

JOHANNES GUTENBERG-UNIVERSITÄT MAINZ

# Röntgenabsorptionsspektroskopie und magnetischer Röntgenzirkulardichroismus an dünnen Heusler-Filmen

## Dissertation

zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Physik, Mathematik und Informatik

der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz

vorgelegt von

**Michael Heinrich Kallmayer**

geboren in Bingen am Rhein

Mainz, Mai 2011

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 11.07.2011

D77 Mainzer Dissertation

ii

# Kurzfassung

Verbindungen aus nicht ferromagnetischen Bestandteilen, die ferromagnetische Eigenschaften zeigen, sind seit Anfang des 20. Jahrhunderts bekannt und werden nach ihrem Entdecker als Heusler-Verbindungen bezeichnet. Seitdem haben sie nichts von ihrer Faszination eingebüßt, besitzen sie doch eine Fülle besonderer Eigenschaften mit Anwendungen z.B. in der Spintronik.

Auf der Suche nach geeigneten Legierungen ist es wünschenswert, zunächst grundlegende Eigenschaften wie das magnetische Moment elementspezifisch bestimmen zu können. Hierfür sind Methoden wie Röntgenabsorptionsspektroskopie und magnetischer Röntgenzirkulardichroismus (XAS/XMCD) prädestiniert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Apparatur entwickelt, mit deren Hilfe XAS- und XMCD-Messungen an dünnen Heusler-Filmen durchgeführt werden können. Da Grenzflächeneigenschaften von besonderem Interesse sind, wurde der experimentelle Aufbau so gewählt, dass gleichzeitig Volumen und Oberflächeneigenschaften untersucht werden können. Durch Vergleich dieser Messdaten erhält man Zugang zu den Grenzflächeneigenschaften.

So konnte mit XAS-Messungen nachgewiesen werden, dass sich die chemischen Eigenschaften an der Grenzfläche mancher Filme von denen im Volumen des Films unterscheiden (Oxidation bzw. Interdiffusion der Abdeckschicht). Auch stöchiometrische Unterschiede zwischen Oberfläche und Volumen konnten so identifiziert werden.

Mit Hilfe von XMCD-Messungen wurden elementspezifische magnetische Momente bestimmt und mit theoretischen Vorhersagen verglichen. Auch hierbei konnten Oberflächen- und Volumenmomente miteinander verglichen werden. So wurde z.B. unter Verwendung einer Schichtserie die Anzahl magnetischer Totlagen an beiden Grenzflächen bestimmt. Diese Informationen sind wichtig, um die Qualität dünner Filme steigern zu können.

Des Weiteren war es auch möglich, temperaturabhängige Änderungen in der  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  Zustandsdichte, die von der Theorie vorhergesagt wurden, in den XAS-Spektren nachzuweisen. Schließlich wurde noch eine Methode entwickelt, die es erlaubt, unter bestimmten Voraussetzungen auf die partielle unbesetzte Zustandsdichte (PDOS) zu schließen. Dies liefert wichtige Hinweise auf Lage und Breite der bisher nur theoretisch vorhergesagten Bandlücke. Es ist mit der hier vorgestellten Methode nicht möglich, die gesamte PDOS für alle Elemente zu vermessen, doch können so relativ leicht vielversprechende Kandidaten für weitere Untersuchungen gefunden werden.



# Abstract

There is a class of compounds consisting of non-ferromagnetic components, which nonetheless exhibit ferromagnetic behavior. They are referred to as Heusler compounds, named after F. Heusler, who discovered them at the beginning of the 20<sup>th</sup> century. Since then they haven't lost any of their fascination, as they exhibit a plethora of special properties with applications in e.g. spintronics.

When searching for suitable alloys, it is desirable to first determine the basic properties like the magnetic moment for each element. Methods like X-ray absorption spectroscopy (XAS) and X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) are well suited for this purpose.

Accordingly, a system capable of performing XAS and XMCD measurements on thin Heusler films was employed for this thesis. Since interface properties are of particular interest, the experimental setup was designed to allow for the simultaneous investigation of surface and bulk properties. A comparison of these measurements provides access to the interface properties.

XAS measurements proved that the chemical properties at the interface of some films deviate from the bulk due to oxidation and interdiffusion. Stoichiometric differences between bulk and interface could be identified as well.

The element specific magnetic moments were determined using XMCD and compared with theoretical predictions, once again separating bulk and surface. For example, a layer series was used to determine the number of magnetic dead layers at both interfaces. This information is important for improvements in the quality of thin films.

Furthermore, using XAS it was possible to confirm temperature dependent changes in the density of states of Ni<sub>2</sub>MnGa, which had been predicted by theory. Finally, a method was developed that allows inferring the partial unoccupied density of states (PDOS) under certain conditions. This provides important information on the position and width of the theoretically predicted band gap. It is not possible to measure the whole PDOS for all elements with this method, but it is relatively easy to identify promising candidates for further investigations.



# Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung.....	1
2 Theoretische Grundlagen und Messmethode .....	3
2.1 Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) und magnetischer Röntgenzirkulardichroismus (XMCD) .....	3
2.2 Experimenteller Aufbau .....	6
2.3 Messmethode .....	9
2.3.1 Total Electron Yield (TEY) .....	10
2.3.2 Transmissions Signal.....	11
3 Heusler-Filme und deren Grenzflächeneigenschaften.....	15
3.1 Heusler-Verbindungen .....	15
3.2 Abweichungen zwischen Volumen- und Oberflächeneigenschaften .....	18
3.2.1 Probenpräparation.....	18
3.2.2 XAS-TEY Messungen .....	19
3.2.3 Photoelektronenemissionsmikroskopie (PEEM).....	21
4 $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al}$ .....	23
4.1 Eigenschaften und vorangegangene Untersuchungen .....	23
4.2 Probenpräparation der Schichtserie .....	23
4.3 XMCD und XAS Messungen der Schichtserie .....	24
4.4 Magnetische Momente der Schichtserie .....	26
4.5 Probenpräparation der Volumenprobe, Serie I und II .....	28
4.6 XMCD und XAS Messungen.....	29
5 $\text{Co}_2\text{FeSi}$ .....	33
5.1 Eigenschaften und vorangegangene Untersuchungen.....	33
5.2 Beschreibung der verwendeten Proben .....	33
5.3 XAS- und XMCD-Messungen .....	34
5.4 Magnetische Momente .....	37
5.5 Bestimmung magnetischer Totlagen .....	40
6 Die ferromagnetische Gedächtnismetall-legierung $\text{Ni}_2\text{MnGa}$ .....	43
6.1 Eigenschaften und vorangegangene Untersuchungen.....	43
6.2 Beschreibung der verwendeten Proben .....	43
6.3 XAS Messungen.....	44
6.4 Magnetische Momente im Volumen .....	48
6.5 Vergleich von Volumen- und Oberflächenmagnetisierung.....	49

7 Spinaufgelöste unbesetzte Zustandsdichte von epitaktischen Heusler-Filmen.....	53
7.1 Motivation .....	53
7.2 Beschreibung der verwendeten Proben.....	54
7.3 Bestimmung der spinaufgelösten partiellen unbesetzten Zustandsdichte.....	54
7.4 Ergebnisse.....	58
8 Zusammenfassung.....	63
Literaturverzeichnis.....	65

# 1. Kapitel

## Einleitung

1901 wurde von dem Bergbauingenieur und Chemiker Friedrich Heusler eine neue Klasse von Verbindungen entdeckt [Heus1901]. Er bemerkte, dass eine Legierung aus nicht ferromagnetischen Bestandteilen (z.B.  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ ) ferromagnetische Eigenschaften zeigte. Er notierte hierzu in seiner Veröffentlichung: „*Die Untersuchung der anderweitigen oben erwähnten magnetischen Manganlegierungen ist im Gange.*“ Dieser Satz hat auch heute über 100 Jahre später noch volle Gültigkeit, wobei wir uns nicht mehr auf Manganlegierungen beschränken (siehe Kapitel 3).

Heusler-Legierungen sind Gegenstand aktueller Forschungsbemühungen, da sie eine Fülle faszinierender Eigenschaften aufweisen. So besitzen einige dieser Legierungen nach theoretischen Vorhersagen Eigenschaften eines halbmetallischen Ferromagneten [Kübl1983, Anto2008, Chad2009], was sie sehr interessant für Anwendungen in der Spintronik macht [Prin1998]. Andere Heusler-Legierungen durchlaufen einen martensitischen Phasenübergang, verbunden mit einem großen magnetischen Formgedächtnis-Effekt in der martensitischen Phase [Ulla1996]. In einkristallinen Proben wurden Längenänderungen von bis zu 10% beobachtet [Söde2005]. Als mögliche Anwendungen kann man sich Aktuatoren und Sensoren vorstellen [Hecz2008, Mori2007, HanZ2006]. Dies sind nur einige Beispiele für Eigenschaften von Heusler-Verbindungen mit potentiellen Anwendungen.

Doch ist der Weg von der theoretischen Vorhersage zum funktionierenden Bauteil in der Realität recht weit. Im Labor können zwar teilweise recht schnell erste Volumenproben synthetisiert werden und auch erste Untersuchungen wie Röntgenbeugung zur Strukturbestimmung sind unter Laborbedingungen möglich. Auch Messungen der mittleren Magnetisierung sind mit Hilfe eines „Superconducting Quantum Interference Device“ (SQUID) leicht zugänglich. Allerdings ist es wünschenswert, das magnetische Moment elementspezifisch bestimmen zu können. So führt z.B. eine bestimmte Art von Unordnung bei  $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al}$  zur Zerstörung der halbmetallischen Bandlücke, was mit einer starken Reduktion des Cr-Moment einhergeht [Wurm2006] (→ Kapitel 4). Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) in Verbindung mit magnetischem Röntgenzirkulardichroismus (XMCD) liefert eine elementspezifische Information.

Für Anwendungen ist es außerdem sehr wichtig, dünne Filme in guter Qualität herstellen zu können. Hierbei sind Grenzflächeneigenschaften dieser Filme von besonderer Bedeutung. So wird z. B. der Tunnel-Magnetowiderstands-Effekt (TMR) nur von den nächstliegenden Atomlagen auf beiden Seiten der Tunnelbarriere bestimmt.

Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit wurde eine UHV-Apparatur zur Messung von XAS und XMCD von dünnen Filmen entwickelt. Das Neuartige dieser Messanordnung ist, dass sie es ermöglicht gleichzeitig Oberflächen- und Volumeneigenschaften dieser Filme zu bestimmen. Hierdurch sind nicht nur die elementspezifischen magnetischen Momente zugänglich, sondern auch chemische Veränderungen an der Oberfläche können detektiert werden (→ Kapitel 3). Außerdem kann der Vergleich von XAS-Spektren im Volumen und an der Oberfläche Hinweise auf eine Veränderung der Stöchiometrie liefern (→ Kapitel 6).

Die Bestimmung von elementspezifischen magnetischen Momenten ist in der Regel bei XMCD-Messungen mit einem relativ großen Fehler behaftet (circa 10%). Da aber bei der Auswertung von Volumen- und Oberflächendaten dieselben systematischen Fehler einfließen, können relative Änderungen zwischen Oberfläche und Volumen sehr genau bestimmt werden (1-2 %). So kann man z.B. mit Hilfe einer Schichtserie die Anzahl der magnetischen Totlagen an beiden Grenzflächen eines dünnen Films bestimmen (→ Kapitel 5). All diese so gefundenen Informationen können zu einer Verbesserung der Qualität dünner Filme beitragen.

## 2. Kapitel

### Theoretische Grundlagen und Messmethode

#### 2.1 Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) und magnetischer Röntgenzirkulardichroismus (XMCD)

Werden Atome mit Röntgenstrahlung beleuchtet, tritt bei bestimmten Energien resonante Absorption auf. Dieser Effekt ist in Abbildung 2.1 veranschaulicht.

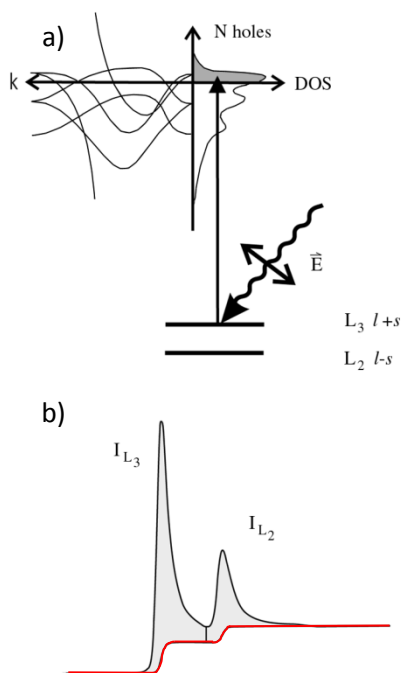


Abb. 2.1a) Symbolische Darstellung des Absorptionsprozesses. b) Resultierendes XAS Spektrum, die Stufenfunktion ist rot hervorgehoben. Abbildung ist entnommen aus [Stöh1999].

Um diesen Absorptionsprozess zu beschreiben, kann man das Ein-Elektronen Bild verwenden, hierbei geht man davon aus, dass ein Elektron vom Grundzustand (bei der hier vorliegenden Arbeit wurde ausschließlich L-Kanten-Spektroskopie benutzt, deshalb ist der Grundzustand der Spin-Bahn aufgespaltene  $2p_{3/2}$  ( $L_3$ ) und  $2p_{1/2}$  ( $L_2$ ) Zustand) in einen Endzustand knapp oberhalb der Fermikante angeregt wird (Siehe Abb. 2.1a). Die Resonanz tritt auf, wenn ein Elektron aus dem Grundzustand ein Röntgenquant absorbiert, dessen Energie genau der Energiedifferenz des Grundzustands und der eines unbesetzten Zustands (Loch) knapp oberhalb der Fermikante entspricht (siehe Abb. 2.1b). Die Intensität der Absorptionskanten ist direkt proportional zu der Anzahl der Löcher ( $N_h$ ) im Valenzband. Die nicht resonanten Anregungen produzieren Stufen an der  $L_3$  und  $L_2$  Position (im Bild 2.1b rot hervorgehoben) [Stöh2006]. Diese Energiedifferenz zwischen Grundzustand und unbesetzten Valenzband ist elementspezifisch. Es muss aber angemerkt werden, dass das Ein-Elektronen Bild eine stark vereinfachte Darstellung ist. So werden z.B. keine Austausch- und Korrelationseffekte zwischen den Elektronen oder Elektron-Loch Wechselwirkungen berücksichtigt (siehe Kapitel 7).

Für eine Quantenmechanische Betrachtung des Absorptionsprozesses kann man sich Fermis Goldener Regel bedienen. Sie drückt die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen Anfangs- und Endzustand aus und gibt somit die Intensität der Absorption wieder [Kuch2002]:

$$I(\hbar\omega) \propto \sum_{i,f} \int_{BZ} d^3k M_{fi}^2 \delta(E_f(k) - E_i(k) - \hbar\omega) \mathcal{F}(E_i(k)) [1 - \mathcal{F}(E_f(k))]. \quad (\text{Gl. 2.1})$$

Es wird über alle Anfangszustände  $i$  und Endzustände  $f$  summiert und über die gesamte Brillouinzone integriert.  $\hbar\omega$  entspricht der Energie des absorbierten Photons. Die Deltafunktion repräsentiert die Energieerhaltung bei der Absorption. Durch die Fermifunktion  $\mathcal{F}$  wird ausgedrückt, dass Übergänge von besetzten Anfangszuständen  $E_i$  in unbesetzte Endzustände  $E_f$  erfolgen. Die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs wird durch das Übergangsmatrixelement  $M_{fi}^2$  bestimmt. Da die benutzten Anregungsenergien ca. 1000 eV betragen, ist die Ausdehnung des absorbierenden Atomorbitals klein im Vergleich zur Röntgenwellenlänge und man kann die Dipolnäherung benutzen. Damit ergibt sich für  $M_{fi}^2$ :

$$M_{fi}^2 = |\langle f | \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} | i \rangle|^2 \quad (\text{Gl. 2.2})$$

