aus SPR-KKR-Rechnungen und XMCD-Messungen. Die Angaben sind in μ_B pro Atom. Das Ergebnis der SQUID-Messung ist in μ_B pro Formeleinheit. Es wird ein Fehler von 15 % für m_S und von 10 % für m_l angenommen.

des Cu zurückzuführen, so dass die angeregten Elektronen keine freien Zustände an der Fermikante besetzen können. Für Cu erhält man ein magnetisches Spinmoment von $m_S = 0.033 \pm 0.01 \mu_B$ und ein Bahnmoment von $m_l = 0.009 \pm 0.001 \mu_B$ pro Cu-Atom. Es liegt also ein magnetisches Gesamtmoment von $m_{ges} = 0.042 \pm 0.011 \mu_B$ pro Cu-Atom vor, was gut mit Ref. [196] übereinstimmt. Der Fehlerbalken des Spinmoments von Cu fällt sehr groß aus und wurde durch Vergleich von Summenregelerggebnissen für verschiedene Integrationsgrenzen abgeschätzt. Das Bahnmoment hingegen reagiert nicht so stark auf die Änderung des Integrationsbereiches. Im Fall von Mn ergibt die Summenregelanalyse ein magnetisches Spinmoment von $m_S = 3.36 \pm 0.5 \mu_B$ und ein Bahnmoment von $m_l = 0.21 \pm 0.02 \mu_B$.

Aus den Berechnungen für perfekt geordnetes Cu_2MnAl folgt ein Gesamtmoment von $m_{ges} = 0.043 \mu_B$, was sehr gut mit dem experimentell bestimmten Wert übereinstimmt. Betrachtet man die berechneten Spin- und Bahnmomente des Cu erkennt man auch hier eine gute Übereinstimmung der Spinmomente, während das experimentell bestimmte Bahnmoment fast um einen Faktor 2 größer ist als das theoretisch bestimmte (Kap. 4.3). Da der Anteil des magnetischen Bahnmoments am Gesamtmoment viel kleiner ist als der des Spinmoments, bleiben die Abweichungen von Gesamt- und Spinmoment relativ zu den Ergebnissen der *ab initio* Rechnungen

klein. Wird in den Rechnungen Unordnung angenommen, dann nehmen das Spin- und das Gesamtmoment leicht ab, das Bahnmoment wird dadurch jedoch nicht beeinflusst. Für Mn erhält man einen Wert von $m_{ges} \approx 3.4 \mu_B$, was 5 % kleiner ist als der Wert aus den Summenregeln. Im Rahmen des Fehlerbalkens stimmen aber auch diese Momente gut überein. Wie beim Cu ist die Übereinstimmung berechneter und experimentell bestimmter Spinmomente gut, aber der Unterschied im Bahnmoment ist immens (Faktor 30). Ein Grund für die Diskrepanz der Bahnmomente könnte in der Annahme des statistischen Verzweigungsverhältnisses (2:1) in den Berechnungen liegen, so dass die bereits angesprochene Kern-Loch-Korrelation hier wichtig sein kann [211, 212, 213]. Die Berücksichtigung von Unordnung führt beim Mn zu einem minimalen Anstieg des Spinmoments bei konstant bleibendem Bahnmoment. Ein Vergleich der Sättigungsmagnetisierung aus SQUID-Messungen mit den Ergebnissen der XMCD-Methode weist eine Differenz von 20 % auf. Mögliche Gründe für die Differenz zwischen den beiden Messmethoden könnte die verwendete Anzahl unbesetzter d -Zustände von Mn sein, da hier die Übereinstimmung von Theorie und Experiment nicht so gut war. Es könnte aber auch sein, dass der Spinkorrekturfaktor für die Anwendung der Spinsummenregel auf das Mn-XMCD zu groß gewählt ist und dadurch ein zu hohes magnetisches Moment für Mn bestimmt wurde.

Bildung spektraler Feinstrukturen durch hybridisierte Zustände

Um den Ursprung der Feinstrukturen an der Cu L_3 -Kante zu verstehen, muss man die Beiträge der verschiedenen Elemente in den gerechneten Zustandsdichten betrachten. Abb. 8.7 zeigt eine Vergrößerung der berechneten L_3 -Kante von Cu in perfekt geordnetem Cu_2MnAl und die experimentell gemessene L_3 -Kante (rechts). Im Graphen sind drei spektrale Strukturen markiert, zwei deutlich erkennbare Peaks (1, 2) und eine kleine Schulter an der hochenergetischen Flanke der L_3 -Kante ungefähr 2.5 eV oberhalb des zweiten Peaks (3). Die Herkunft der spektralen Feinstrukturen kann auf Hybridisierungseffekte verschiedener Orbitale der unterschiedlichen Elemente im Gemisch zurückgeführt werden. Hierzu wird im Folgenden die gerechnete, spin- und orbitalaufgelöste Zustandsdichte von Al (linke Spalte, oben), Mn (linke Spalte, Mitte) und Cu (linke Spalte, unten) herangezogen. Der Übersichtlichkeit wegen wurden nur die Teile der Zustandsdichten geplottet, die für die Hybridisierung der Zustände an der Cu L_3 -Kante wichtig sind. Insbesondere wurde die Zustandsdichte von Cu vergrößert, um die s- und p-Anteile der Zustandsdichte deutlicher zu zeigen. Aus den Zustandsdichten geht hervor, dass der niederenergetische Peak (1) das Resultat einer Hybridisierung von Mn und Cu d -Zuständen (rote Linie) mit Spin- \downarrow ist. Der zweite Peak (2) hingegen entsteht durch eine Hybridisierung von Cu- und Al-Zuständen aus s- (schwarze Linie) und d-Orbitalen (rote Linie) beider

Spinrichtungen. Die Schulter (3) ist ebenfalls ein Resultat eines Überlapps von Cu und Al-Zuständen. In diesem Fall sind Elektronen aus dem p-Orbital (blaue Linie) mit Spin- \downarrow involviert.

Zusammenfassung

Das Verhalten der elementspezifischen, elektronischen Struktur von Cu_2MnAl wurde mittels XAS an den Cu und Mn $L_{2,3}$ -Kanten vor und nach hitzeinduziertem Ordnen untersucht. Der Heizvorgang bewirkt einen Übergang des Cu_2MnAl -Films von der ungeordneten A2-Struktur in eine L_{21} -geordnete Phase, welche ferromagnetisches Verhalten bei Zimmertemperatur aufweist. Der geordnete Kristall wurde zur Bestimmung der magnetischen Spin- und Bahnmomente zudem mittels XMCD-Spektroskopie untersucht. Es konnte eine drastische Änderung der elektronischen Struktur durch das Heizen beobachtet werden und im geordneten Zustand konnte ein kleines, induziertes magnetisches Moment am Cu identifiziert werden. Theoretische XMCD- und XA-Spektren wurden mittels *ab initio* Bandstrukturechnungen ermittelt. Im Fall von Cu wurde eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Spektren gefunden, während bei Mn große Unterschiede vorliegen. Abgesehen von der Gültigkeit der Summenregeln bei Mn, die zu verfälschten magnetischen Momenten führen kann, weisen die berechneten XA- und XMCD-Spektren eine andere spektrale Form auf als die experimentellen Daten. Insbesondere erscheint die L_3 -Kante des experimentellen Spektrums stark verbreitert im Vergleich zur Rechnung. Simulationen der XA- und XMCD-Spektren unter Annahme von Unordnung konnten die großen Differenzen nicht beseitigen.

Dies lässt vermuten, dass die in der Literatur für Heusler-Systeme diskutierten elektronischen Korrelationen [211, 212, 213] der Hauptgrund für den Unterschied zwischen theoretischem und experimentellem XAS und XMCD von Mn sind. Durch genaue Untersuchung der berechneten Zustandsdichten von Cu, Mn und Al konnte die Entstehung der Feinstrukturen an der Cu L_3 -Kante durch Hybridisierung von Zuständen erklärt werden.