Wobei  $\mathbf{p}$  der Impulsoperator ist und  $\mathbf{A}$  der elektrische Feldvektor, der die Polarisation der anregenden Röntgenstrahlen enthält. Bei Anregung mit zirkular polarisierter Röntgenstrahlung gilt die Drehimpulserhaltung, d. h. dass sich die Bahnquantenzahl um 1 ändert, während die Spinquantenzahl konstant bleibt. Die Übergangswahrscheinlichkeit der jeweiligen Übergänge ergibt sich aus den Drehimpuls-Matrixelementen [Eber1996].

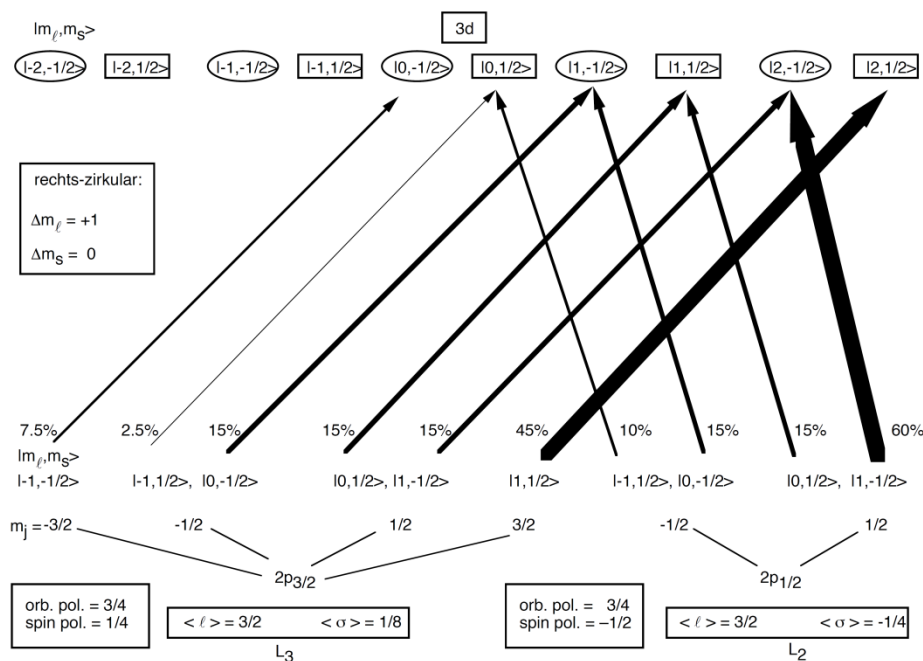


Abb. 2.2 Übergangswahrscheinlichkeiten für besetzte 2p Anfangszustände in unbesetzte 3d Endzustände, bei Anregung mit rechts zirkular polarisiertem Licht. Die Übergänge sind sowohl bezüglich des Spins (spin pol.), als auch bezüglich des Bahndrehimpulses (orb. pol.) polarisiert. Die Abbildung ist aus [Kuch2002] entnommen.

In Abbildung 2.2 sind als Beispiel die Übergangswahrscheinlichkeiten von besetzten 2p Zuständen in unbesetzte 3d Zustände bei Anregung mit rechts zirkular polarisiertem Licht dargestellt. Die Übergänge aus den  $2p_{3/2}$  Zuständen sind zu  $1/4$  spinpolarisiert, während die aus den  $2p_{1/2}$  Zuständen zu  $-1/2$  spinpolarisiert sind. Diese spinpolarisierten Übergänge tasten nun die Spinpolarisation der unbesetzten 3d Zuständen ab. Die Spinpolarisation der unbesetzten 3d Zustände hängt von der Magnetisierung der Probe ab, während die Spinpolarisation der Übergänge durch die Helizität der anregenden Röntgenstrahlung bestimmt wird. Hierfür ist von entscheidender Bedeutung, dass die Probe durch ein externes magnetisches Feld gesättigt ist. Die Absorption der Probe ist am Höchsten, wenn beide Spinpolarisationen übereinstimmen (Abb. 2.3 rote Kurve). Kehrt man die Magnetisierung der Probe oder die Lichthelizität um, stimmt die durch die Zirkularität des Lichts bevorzugte Polarisationsrichtung der Übergänge nicht mehr mit der Polarisation der unbesetzten Zustände überein und man erhält eine verminderte Absorption (Abb. 2.3 grüne Kurve).