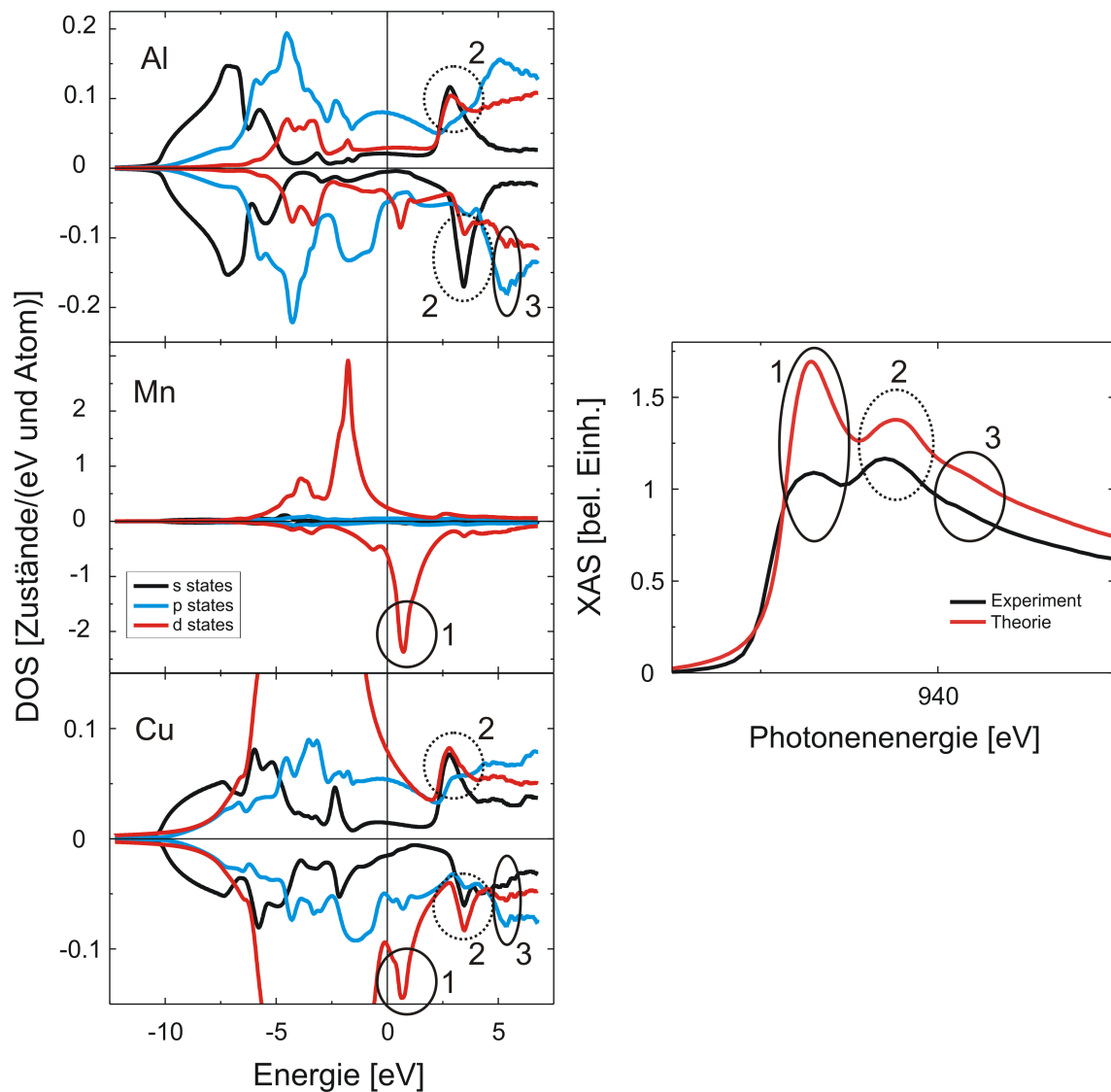


Abbildung 8.7: Mit dem SPR-KKR-Programm berechnete Zustandsdichte von perfekt geordnetem Cu_2MnAl . Die Abbildung zeigt eine Vergrößerung der Feinstrukturen (1, 2, 3) der berechneten Cu L_3 -Kante (rote Linie) und die entsprechende Messung dazu (schwarze Linie) (rechts). Daneben sind die Beiträge der verschiedenen Elemente Al (oben), Mn (Mitte) und Cu (unten) zur Zustandsdichte für s - (schwarze Linie), p - (blaue Linie) und d -Elektronen (rote Linie) spinaufgelöst gezeigt (links). In den entsprechenden Zustandsdichten wurden die Zustände markiert, die zur Bildung der Feinstrukturen an der Cu L_3 -Kante führen (Nummerierung entsprechend der vergrößerten L_3 -Kante).

Liste der Abkürzungen

AES	Auger-Elektronen-Spektroskopie
AGM	Wechselgradientenmagnetometrie
BESSY	Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung m. b. H.
BR	Verzweigungsverhältnis
CPA	kohärente Potentialnäherung
fcc	kubisch-flächenzentriert
CEMS	Konversionselektronen-Mößbauerspektroskopie
CMA	zylindrischer Spiegelanalysator
DC/RF sput- tern	Gleichspannungs-/Hochfrequenzsputtern
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DOS	Zustandsdichte
EC	Elektroneneinfang
EHZ	Einheitszelle
EXAFS	kantenferne Röntgenabsorptionsfeinstruktur
FC	im Feld gekühlt
fcc	kubisch-flächenzentriert
FH	im Feld geheizt
f.u.	Formeleinheit
FIRMT	feldinduzierter, inverser Martensitübergang
FSMA	magnetisches Formgedächtnismetall
FY	Fluoreszenzausbeute
GMR	Riesenmagnetwiderstand
HZB	Helmholtz-Zentrum Berlin
ICP-OES	optische Emissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppeltem Plasma
ID	insertion device
IDL [©]	Interactive Data Language
LDA	lokale Dichtenäherung
LEED	Beugung niederenergetischer Elektronen

MTJ	magnetisches Tunnелеlement
NEXAFS	Nahkantenröntgenabsorptionsfeinstruktur
PGM	ebener Gittermonochromator
RBS	Rutherford-Rückstreuung
RHEED	Beugung hochenergetischer Elektronen
RKKY	Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida
RT	Zimmertemperatur
SCM	Spinkorrekturfaktor
SPR-KKR	spinpolarisierter Korringa-Kohn-Rostoker-Formalismus
SQUID	supraleitender Quanteninterferenzdetektor
TEY	vollständige Elektronenausbeute
TMR	Tunnelmagnetwiderstand
UHV	Ultrahochvakuum
VASP	Vienna Ab-initio Simulationspaket
XAS	Röntgenabsorptionsspektroskopie
XMCD	Magnetischer Röntgenzirkulardichroismus
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie
XRF	Röntgenfluoreszenz
XRR	Röntgenreflektometrie
ZFC	im Nullfeld gekühlt

Curriculum vitae

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

Publikationsliste

Die folgende Publikationsliste enthält sämtliche Veröffentlichungen, die im Rahmen dieser Arbeit und anderer Projekte entstanden sind. Veröffentlichungen mit Relevanz für diese Dissertation sind in blauer Schrift aufgeführt.

2008

- B. Krumme, Diplomarbeit: *Magnetische Eigenschaften dünner Fe₃Si-Schichten auf GaAs(001) und MgO(001)*.

2009

- M. Bernien, J. Miguel, C. Weis, Md. E. Ali, J. Kurde, B. Krumme, P. M. Panchmatia, B. Sanyal, M. Piantek, P. Srivastava, K. Baberschke, P. M. Oppeneer, O. Eriksson, W. Kuch, and H. Wende: *Tailoring the Nature of Magnetic Coupling of Fe-Porphyrin Molecules to Ferromagnetic Substrates*, Phys. Rev. Lett. **102**, 047202 (2009).
- B. Krumme, C. Weis, H. C. Herper, F. Stromberg, C. Antoniak, A. Warland, E. Schuster, P. Srivastava, M. Walterfang, K. Fauth, J. Minár, H. Ebert, P. Entel, W. Keune, and H. Wende: *Local atomic order and element-specific magnetic moments of Fe₃Si thin films on MgO(001) and GaAs(001) substrates*, Phys. Rev. B **80**, 144403 (2009).

2010

- C. Weis, B. Krumme, H. C. Herper, F. Stromberg, C. Antoniak, A. Warland, P. Entel, W. Keune, and H. Wende: *Magnetic properties of ultrathin Fe₃Si films on GaAs(001)*, J. Phys.: Conf. Ser. **200**, 072105 (2010).
- B. Sanyal, C. Antoniak, T. Burkert, B. Krumme, A. Warland, F. Stromberg, C. Praetorius, K. Fauth, H. Wende, and O. Eriksson: *Forcing Ferromagnetic Coupling Between Rare-Earth-Metal and 3d Ferromagnetic Films*, Phys. Rev. Lett. **104**, 156402 (2010).

- Y. N. Zhang, J. X. Cao, I. Barsukov, J. Lindner, B. Krumme, H. Wende, and R. Q. Wu: *Magnetocrystalline anisotropy of Fe-Si alloys on MgO(001)*, Phys. Rev. B **81**, 144418 (2010).

2011

- H. C. Herper, B. Krumme, D. Ebke, C. Antoniak, C. Weis, A. Warland, A. Hütten, H. Wende, and P. Entel: *Co_{2+x}Fe_{1-x}Si/MgO(001) Heusler alloys: Influence of off-stoichiometry and lattice distortion on the magnetic properties in bulk and on MgO(001)*, J. Appl. Phys. **109**, 07E128 (2011).
- S. I. Makarov, B. Krumme, F. Stromberg, C. Weis, W. Keune, and H. Wende: *Improved interfacial local structural ordering of epitaxial Fe₃Si(001) thin films on GaAs(001) by a MgO(001) tunneling barrier*, Appl. Phys. Lett. **99**, 141910 (2011).
- B. Krumme, H. C. Herper, D. Erb, C. Weis, C. Antoniak, A. Warland, K. Westerholt, P. Entel, and H. Wende: *Induced magnetic Cu moments and magnetic ordering in Cu₂MnAl thin films on MgO(001) observed by XMCD*, J. Phys. D: Appl. Phys. **44**, 415004 (2011).
- I. Barsukov, S. Mankovsky, A. Rubacheva, R. Meckenstock, D. Spoddig, J. Lindner, N. Melnichack, B. Krumme, and S. I. Makarov, H. Wende, H. Ebert, and M. Farle: *Magnetocrystalline anisotropy and Gilbert damping in iron-rich Fe-Si thin films*, Phys. Rev. B **84**, 180405(R) (2011).
- C. Antoniak, M. E. Gruner, M. Spasova, A. V. Trunova, F. M. Römer, A. Warland, B. Krumme, K. Fauth, S. Sun, P. Entel, M. Farle, and H. Wende: *A guideline for atomistic design and understanding of ultrahard nanomagnets*, Nature Communications **2**, 528 (2011).
- C. Antoniak, H. C. Herper, Y. N. Zhang, A. Warland, T. Kachel, F. Stromberg, B. Krumme, C. Weis, K. Fauth, W. Keune, P. Entel, R. Q. Wu, J. Lindner, and H. Wende: *Induced magnetism on silicon in Fe₃Si quasi-Heusler compound*, submitted to Phys. Rev. B.

2012

- I. Barsukov, P. Landeros, R. Meckenstock, J. Lindner, D. Spoddig, Zi-An Li, B. Krumme, H. Wende, D. L. Mills, and M. Farle: *Tuning magnetic relaxation by oblique deposition*, Phys. Rev. B **85**, 014420 (2012).
- *Springer Tracts in Modern Physics*, Editors: H. Zabel and M. Farle, Springer Press (2012).

- B. Krumme, D. Ebke, C. Weis, S. I. Makarov, A. Warland, A. Hütten, and H. Wende: *Depth-selective electronic and magnetic properties of the Heusler system Co_2MnSi at a MgO tunnel barrier*, to be submitted.

Beiträge zu Konferenzen und Workshops

2008

- DPG-Frühjahrstagung in Berlin, Vortrag: *Magnetic properties of ultrathin Fe₃Si films on MgO(001) and GaAs(001)*
- Frontiers in Magnetism - Magnetic Phase Transitions, Summer School Schweden, Poster: *Magnetic and structural properties of Fe₃Si on MgO and GaAs*
- 5th International School on Magnetism and Synchrotron Radiation in Mittelhahn, Poster: *Magnetic and structural properties of Fe₃Si on MgO and GaAs*
- International Workshop on Advances in Spintronic Materials: Theory and Experiment in Duisburg, Poster: *Magnetic and structural properties of Fe₃Si on MgO and GaAs*

2009

- DPG-Frühjahrstagung in Dresden, Vortrag: *Thickness- and temperature-dependent magnetization measurements on Fe₃Si on GaAs(001)*
- International Workshop on Nanomagnetism probed by X-rays and Neutrons in Bochum, Poster: *Thickness- and temperature-dependent magnetization measurements on Fe₃Si on GaAs(001)*
- 20th International Colloquium on Magnetic Films and Surfaces in Berlin, Poster: *Temperature- and thickness-dependent study of ultrathin Fe₃Si films on GaAs(001)*
- Nanomagnetism, Summer School in Mülheim, Poster: *Temperature- and thickness-dependent study of ultrathin Fe₃Si films on GaAs(001)*
- STINT Workshop in Uppsala, Schweden, Vortrag: *Structure and Magnetism in Heusler and Heusler-like compounds*

2010

- Seeheim Conference on Magnetism in Frankfurt, Poster: *Induced magnetic Cu moments and magnetic ordering in Cu_2MnAl on $\text{MgO}(001)$*
- XXXIII Brazilian Meeting on Condensed Matter Physics in Aguas de Lindoia, Brasilien, Poster: *Magnetic properties of ultrathin Fe_3Si films on $\text{GaAs}(001)$*
- Material Science and Engineering in Darmstadt, Poster: *Depth-selective Electronic and Magnetic Properties of the Heusler System Co_2MnSi at an MgO tunnelbarrier*

2011

- DPG-Frühjahrstagung in Dresden, Vortrag: *Structural and magnetic ordering of Cu_2MnAl on $\text{MgO}(001)$ studied by XAS and XMCD*
- Abschlusskonferenz des SFB 491, Poster: *Influence of disorder on the electronic and magnetic properties of Heusler compounds: A XAS and XMCD study*
- STINT Workshop in Duisburg, Poster: *Influence of disorder on the electronic and magnetic properties of Heusler compounds: A XAS and XMCD study*

2012

- DPG-Frühjahrstagung in Berlin, Vortrag: *Element-specific temperature dependence of the Ni and Mn magnetization in $\text{Ni}_{51.6}\text{Mn}_{32.9}\text{Sn}_{15.5}$*

Abbildungsverzeichnis

1.1	Phasendiagramm ternärer Verbindungen	6
2.1	Bandstruktur von Co_2FeSi	9
2.2	Kristallstruktur der $L2_1$ -Struktur in verschiedenen Ordnungsgraden .	12
2.3	Hybridisierung der $3d$ -Elektronen in Co_2MnSi	14
2.4	Slater-Pauling-Verhalten einiger Heusler-Gemische	16
2.5	Zusammensetzung des Wirkungsquerschnitts von Cu	19
2.6	Schematische Darstellung des Zweistufenmodells	22
2.7	Dichroitische Spektren und Summenregalanalyse	23
2.8	Zerfallsschema einer ^{57}Co -Quelle	26
2.9	Übersicht der Hyperfeinwechselwirkungen	28
3.1	Probenaufbau	31
3.2	Aufbau eines Konversionselektronen-Mößbauerspektrometers	35
3.3	Abstrahlcharakteristik eines Elektrons	37
3.4	Aufbau eines helikalen Undulator	39
3.5	Aufbau der Messkammer	41
3.6	Strahlengang in Strahlrohren	42
4.1	Röntgendiffraktogramm eines Fe_3Si -Films auf $\text{MgO}(100)$	47
4.2	RHEED-Aufnahmen des Fe_3Si -Wachstums auf verschiedenen Substraten	48
4.3	CEM-Spektren der Fe_3Si -Filme auf verschiedenen Substraten	52
4.4	XAS und XMCD von Fe_3Si und einer Fe-Referenz	58
4.5	SPR-KKR-Rechnungen zu Fe_3Si	60
4.6	Auswirkung von Ga/As-Diffusion auf magnetische Spin- und Bahnmomente in Fe_3Si	62
4.7	XAS und XMCD von Si in Fe_3Si	63
5.1	Röntgendiffraktogramme stöchiometrischer Co_2 -basierter Gemische .	68
5.2	XRR-Spektrum von Si-reichem Co_2FeSi	69