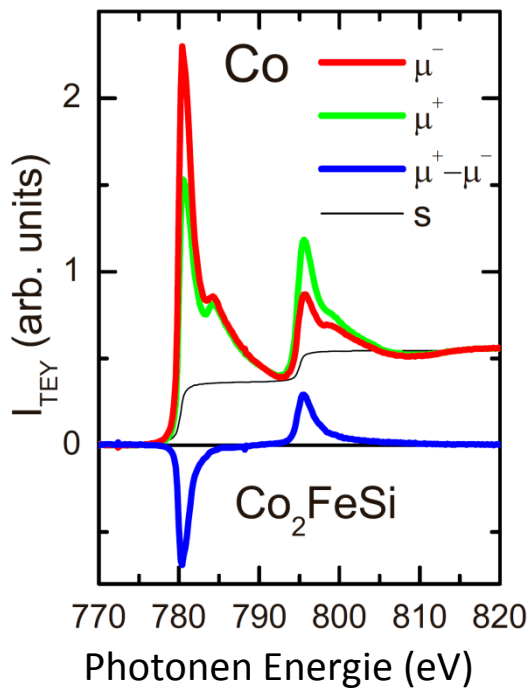


Abb. 2.3 XAS/XMCD Spektren, gemessen an der Co  $L_{3,2}$ -Kante von  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  mit rechts zirkular polarisierter Röntgenstrahlung. Das rote und grüne Spektrum sind mit entgegengesetzter Probenmagnetisierung gemessen. Die blaue Kurve gibt die Differenz wieder. Das Vorzeichen der Differenz an der  $L_3$  und  $L_2$  Kante unterscheidet sich, da auch die Spinpolarisation an den beiden Kanten ein anderes Vorzeichen hat.

Dies ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Somit ist es möglich, bei Kenntnis der Polarisation der anregenden Röntgenstrahlung ( $P_{\text{circ}}$ ) und der Löcheranzahl im Valenzband ( $N_h$ ) das Spin- und Bahnmoment der Probe unabhängig voneinander durch die sogenannten Summenregeln [Stöh2006] zu bestimmen:

$$\mu_S = \frac{3}{P_{\text{circ}} \cos \theta} \frac{A - 2B}{3(I_{L3} + I_{L2})} N_h \mu_B. \quad (\text{Gl. 2.3})$$

$$\mu_L = \frac{2}{P_{\text{circ}} \cos \theta} \frac{A + B}{3(I_{L3} + I_{L2})} N_h \mu_B. \quad (\text{Gl. 2.4})$$

A und B sind die Flächen unterhalb des  $L_3$ - bzw.  $L_2$ -Peaks in der Differenz (Abb. 2.3 blaue Kurve).  $\theta$  ist der Winkel zwischen der einfallenden Röntgenstrahlung und der Magnetisierung

der Probe.  $\mu_B$  ist das Bohrsche Magneton.  $\overline{(I_{L3} + I_{L2})}$  ist die Fläche des gemittelten Spektrums, nach Abzug der Stufenfunktion. Das gemittelte Spektrum ergibt sich aus  $(\mu^- + \mu^+)/2$  (siehe Abb. 2.3). Um  $\mu^-$  bzw.  $\mu^+$  zu erhalten, kann man wahlweise mit fester Zirkularpolarisation anregen und die Magnetisierung der Probe umschalten oder man hält die Magnetisierung der Probe konstant und schaltet die Polarisation der Röntgenstrahlung. In der Praxis ist es meist einfacher die Magnetisierung der Probe umzuschalten, da dies zum einen schneller ist, zum anderen kann sich der Polarisationsgrad für rechts bzw. links zirkular polarisierte Röntgenstrahlung unterscheiden, was wieder zu Schwierigkeiten in der Auswertung führt. Das negative Vorzeichen zwischen A und B in Gl. 2.3 ergibt sich durch das unterschiedliche Vorzeichen der Spinpolarisation an der  $L_3$ - und  $L_2$ -Kante. Da die Bahnpolarisation an beiden L-Kanten dasselbe Vorzeichen hat, ist das Vorzeichen zwischen den beiden Flächen A und B in Gl. 2.4 ebenfalls positiv. Zur Bestimmung der magnetischen Momente mit Hilfe der Summenregeln muss die Lochzahl  $N_h$  meist theoretischen Vorhersagen entnommen werden. Die Fehler für den absoluten Wert der magnetischen Momente muss Aufgrund der großen systematischen Fehler bei  $N_h$  und der Bestimmung der Stufenfunktion mit ungefähr 10 % angenommen werden. Vergleicht man aber relative Änderungen, z.B. magnetisches Moment im Volumen und an der Oberfläche (Siehe Kap. 2.3) oder Änderungen der magnetischen Momente bei einer Probenserie derselben Verbindung mit unterschiedlichen Dicken, so werden diese systematischen Fehler eliminiert und als Fehler verbleiben nur noch statistische Fehler von ca. 1-2 %.

## 2.2 Experimenteller Aufbau



Abb. 2.4 Foto der UHV-Kammer an der Beamline UE56-1/SGM an Bessy II in Berlin.

Abbildung 2.4 zeigt ein Foto der Messapparatur während einer Strahlzeit an Bessy II. In Abbildung 2.5 ist ein schematischer Aufbau der Apparatur gezeigt.