5.3	Feldabhängige Magnetisierungskurven stöchiometrischer Co ₂ -basierter Gemische	70
5.4	Winkelabhängiges XAS von Co, Fe und Mn	72
5.5	Vergleich der XAS- und XMCD-Signale von Co ₂ YZ (Y=Fe, Mn, Z=Si, Al)	74
5.6	XAS und XMCD von reinem Co und in Heusler-Gemischen	75
5.7	XAS und XMCD von reinem Fe und in Heusler-Gemischen	76
5.8	XAS der Al und Si K-Kante	80
5.9	Zustandsdichte von Co ₂ MnSi und Co ₂ FeSi	81
5.10	Charakterisierung der Volumeneigenschaften von Co ₂ MnSi	85
5.11	XAS und XMCD von Co und Mn in Co ₂ MnSi als Funktion der Deckschichtdicke	87
5.12	Atomkoordination der Co ₂ MnSi/MgO-Grenzschicht	90
5.13	Energie des Gemischs Co ₂ Mn _{0.75} Si _{1.25} als Funktion der tetragonalen Verzerrung	92
5.14	Röntgendiffraktogramme und Hysteresekurven nicht-stöchiometrischer Co ₂ FeSi-Filme	94
5.15	XAS und XMCD von Co und Fe in nicht-stöchiometrischen Co ₂ FeSi-Filmen	97
5.16	Auswirkung hoher Magnetfelder auf XAS und XMCD	101
6.1	Schema des strukturellen Phasenübergangs von Austenit zu Martensit	105
6.2	Temperaturabhängige Magnetisierung von Ni _{51.6} Mn _{32.9} Sn _{15.5}	107
6.3	Relation zwischen der Valenzelektronenzahl und den Übergangstemperaturen	109
6.4	Temperaturabhängigkeit der elementspezifischen magnetischen Momente von Ni und Mn	111
6.5	Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses von Bahn- zu Spinmoment	112
6.6	XAS in Martensit- und Austenitphase	114
6.7	Mn-XAS bei hohen Magnetfeldern	115
6.8	Mn-XMCD bei hohen Magnetfeldern	117
6.9	Umbesetzung elektronischer Zustände in Ni _{51.6} Mn _{32.9} Sn _{15.5}	121
7.1	Temperaturabhängige Magnetisierung Mn-reicher Ni ₂ MnSn-Gemische mit Co-Zusatz	125
8.1	Korrektur der Sättigungseffekte	130
8.2	Si K-Kante in Fe ₃ Si und Co ₂ FeSi	130
8.3	Si K-Kante in Co ₂ Fe _{1±x} Si _{1∓x} -Gemischen	131

8.4	Röntgendiffraktogramm und Magnetisierungskurve von Cu_2MnAl . .	133
8.5	Auswirkung struktureller Ordnung auf das XAS von Cu und Mn . . .	135
8.6	XAS und XMCD von Cu und Mn in Cu_2MnAl	136
8.7	Zustandsdichte von Cu_2MnAl	142

Tabellenverzeichnis

2.1	Strukturelle Eigenschaften der Heusler-Gemische	11
2.2	Magnetische Eigenschaften der Heusler-Gemische	17
3.1	Stöchiometrie der Co ₂ -basierten Proben	33
4.1	Ergebnisse der CEMS-Untersuchungen an Fe ₃ Si	53
4.2	Ordnungsparameter von Fe ₃ Si auf verschiedenen Substraten	56
4.3	Magnetische Spin- und Bahnmomente von Fe ₃ Si	59
5.1	Charakterisierung der Volumeneigenschaften stöchiometrischer Co ₂ YZ- Filme	71
5.2	Elementspezifische, magnetische Momente der Co ₂ -basierten Gemische	79
5.3	Magnetische Momente von Co ₂ MnSi an einer MgO-Grenzschicht . . .	88
5.4	Magnetische Momente von Co ₂ MnSi an einer MgO-Grenzschicht mit korrigierten Summenregeln	89
5.5	Volumeneigenschaften nicht-stöchiometrischer Co ₂ FeSi-Filme	95
5.6	Magnetische Momente nicht-stöchiometrischer Co ₂ FeSi-Filme	99
5.7	Magnetische Momente von Si-reichen Co ₂ FeSi im hohen Magnetfeld .	103
6.1	Magnetische Momente von Ni _{51.6} Mn _{32.9} Sn _{15.5}	119
8.1	Magnetische Spin- und Bahnmomente aus der Literatur	127
8.2	Anzahl unbesetzter <i>d</i> -Zustände für die Summenregelanalyse	128
8.3	Energien der untersuchten Absorptionskanten	129
8.4	Magnetische Momente von Cu ₂ MnAl	139

Literaturverzeichnis

- [1] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn: Phys. Rev. B **39**, 4828 (1989).
- [2] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friedrich, and J. Chazelas: Phys. Rev. Lett. **61**, 2472 (1988).
- [3] G. A. Prinz: Science **250**, 1092 (1990).
- [4] P. J. Webster: J. Phys. Chem. Solids **32**, 1221-1231 (1971).
- [5] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow: Phys. Rev. Lett. **50**, 2024-2027 (1983).
- [6] X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, S. Aksoy, M. Acet, E. F. Wassermann, and T. Krenke: Phys. Rev. B **75**, 184412 (2007).
- [7] J. Marcos, L. Mañosa, A. Planes, F. Casanova, X. Batlle, A. Labarta, and B. Matínez: J. Phys. IV France **115**, 105 (2004).
- [8] P. Entel, M. E. Gruner, A. Dannenberg, M. Siewert, S. K. Nayak, H. C. Herper, and V. D. Buchelnikov: Materials Science Forum **635**, 3 (2010).
- [9] T. Krenke, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, and A. Planes: Phys. Rev. B **72**, 014412 (2005).
- [10] S. Tsunegi, Y. Sakuraba, M. Oogane, K. Takanashi, and Y. Ando: Appl. Phys. Lett. **93**, 112506 (2008).
- [11] K. Inomata, S. Okamura, A. Miyazaki, M. Kikuchi, N. Tezuka, M. Wojcik, and E. Jedryka: J. Phys. D: Appl. Phys. **39**, 816 (2006).
- [12] A. Sozinov, A. A. Likhachev, N. Lanska, O. Soderberg, K. Ullakko, and V. K. Lindroos: Proc. SPIE **5053**, 586 (2003).
- [13] A. Ionescu, C. A. F. Vaz, T. Trypiniotis, C. M. Gürtler, H. García-Miquel, J. A. C. Bland, M. E. Vickers, R. M. Dalgliesh, S. Langridge, Y. Bugoslavsky, Y. Miyoshi, L. F. Cohen, and K. R. A. Ziebeck: Phys. Rev. B **71**, 094401 (2005).

- [14] S. Wurmehl, G. H. Fecher, H. C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.-J. Lin, and J. Morais: Phys. Rev. B **72**, 184434 (2005).
- [15] V. N. Antonov, D. A. Kukusta, A. P. Shpak, and A. N. Yaresko: Cond. Mat. Phys. **11**, 627 (2008).
- [16] S. Wurmehl, G. H. Fecher, H. C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, and H.-J. Lin: Appl. Phys. Lett. **88**, 032503 (2006).
- [17] F. Heusler: Verh.Dtsch.Phys.Ges. **5**, 219 (1903).
- [18] G. Q. Yu, L. Chen, S. Rizwan, J. H. Zhao, K. Xu, and X. F. Han: Appl. Phys. Lett. **98**, 262501 (2011).
- [19] H. C. Kandpal, G. H. Fecher, and C. Felser: J. Phys. D: Appl. Phys. **40**, 1507 (2007).
- [20] P. J. Webster: Contemp. Phys. **10**, 559-577 (1969).
- [21] D. P. Oxley, R. S. Tebble, and K. C. Williams: J. Appl. Phys. **34**, 1362-1364 (1963).
- [22] K. H. J. Buschow and P. G. van Engen: J. Magn. Magn. Mater. **25**, 90-96 (1981).
- [23] B. Balke, S. Wurmehl, G. H. Fecher, C. Felser, M. C. M. Alves, F. Bernardi, and J. Morai: Appl. Phys. Lett. **90**, 172501 (2007).
- [24] D. Ebke, P. Thomas, O. Schebaum, M. Schäfers, D. Nissen, V. Drewello, A. Hütten, and A. Thomas: J. Magn. Magn. Mater. **322**, 996-998 (2010).
- [25] P. J. Webster: *The Magnetic and Chemical Structures of Heusler Alloys*. Dissertation, Sheffield University, (1968).
- [26] T. Yoshitake, D. Nakahauchi, T. Ogawa, M. Itakura, N. Kuwano, Y. Tomokiyo, T. Kajiwara, and K. Nagayama: Appl. Phys. Lett. **86**, 1 (2005).
- [27] U. von Hörsten: *Programm p*, Available online at <http://www.uni-due.de/physik/wende/hoersten/home.html>. (2011).
- [28] I. Galanakis, Ph. Mavropoulos, and P.H. Dederichs: J. Phys. D: Appl. Phys. **39**, 765 (2006).
- [29] I. Galanakis, P.H. Dederichs, and N. Papanikolaou: Phys. Rev. B **66**, 174429 (2002).

-
- [30] S. Trudel, O. Gaier, J. Hamrle, and B. Hillebrands: *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 193001 (2010).
- [31] P. J. Brown, K. U. Neumann, P. J. Webster, and K. R. A Ziebeck: *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 1827 (2000).
- [32] J. C. Slater: *Phys. Rev.* **49**, 931 (1936).
- [33] L. Pauling: *Phys. Rev.* **54**, 899 (1938).
- [34] Ch. Weißmantel and C. Hamann: *Grundlagen der Festkörperphysik*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York, (1980).
- [35] E. Şaşıoğlu, L. M. Sandratskii, and P. Bruno: *Phys. Rev. B* **72**, 184415 (2005).
- [36] Y. Kurtulus, R. Dronskowski, G. D. Samolyuk, and V. P. Antropov: *Phys. Rev. B* **71**, 014425 (2005).
- [37] T. Kasuya: *Solid State Commun.* **15**, 1119 (1974).
- [38] Y. Ishikawa: *Physica B* **91**, 130 (1977).
- [39] A. Hamzic, R. Asomoza, and I. A. Campbell: *J. Phys. F: Met. Phys.* **11**, 1441 (1981).
- [40] J. Kübler, A. R. Williams, and B. C. Sommers: *Phys. Rev. B* **28**, 1745 (1983).
- [41] K. H. J. Buschow, P. G. van Engen, and R. Jongebreur: *J. Magn. Magn. Mater.* **38**, 1-22 (1983).
- [42] W. A. Hines, A. H. Menotti, J. I. Budnick, T. J. Burch, T. Litrenta, V. Niculescu, and K. Raj: *Phys. Rev. B* **13**, 4060 (1976).
- [43] Y. Nakamura: *Landolt Börnstein New Series III/19c*. Springer, Berlin, Germany, (1988).
- [44] M. Pugaczowa-Michalska: *Acta Physica Polonica A* **113**, 629 (2008).
- [45] H. S. Mund, A. Dashora, J. Sahariya, K. C. Bhamu, K. R. Priolka, N. Lobo, M. Itou, Y. Sakurai, and B. L. Ahuja: *AIP Conf. Proc.* **1349**, 1123 (2011).
- [46] J. H. Hubbell: *J. Phys. Colloques* **32**, C4-14 (1971).
- [47] J. Stöhr: *NEXAFS Spectroscopy*. Springer Series in Surface Sciences, Vol. 25, Springer, Berlin Heidelberg New York, (1992).
- [48] P. M. A. Dirac: *Proc. R. Soc. A* **114**, 243 (1927).
- [49] E. Fermi: *Nuclear Physics*. University Chicago Press, Chicago, (1950).

- [50] W. L. O'Brien and B. P. Tonner: Phys. Rev. B **50**, 12672 (1994).
- [51] W. Gudat and C. Kunz: Phys. Rev. Lett. **29**, 169 (1972).
- [52] W. L. O'Brien and B. P. Tonner: Phys. Rev. B **50**, 2963 (1994).
- [53] H. Ebert: Rep. Prog. Phys. **74**, 096501 (2011).
- [54] J. L. Erskine and E. A. Stern: Phys. Rev. B **12**, 5016 (1975).
- [55] G. Schütz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm, and G. Materlik: Phys. Rev. Lett. **58**, 737-740 (1987).
- [56] G. Schütz, R. Wienke, W. Wilhelm, W. Wagner, P. Kienle, R. Zeller, and R. Frahm: Z. Phys. B **75**, 495 (1989).
- [57] C. T. Chen, F. Sette, Y. Ma, and S. Modesti: Phys. Rev. B **42**, 7262 (1990).
- [58] J. Stöhr: J. Electr. Spectr. and Rel. Phenom. **75**, 253 (1995).
- [59] J. Kerr: Philosoph. Magazine and Journal of Science, London, Edinburgh, and Dublin **3**, 321 (1877).
- [60] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette, and G. van der Laan: Phys. Rev. Lett. **68**, 1943 (1992).
- [61] P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli, and X. Wang: Phys. Rev. Lett. **70**, 694 (1993).
- [62] C. T. Chen, Y. U. Idzerda, H.-J. Lin, N. V. Smith, G. Meigs, E. Chaban, G. H. Ho, E. Pellegrin, and F. Sette: Phys. Rev. Lett. **75**, 152 (1995).
- [63] M. Altarelli: Phys. Rev. B **47**, 597 (1993).
- [64] A. Ankudinov and J. J. Rehr: Phys. Rev. B **51**, 1282 (1995).
- [65] A. Scherz: *Spin-dependent X-ray Absorption Spectroscopy of 3d Transition Metals: Systematics and Applications*. Dissertation, Freie Universität Berlin, Berlin, ISBN 3-89825-779-7, (2003).
- [66] P. Söderlind, R. Ahuja, O. Eriksson, J. M. Wills, and B. Johansson: Phys. Rev. B **50**, 5918 (1994).
- [67] J. Stöhr and H. C. Siegmann: *Magnetism - From Fundamentals to Nanoscale Dynamics*. Springer, Berlin Heidelberg New York, (2006).
- [68] U. Fano: Phys. Rev. **178**, 131 (1969).
- [69] U. Fano: Phys. Rev. **184**, 250 (1969).

- [70] Ch. Kittel: *Einführung in die Festkörperphysik*. R. Oldenbourg-Verlag, München, (2005).
- [71] E. C. Stoner: Proc. R. Soc. A **169**, 339 (1939).
- [72] M. Tischer: *Temperaturabhängige Untersuchung der magnetischen Eigenschaften ultrdünner Filme der 3d-Übergangsmetalle mit Magnetischen Zirkularem Röntgendichroismus*. Dissertation, Freie Universität Berlin, Berlin, (1995).
- [73] P. Söderlind, O. Eriksson, B. Johansson, R. C. Alber, and A. M. Boring: Phys. Rev. B **45**, 12911 (1994).
- [74] O. Eriksson, B. Johansson, R. C. Alber, A. M. Boring, and M. S. S. Brooks: Phys. Rev. B **42**, 2707 (1990).
- [75] S. M. Heald and E. A. Stern: Phys. Rev. B **16**, 5549 (1977).
- [76] R. Wu and A. J. Freeman: Phys. Rev. Lett. **73**, 1994 (1994).
- [77] R. Wu, D. Wang, and A. J. Freeman: Phys. Rev. Lett. **71**, 3581 (1993).
- [78] R. L. Moessbauer: Z. Physik **151**, 124 (1958).
- [79] R. L. Moessbauer: Naturwissenschaften **45**, 538 (1958).
- [80] H. Wegener: *Der Mößbauereffekt und seine Anwendungen in Physik und Chemie*. Hochschultaschenbuch-Verlag, Mannheim, (1966).
- [81] U. Gonser: *Mössbauer Spectroscopy*. Springer Verlag, Berlin Heidelberg, (1975).
- [82] D. Barb: *Grundlagen und Anwendungen der Mößbauerspektroskopie*. Akademie-Verlag, Berlin, (1980).
- [83] F. Stromberg: *Mössbauerspektroskopische Untersuchung von Struktur und Magnetismus der austauschgekoppelten Schichtsysteme Fe/FeSn₂ und Fe/FeSi/Si und des ionenimplantierten verdünnten magnetischen Halbleiters SiC(Fe)*. Dissertation, Universität Duisburg-Essen, Duisburg, (2009).
- [84] R. Peters: *Strukturelle, magnetische und gitterdynamische Grenzflächeneigenschaften von epitaktischen Eisenfilmen auf InAs(001)- und GaAs(001)-Substraten*. Dissertation, Universität Duisburg-Essen, Duisburg, (2009).
- [85] D. Ebke: *Cobalt-based Heusler Compounds in Magnetic Tunnel Junctions*. Dissertation, Universität Bielefeld, Bielefeld, (2010).
- [86] C. Sauer: *Konversions-Elektronen-Mössbauer-Spektroskopie (CEMS)*. In: 24. IFF-Ferienkurs, Vorlesungsmanuskripte, Forschungszentrum Jülich, (1993).