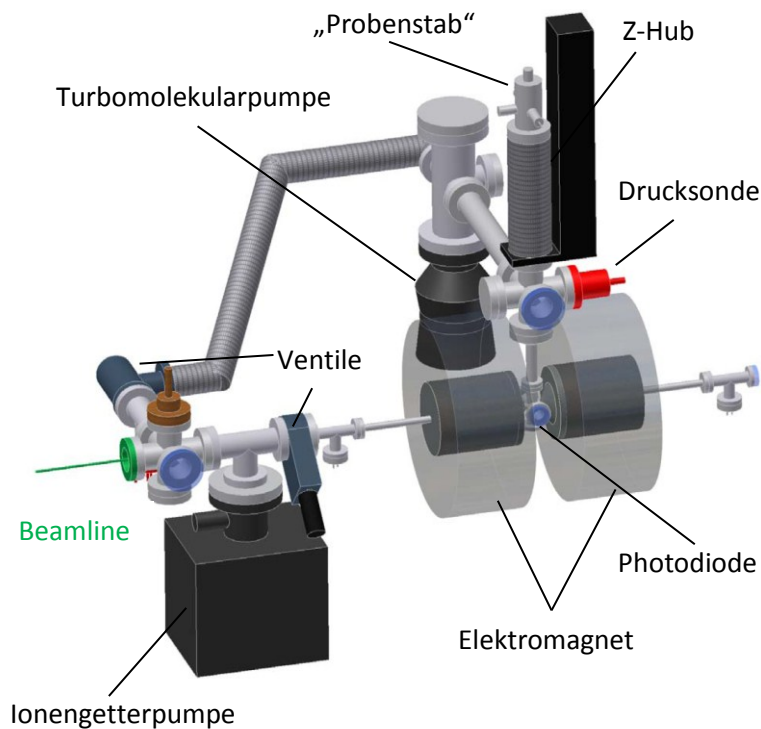


Abb. 2.5 schematischer Aufbau der Messapparatur [Klae2008].

Die Messapparatur besteht aus einer Vor- und einer Hauptkammer, die mit zwei Ventilen voneinander getrennt werden können. An der Hauptkammer befindet sich ein Elektromagnet, der ein magnetisches Feld von bis zu 1,6 T liefern kann. Die Proben werden mit Leitsilber auf den Probenstab (siehe Abb. 2.6) aufgeklebt und sind gegen die Kammer elektrisch isoliert. Durch die Röntgenstrahlung werden Elektronen von der Probe ausgelöst und fließen über die Kammerwand ab. Der zu der Probe nachfließende Elektronenstrom wird mit Hilfe eines Picoampermeters gemessen. Dies ist das sogenannte Total Electron Yield (TEY) Signal. Durch den Z-Hub kann die Probenposition variiert werden, bzw. zwischen verschiedenen Proben gewechselt werden. Da der Probenstab drehbar ist, können ebenfalls winkelabhängige Messungen durchgeführt werden, ebenso ist es dadurch möglich ihn auf zwei Seiten mit Proben zu bestücken. Auf Höhe der Röntgenstrahlung, seitlich von der Probe ist eine Photodiode angebracht, die die Lumineszenzstrahlung des Substrates misst. Dies ist das sogenannte Transmissions Signal (TM).

Der Probenstab kann mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden und besitzt ebenfalls eine Heizung und ein Thermoelement (siehe Abb. 2.6). Mit Hilfe einer PID-Regelung ist es möglich Messungen bei konstanten Temperaturen zwischen Raumtemperatur und  $-210^{\circ}\text{C}$  durchzuführen.

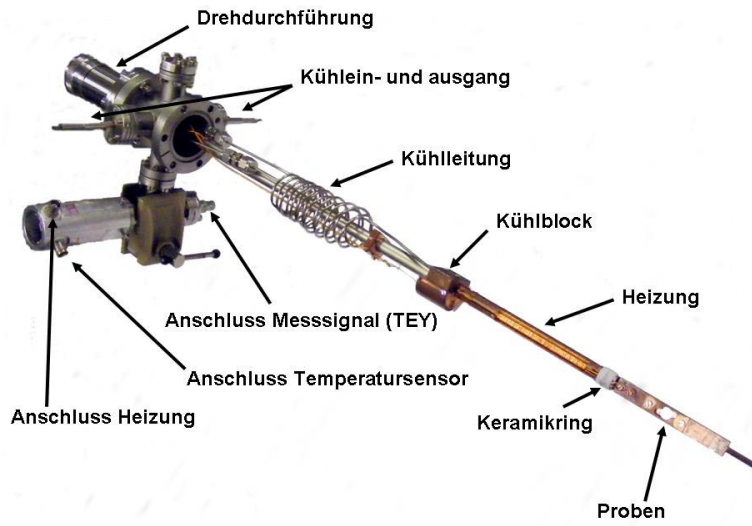


Abb. 2.6 Probenstab (Die Abbildung ist aus Ref. [Klae2008] entnommen).