- [87] J. D. Jackson: *Klassische Elektrodynamik*. Walter de Gruyter & Co., (1982).
- [88] H. Schönhense and H. C. Siegmann: *Ann. Phys.* **2**, 465 (1993).
- [89] J. Als-Nielsen and D. McMorrow: *Elements of Modern X-Ray Physics*. Wiley, (2001).
- [90] S Sasaki, K. Miyata, and T. Takada: *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L1794 (1992).
- [91] S. Sasaki: *Nucl. Instrum. Meth. A* **347**, 83 (1994).
- [92] A. Rogalev, V. Gotte, J. Goulon, C. Gauthier, J. Chavanne, and P. Elleaume: *J. Synchrotron Rad.* **5**, 989 (1998).
- [93] C. Sorg: *Magnetic Properties of 3d and 4f Ferromagnets Studied by X-Ray Absorption Spectroscopy*. Dissertation, Freie Universität Berlin, Dissertation.de-Verlag im Internet GmbH, Berlin, ISBN 3-86624-097-X (2005).
- [94] BESSY - Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung m. b. H., URL: <http://www.bessy.de> .
- [95] R. Follath and F. Senf: *Nucl. Instrum. Meth. A* **390**, 388 (1997).
- [96] K. J. S. Sawhney, F. Send, M. Scheer, F. Schäfers, J. Bahrtdt, A. Gaupp, and W. Gudat: *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A* **390**, 395 (1997).
- [97] R. Nakajima, J. Stöhr, and Y. U. Idzerda: *Phys. Rev. B* **59**, 6421 (1999).
- [98] G. Schmidt and L. W. Molenkamp: *Semicon. Sci. Technol.* **17**, 310 (2002).
- [99] S. Hövel, N. C. Gerhardt, M. R. Hofmann, F.-Y. Lo, A. Ludwig, D. Reuter, A. D. Wieck, E. Schuster, H. Wende, W. Keune, O. Petravic, and K. Westerholt: *Appl. Phys. Lett.* **93**, 021117 (2008).
- [100] S. Hövel, N. C. Gerhardt, M. R. Hofmann, F.-Y. Lo, A. Ludwig, D. Reuter, A. D. Wieck, E. Schuster, H. Wende, W. Keune, O. Petravic, and K. Westerholt: *Appl. Phys. Lett.* **92**, 242102 (2008).
- [101] G. Schmidt, D. Ferrand, L. W. Molenkamp, A. T. Filip, and B. J. van Wees: *Phys. Rev. B* **362**, R4790 (2000).
- [102] E. I. Rashba: *Phys. Rev. B* **62**, R16267 (2000).
- [103] J. Herfort, H.-P. Schönherr, and K. H. Ploog: *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3912 (2003).
- [104] V. M. Kaganer, B. Jenichen, R. Shayduk, W. Braun, and H. Riechert: *Phys. Rev. Lett.* **102**, 016103 (2009).

- [105] V. M. Kaganer, B. Jenichen, R. Shayduk, and W. Braun: Phys. Rev. B **77**, 125325 (2008).
- [106] A. Kawaharazuka, M. Ramsteiner, J. Herfort, H. P. Schönherr, H. Kostial, and K. H. Ploog: Appl. Phys. Lett. **85**, 3492 (2004).
- [107] K. H. Ploog: J. Cryst. Growth **268**, 329 (2004).
- [108] R. J. Soulen Jr., J. M. Byers, M. S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S. F. Cheng, P. R. Broussard, C. T. Tanaka, J. Nowak, J. S. Moodera, A. Barry, and J. M. D. Coey: Science **282**, 85 (1998).
- [109] M. B. Stearns: Phys. Rev. **168**, 588 (1968).
- [110] G. Rixecker, P. Schaaf, and U. Gonser: Phys. Stat. Sol. (a) **139**, 309 (1993).
- [111] M. B. Stearns: Phys. Rev. **129**, 1136 (1963).
- [112] N. Utochkina: *Untersuchung epitaktischer geordneter $Fe_3Si(001)$ -Legierungsschichten auf $MgO(001)$ mittels Mößbauerspektroskopie und Röntgenbeugung*. Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen, Duisburg (2007).
- [113] M. Fanciulli, G. Weyer, H. von Kanel, and N. Onda: Physica Scripta **T54**, 16 (1994).
- [114] A. Ohtake, P. Kocán, K. Seino, W. G. Schmidt, and N. Koguchi: Phys. Rev. Lett. **93**, 266101 (2004).
- [115] E. U. Schuster: *Struktur, Magnetismus und Grenzflächeneigenschaften epitaktischer dünner Fe- und FePt-Filme auf GaAs(001)-Substraten*. Dissertation, Universität Duisburg-Essen, Duisburg, (2007).
- [116] S. Makarov, B. Krumme, F. Stromberg, C. Weis, W. Keune, and H. Wende: Appl. Phys. Lett. **99**, 141910 (2011).
- [117] I. N. Shabanova and V. A. Trapeznikov: J. Electron. Spectros. Relat. Phenom. **6**, 297 (1975).
- [118] R. A. Brand: Nucl. Instr. Meth. B **28**, 398 (1987).
- [119] M. Arita, S. Nasu, and F. E. Fujita: Trans. Jap. Inst. Met. **26**, 710 (1985).
- [120] Kh. Zakeri, I. Barsukov, N. K. Utochkina, F. M. Römer, J. Lindner, R. Meckenstock, U. von Hörsten, H. Wende, W. Keune, M. Farle, S. S. Kalarickal, K. Lenz, and Z. Frait: Phys. Rev. B **76**, 214421 (2007).

- [121] U. von Hörsten: *Programm Pi*, Available online at <http://www.uni-due.de/physik/wende/hoersten/home.html>. (2011).
- [122] J. M. Cowley: Phys. Rev. **77**, 669 (1950).
- [123] J. M. Cowley: Phys. Rev. **120**, 1648 (1960).
- [124] W. L. Bragg and E. J. Williams: Proc. Roy. Soc. A **145**, 699 (1934).
- [125] B. Krumme, C. Weis, H. C. Herper, F. Stromberg, C. Antoniak, A. Warland, E. Schuster, P. Srivastava, M. Walterfang, K. Fauth, J. Minár, H. Ebert, P. Entel, W. Keune, and H. Wende: Phys. Rev. B **80**, 144403 (2009).
- [126] M. Sargolzaei, M. Richter, K. Koepernik, I. Opahle, H. Eschrig, and I. Chaplygin: Phys. Rev. B **74**, 224410 (2006).
- [127] O. Šipr, J. Minár, A. Scherz, H. Wende, and H. Ebert: Phys. Rev. B **84**, 115102 (2011).
- [128] G. Y. Guo, H. Ebert, W. M. Temmermann, and P. J. Durham: Phys. Rev. B **50**, 3861 (1994).
- [129] G. Kresse and J. Furthmüller: Comput. Mater. Sci. **6**, 15 (1996).
- [130] P. E. Blöchl: Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
- [131] C. Weis, B. Krumme, H. C. Herper, F. Stromberg, C. Antoniak, A. Warland, P. Entel, W. Keune, and H. Wende: J. Phys.: Conf. Ser. **200**, 072105 (2010).
- [132] A. Paoletti and L. Passari: Nuovo Cimento **32**, 1449 (1964).
- [133] C. Antoniak, H. C. Herper, Y. N. Zhang, A. Warland, T. Kachel, F. Stromberg, B. Krumme, C. Weis, K. Fauth, W. Keune, P. Entel, R. Q. Wu, J. Lindner, and H. Wende: Phys. Rev. B **submitted**, (2011).
- [134] J. Schmalhorst, A. Thomas, S. Kämmerer, O. Schebaum, D. Ebke, M. D. Sacher, G. Reiss, A. Hütten, A. Turchanin, A. Götzhäuser, and E. Arenholz: Phys. Rev. B **75**, 014403 (2007).
- [135] S. Schuppler, S. L. Friedmann, M. A. Marcus, D. L. Adler, Y.-H. Xie, F. M. Ross, T. D. Harris, W. L. Brown, Y. J. Chabal, L. E. Brus, and P. H. Citrin: Phys. Rev. Lett. **72**, 2648 (1994).
- [136] G. Y. Guo: Phys.: Condens. Matter **8**, L747 (1996).
- [137] G. H. Fecher, H. C. Kandpal, S. Wurmehl, J. Morais, H.-J. Lin, H.-J. Elmers, G. Schönhense, and C. Felser: J. Phys.: Condens. Matter **17**, 7237 (2005).