## 2.3 Messmethode

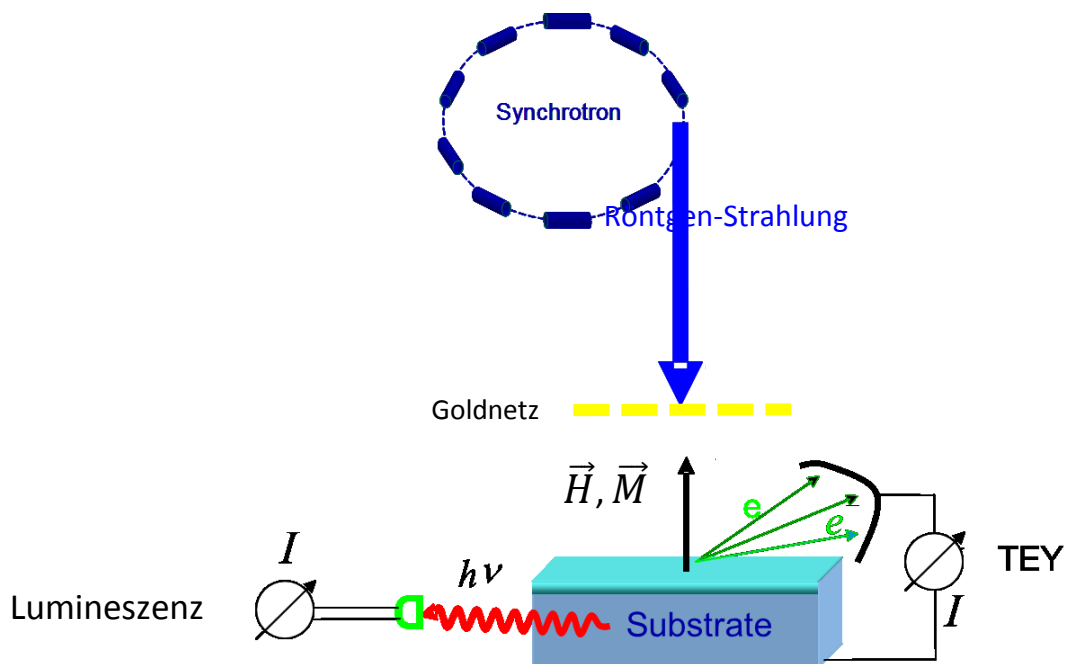


Abb. 2.7 Schematische Darstellung der Messmethode. Als Probe werden ca. 100nm dicke Filme benutzt, die auf einem ca. 5mm dicken Substrat aus  $\text{MgO}$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aufgewachsen sind. Da die Filme nicht in situ präpariert werden können, sind sie mit einer ca. 2nm dicken Abdeckschicht (z. B. Al) gegen Oxidation geschützt. Die Probe ist durch ein externes magnetisches Feld gesättigt und wird mit Röntgenlicht beleuchtet. Zeitgleich werden TEY und TM gemessen. Im Strahlengang befindet sich ebenfalls ein Goldnetz, das zur Normierung dient.

In Abbildung 2.7 ist eine schematische Darstellung der Messmethode gezeigt. Um Unsicherheiten in der Polarisation des Röntgenlichts auszuschließen und die Messzeit zu verkürzen, wird bei konstanter Polarisation des Röntgenlichts gemessen. Stattdessen wird die Magnetisierung der Probe durch ein externes magnetisches Feld umgeschaltet. Hierfür gibt es prinzipiell zwei Vorgehensweisen. Zum Einen kann man ein komplettes Spektrum bei jeder Magnetisierungsrichtung messen, zum Anderen kann man bei jeder Röntgenenergie die Magnetisierung der Probe umschalten. Die letzte Methode wurde bei der hier vorliegenden Arbeit bevorzugt, da so die erhaltenen Spektren besser miteinander vergleichbar sind. Schaltet man die Magnetisierung erst nach einem kompletten Spektrum um, kann es zu Energieverschiebungen durch den Monochromator kommen, was zu einer unerwünschten Scheinasymmetrie führen kann. Weiterhin können bei einer verunreinigten Probenoberfläche chemische Reaktionen (z.B. Kohlenstoffablagerung) durch die Röntgenstrahlung ausgelöst werden, was zu einer willkürlichen Änderung der Austrittsarbeit führt und somit zu Intensitätsschwankungen im Spektrum. Auch hierfür ist die Methode bei jedem Energiepunkt das Magnetfeld zu schalten besser geeignet, da man bei einer gewissen Einwirkzeit der Röntgenstrahlung annehmen kann, dass diese Effekte in Sättigung gehen und ihr Einfluss auf die Messung vernachlässigbar wird.

### 2.3.1 Total Electron Yield (TEY)

Beleuchtet man die Probe mit Röntgenstrahlung, werden Elektronen aus der Probe ausgelöst und abgesaugt. Die Probe ist über ein Picoamperemeter mit Masse verbunden. Der über das Picoamperemeter zur Probe zurückfließende Strom dient als TEY-Signal. Wird die Resonanzbedingung erfüllt (vergleiche Gl. 2.1) kommt es zu einer erhöhten Absorption von Röntgenstrahlung, diese Energie wird wieder durch die Emission von Elektronen abgegeben. Hierbei entstehen zwar auch hochenergetische Elektronen (z.B. Auger-Elektronen), diese erzeugen aber aufgrund ihrer relativ kleinen mittleren freien Weglänge eine größere Anzahl von Sekundärelektronen mit niedriger Energie. Als Faustregel kann man annehmen, dass ein Auger-Elektron mit 1000 eV ungefähr 100 Sekundärelektronen mit 10 eV erzeugt. Dies führt zu einem Anstieg des gemessenen Stroms ( $L_2$ - bzw.  $L_3$ -Peak). Die Informationstiefe dieses Messsignals wird durch die Ausdringtiefe der Sekundärelektronen bestimmt und beträgt 2-3 nm [Stöh2006].