- [138] G. H. Fecher and C. Felser: J. Phys. D: Appl. Phys. **40**, 1582 (2007).
- [139] W. Wang, H. Sukegawa, R. Shan, S. Mitani, and K. Inomata: Appl. Phys. Lett. **95**, 182502 (2009).
- [140] A. Thomas, A. Weddemann, D. Ebke, N.-N. Liu, A. Hütten, J. Schmalhorst, and G. Reiss: J. Appl. Phys. **103**, 023903 (2008).
- [141] C. Sauer: *Layered synthetic microstructures as Bragg diffractors for X rays and extreme ultraviolet: theory and predicted performance*. Optical Society of America, California, (1981).
- [142] C. Suryanarayana and M. G. Norton: *X-ray Diffraction: A Practical Approach*. Springer, (1993).
- [143] J. Schmalhorst, S. Kämmerer, M. Sacher, G. Reiss, A. Hütten, and A. Scholl: Phys. Rev. B **70**, 024426 (2004).
- [144] N. D. Telling, P. S. Keatley, L. R. Shelford, E. Arenholz, G. van der Laan, R. J. Hicken, Y. Sakuraba, S. Tsunegi, M. Oogane, Y. Ando, K. Takanashi, and T. Miyazaki: Appl. Phys. Lett. **92**, 192503 (2008).
- [145] N. D. Telling, P. S. Keatley, G. van der Laan, R. J. Hicken, E. Arenholz, Y. Sakuraba, M. Oogane, Y. Ando, and T. Miyazaki: Phys. Rev. B **74**, 224439 (2006).
- [146] N. D. Telling, P. S. Keatley, G. van der Laan, R. J. Hicken, E. Arenholz, Y. Sakuraba, M. Oogane, Y. Ando, and Sakuma A. Takanashi, K., and T. Miyazaki: Phys. Rev. B **78**, 184438 (2008).
- [147] B. T. Thole and G. van der Laan: Phys. Rev. B **68**, 3158 (1988).
- [148] H. Ebert *et al.*: *The Munich SPR-KKR package, version 3.6*, <http://olymp.cup.uni-muenchen.de/ak/ebert/SPRKKR>. .
- [149] H. Ebert: Lecture Notes in Phys. **535**, 191 (2000).
- [150] A. Scherz, E. K. U Gross, H. Appel, C. Sorg, K. Baberschke, H. Wende, and K. Burke: Phys. Rev. Lett. **95**, 253006 (2005).
- [151] H. A. Dürr, G. van der Laan, D. Spanke, F. U. Hillebrecht, and N. B. Brookes: Phys. Rev. B **56**, 8156 (1997).
- [152] E. Goering: Philosophical Magazine **85**, 2895 (2005).
- [153] H. C. Herper: private communication.

- [154] H. C. Herper, B. Krumme, D. Ebke, C. Antoniak, C. Weis, A. Warland, A. Hütten, H. Wende, and P. Entel: *J. Appl. Phys.* **109**, 07E128 (2011).
- [155] H. C. Kandpal, G. H. Fecher, C. Felser, and G. Schönhense: *Phys. Rev. B* **73**, 094422 (2006).
- [156] C. W. Miller and D. D. Belyea: *Appl. Phys. Lett.* **96**, 022511 (2010).
- [157] J. Schmalhorst, M. D. Sacher, V. Höink, G. Reiss, A. Hütten, D. Engel, and A. Ehresmann: *J. Appl. Phys.* **100**, 113903 (2006).
- [158] P. Mavropoulos, M. Ležaić, and S. Blügel: *Phys. Rev. B* **72**, 174428 (2005).
- [159] B. Hülsen, M. Scheffler, and P. Kratzer: *Phys. Rev. Lett.* **103**, 046802 (2009).
- [160] B. Hülsen, M. Scheffler, and P. Kratzer: *Phys. Rev. B* **79**, 094407 (2009).
- [161] W. H. Wang, M. Przybylski, W. Kuch, L. I. Chelaru, J. Wang, Y. F. Lu, J. Barthel, H. L. Meyerheim, and J. Kirschner: *Phys. Rev. B* **71**, 144416 (2005).
- [162] M. P. Raphael, B. Ravel, Q. Huang, M. A. Willard, S. F. Cheng, B. N. Das, R. M. Stroud, K. M. Bussmann, J. H. Claassen, and V. G. Harris: *Phys. Rev. B* **66**, 104429 (2002).
- [163] D. Erb, G. Nowak, K. Westerholt, and H. Zabel: *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 285001 (2010).
- [164] P. Kratzer: private communication.
- [165] I. Galanakis: *Phys. Rev. B* **71**, 012413 (2005).
- [166] V. Ksenofontov, M. Wójcik, S. Wurmehl, H. Schneider, B. Balke, G. Jakob, and C. Felser: *J. Appl. Phys.* **107**, 09B106 (2010).
- [167] L. Chioncel, E. Arrigoni, M. I. Katsnelson, and A. I. Lichtenstein: *Phys. Rev. Lett.* **96**, 137203 (2006).
- [168] H. Schneider, G. Jakob, M. Kallmayer, H. J. Elmers, M. Cinchetti, B. Balke, S. Wurmehl, C. Felser, M. Aeschlimann, and H. Adrian: *Phys. Rev. B* **74**, 174426 (2006).
- [169] K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, R. C. O'Handley, and V. V. Kokorin: *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1966 (1996).
- [170] K. Ullakko, J. K. Huang, V. V. Kokorin, and R. C. O'Handley: *Scr. Mater.* **36**, 1133 (1997).

- [171] G. Jakob, T. Eichhorn, M. Kallmayer, and H. J. Elmers: Phys. Rev. B **76**, 174407 (2007).
- [172] V. V. Godlevsky and K. M. Rabe: Phys. Rev. B **63**, 134407 (2001).
- [173] A. Ayuela, J. Enkovaara, K. Ullakko, and R. M. Nieminen: J. Phys.: Condens. Matter **11**, 2017 (1999).
- [174] A. Sozinov, A. A. Likhachev, N. Lanska, and K. Ullakko: Appl. Phys. Lett. **80**, 1746 (2002).
- [175] D. Weller, J. Stöhr, R. Nakajima, A. Carl, M. G. Samant, C. Chappert, R. M'egy, P. Beauvillain, P. Veillet, and G. Held: Phys. Rev. Lett. **75**, 3752 (1995).
- [176] J. Stöhr: J. Magn. Magn. Mater. **200**, 470 (1999).
- [177] P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, S. L. Town, and M. S. Peak: Philos. Mag. B **49**, 295 (1984).
- [178] P. A. Bhohe, K. R. Priolkar, and P. R. Sarode: J. Phys.: Condens. Matter **20**, 015219 (2008).
- [179] K. R. Priolkar, P. A. Bhohe, and P. R. Sarode: Advanced Materials Research **52**, 155 (2008).
- [180] B. Zhang, X. X. Zhang, S. Y. Yu, J. L. Chen, Z. X. Cao, and G. H. Wu: Appl. Phys. Lett. **91**, 012510 (2007).
- [181] V. N. Antonov, A. Ya. Perlov, P. M. Oppeneer, A. N. Yaresko, and S. V. Halilov: Phys. Rev. Lett. **77**, 5253 (1996).
- [182] J. Dubowik, Y. V. Kudryavtsev, and Y. P. Lee: J. Appl. Phys. **95**, 2912 (2004).
- [183] R. C. O'Handley, S. J. Murray, M. Marioni, H. Nembach, and S. M. Allen: J. Appl. Phys. **87**, 4712 (2000).
- [184] T. Krenke: *Untersuchung der martensitischen Umwandlung und der magnetischen Eigenschaften Mangan-reicher Ni-Mn-In- und Ni-Mn-Sn-Heusler-Legierungen*. Dissertation, Universität Duisburg-Essen, Duisburg, (2007).
- [185] K. Koyama, K. Watanabe, T. Kanomata, R. Kainuma, K. Oikawa, and K. Ishida: Appl. Phys. Lett. **88**, 132505 (2006).
- [186] Synchrotron SOLEIL, URL: <http://www.synchrotron-soleil.fr/recherche/ligneslumiere/DEIMOS> .

- [187] O. Dmitrieva, M. Spasova, C. Antoniak, M. Acet, G. Dumpich, J. Kästner, M. Farle, K. Fauth, U. Wiedwald, H.-G. Boyen, and P. Ziemann: *Phys. Rev. B* **76**, 064414 (2007).
- [188] C. Antoniak, J. Lindner, M. Spasova, D. Sudfeld, M. Acet, M. Farle, K. Fauth, U. Wiedwald, H.-G. Boyen, P. Ziemann, F. Wilhelm, A. Rogalev, and S. Sun: *Phys. Rev. Lett.* **97**, 117201 (2006).
- [189] P. Pörsch, M. Kallmayer, T. Eichhorn, G. Jakob, H. J. Elmers, C. A. Jenkins, C. Felser, R. Ramesh, and M. Huth: *Appl. Phys. Lett.* **93**, 022501 (2008).
- [190] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, E. Suard, and B. Ouladdiaf: *Phys. Rev. B* **75**, 104414 (2007).
- [191] P. J. Shamberger and F. S. Ohuchi: *Phys. Rev. B* **79**, 144407 (2009).
- [192] X. Moya, L. Mañosa, A. Planes, T. Krenke, E. Duman, M. Acet, and E. F. Wassermann: *J. Magn. Magn. Mater.* **316**, e572 (2007).
- [193] A. Planes, L. Mañosa, X. Moya, T. Krenke, M. Acet, and E. F. Wassermann: *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, 2767 (2007).
- [194] S. R. Barman, S. Banik, and A. Chakrabarti: *Phys. Rev. B* **72**, 184410 (2005).
- [195] P. Entel: private communication (2011).
- [196] G. P. Felcher, J. W. Cable, and M. K. Wilkinson: *J. Phys. Chem. Solids* **24**, 1665 (1963).
- [197] S. Stadler, D. H. Minott, D. Harley, J. P. Craig, M. Khan, I. I. Dubenko, N. Ali, K. Story, J. Dvorak, Y. U. Idzerda, D. A. Arena, and V. G. Harris: *J. Appl. Phys.* **97**, 10C302 (2005).
- [198] T. Saito, T. Katayama, A. Emura, N. Sumida, N. Matsuoka, T. Ishikawa, T. Uemura, M. Yamamoto, D. Asakura, and T. Koide: *J. Appl. Phys.* **103**, 07D712 (2008).
- [199] V. N. Antonov, H. A. Dürr, Yu. Kucherenko, L. V. Bekenov, and A. N. Yaresko: *Phys. Rev. B* **72**, 054441 (2005).
- [200] P. Srivastava, N. Haack, H. Wende, R. Chauvistré, and K. Baberschke: *Phys. Rev. B* **56**, R4398 (1997).

- [201] A. C. Thompson, J. Kirz, D. T. Attwood, E. M. Gullikson, M. R. owells, J. B. Kortright, Y. Liu, A. L. Robinson, J. H. Underwood, K.-J. Kim, I. Lindau, P. Pianetta, H. Winick, G. P. Williams, and J. H. Scofield: *X-Ray Data Booklet*. Center for X-ray Optics and Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, (2009).
- [202] Berechnung optischer Eigenschaften: http://www-cxro.lbl.gov/optical_constants/.
- [203] D. Orgassa, H. Fujiwara, T. C. Schulthess, and W. H. Butler: *Phys. Rev. B* **60**, 13237 (1999).
- [204] S. Picozzi, A. Continenza, and A. J. Freeman: *Phys. Rev. B* **69**, 094423 (2004).
- [205] D. Erb: *Structural and Magnetic Characterization of Epitaxial Heusler Alloy Layers*. Masterarbeit, Ruhr-Universität Bochum, Fakultät für Physik und Astronomie (2009).
- [206] M. P Raphael, B. Ravel, M. A. Willard, S. F. Cheng, B. N. Das, R. M. Stroud, K. M. Bussmann, J. H. Claassen, and V. G. Harris: *Appl. Phys. Lett.* **79**, 4396 (2001).
- [207] H. Bach, K. Westerholt, and U. Geiersbach: *Journal of Crystal Growth* **237-239**, 2046 (2002).
- [208] K. Kim, S.-J. Kwon, and T.-W. Kim: *Phys. Stat. Sol. (b)* **241**, 1557 (2004).
- [209] K. Endo, T. Ohoyama, and R. Kimura: *J. Phys. Soc. Japan* **19**, 1494 (1964).
- [210] R. A. Dunlap, G. Stroink, and K. Dini: *J. Phys.: Met. Phys.* **16**, 1083 (1986).
- [211] H. C. Kandpal, C. Felser, and H. Fecher: *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, 1626 (2007).
- [212] J. Schwitalla and H. Ebert: *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4586 (1998).
- [213] H. Wende: *Rep. Prog. Phys.* **67**, 2105 (2004).
- [214] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair: *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [215] B. Krumme, H. C. Herper, D. Erb, C. Weis, C. Antoniak, A. Warland, K. Westerholt, P. Entel, and H. Wende: *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**, 415004 (2011).
- [216] S. Uemura, H. Maruyama, N. Kawamura, H. Yamazaki, S.-i. Nagamatsu, and T. Fujikawa: *J. Synchrotron Rad.* **8**, 452 (2001).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen bedanken, die mich bei dieser Arbeit unterstützt haben:

Prof. Dr. Heiko Wende für die gute Betreuung meiner Dissertation. Für Diskussionen von Ergebnissen und Problemen war immer Zeit übrig, egal wie viele Termine anstanden.

Prof. Dr. Andreas Hütten danke ich für die gute Zusammenarbeit im Bereich der Heusler-Gemische und der Begutachtung dieser Arbeit.

Prof. Dr. Werner Keune für die vielen Diskussionen, die mich immer wieder auf neue Ideen für weitere Experimente gebracht haben.

Dr. Carolin Antoniak für die Unterstützung bei Messzeiten und ihrer Hilfe, wenn man mal die experimentellen Daten zum Verrecken nicht verstanden hat. Außerdem möchte ich mich für das Korrekturlesen bedanken, was auf jeden Fall zu einer Verbesserung der Arbeit geführt hat.

Dr. Heike Herper für die tolle Versorgung mit theoretischen Rechnungen für Heusler-Gemische und die Geduld mir die auch verständlich zu machen. Desweiteren bedanke ich mich für das Korrekturlesen dieser Arbeit und das stets offene Ohr.

Dr. Frank Stromberg für die Hilfe bei den Mößbauer-Untersuchungen und tollen Diskussionen, die sich nicht immer nur um Physik drehten.

Die Durchführung und der Erfolg von Messzeiten hängen immer stark vom Team ab. Daher möchte ich mich zum Einen bei den Strahlrohr- und Nutzerbetreuern von Bessy II für die technische Unterstützung bedanken. Mein Dank gilt auch den Betreuern des DEIMOS-Strahlrohrs von SOLEIL. Desweiteren bedanke ich mich bei Dr. Claudia Weis, Anne Warland, David Klar, Dietger Bovenschen, Sergey Makarov und Joachim Landers für die Manpower bei unzähligen Messzeiten in Berlin und Paris, sowie die Unterstützung in unserem Labor in Duisburg. Bei Dr. Daniel Ebke und Alexander Auge möchte ich mich für die Versorgung mit Heusler-Gemischen und

die damit verbundenen netten Gespräche bedanken. Bei Dr. Florian Römer möchte ich mich hier auch für die schwedischen Bubbels bedanken.

Ein ganz großer Dank geht an unsere ultimative Superwaffe Uli von Hörsten. Bei Reparaturarbeiten stand er stets mit Rat und Tat zur Seite, aber auch bei problematischen oder umständlichen Auswertungen hatte er immer eine Lösung oder ein Programm parat.

Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF (05 ES3XBA/5)) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG (SFB491 und SFB445) danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meinen Eltern Wilma und Volker Krumme dafür bedanken, dass sie mich während der Dissertation so tatkräftig unterstützt haben.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die eingereichte Dissertation selbständig verfasst, nur die angegebenen Hilfsmittel benutzt und alle wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen als solche gekennzeichnet habe.

Duisburg, den 06.05.2012