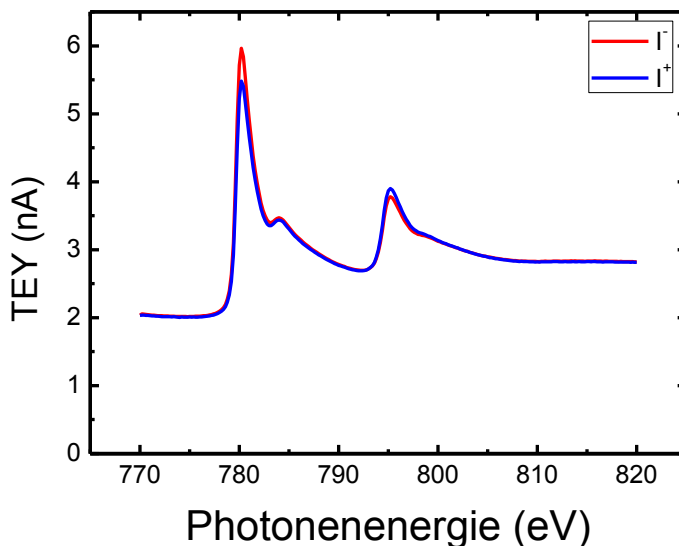


Abb. 2.8 Co-TEY Signal einer  $\text{Co}_2\text{CrAl}$  Probe. Der Probenstrom ist auf den Goldnetzstrom normiert und mit dem Wert des Goldnetzstroms bei 770 eV multipliziert.

Abbildung 2.8 zeigt das Co-TEY Signal einer  $\text{Co}_2\text{CrAl}$  Probe. Die Signalhöhe hängt von der Konzentration des zu messenden Elementes in der Verbindung ab und nimmt mit dicker werdender Abdeckschicht ab. Auch der Offset beim Einsetzen des Signals wird bei dickeren Abdeckschichten größer. Es ist möglich, dass die beiden Spektren für die zwei Magnetisierungsrichtungen in Richtung der y-Achse gegeneinander verschoben sind. Dieser Offset tritt auf, wenn der Messaufbau nicht symmetrisch ist (Probe wird nicht genau in der Mitte beleuchtet). Die ausgelösten Elektronen erfahren durch die entgegengesetzten Magnetfelder unterschiedliche Ablenkungen. Dies kann dazu führen, dass in der einen Magnetisierungsrichtung ein Teil der Elektronen wieder auf die Probe treffen und dadurch nicht zum Signal beitragen. Zur Korrektur dieses Fehlers, wird ein Spektrum mit einem Faktor multipliziert, so dass beide Spektren an der Vor- und Hinterkante wieder aufeinander liegen [Goer2001].

## 2.3.2 Transmissions Signal

Bei dieser Methode macht man sich zu Nutze, dass im Substrat bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlung Lumineszenzlicht entsteht. Sibley et. al. erklären das Auftreten der Lumineszenzstrahlung durch das Vorhandensein von Störstellen (z.B. Fremdatome), die zu einer Energieabsenkung zwischen Valenz- und Leitungsband führen. Diese Störstellen dienen als Lochfallen, an denen Elektronen und Löcher unter Aussendung von Licht rekombinieren können [Sibl1968]. Die Intensität der Lumineszenz hängt zum Einen von der Energie der Einfallenden Röntgenstrahlung ab, zum Anderen von ihrer Intensität und somit von der Absorption des Films, der sich auf dem Substrat befindet. Das Substrat fungiert somit als Detektor. Auf diese Weise erhält man ein entlang der Normalen des Films über die Filmdicke integriertes Signal. Dieses Signal repräsentiert die Volumeneigenschaften des Films.

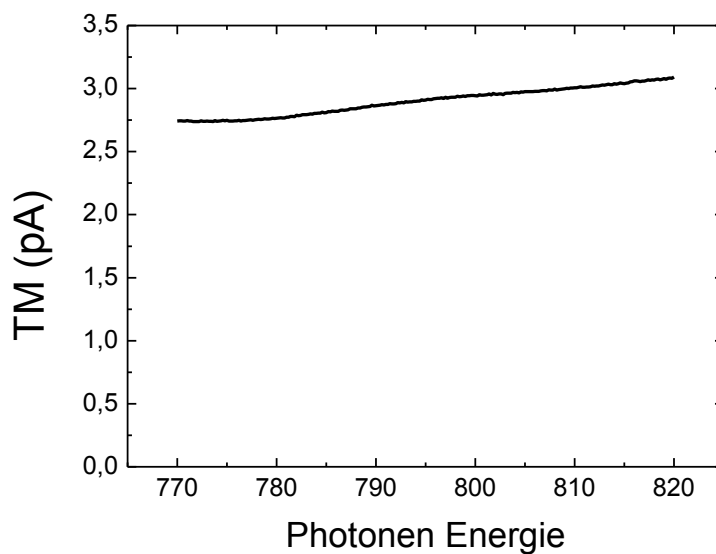


Abb. 2.9 TM Signal eines unbedeckten MgO Film. Der Probenstrom ist auf den Goldnetzstrom normiert und mit dem Wert des Goldnetzstroms bei 770 eV multipliziert.

In Abbildung 2.9 ist das TM-Signal eines unbedeckten MgO-Films dargestellt. Man erkennt eindeutig die Energieabhängigkeit des Signals. Dies ist die Detektorfunktion, die zur Auswertung bekannt sein muss. Da man nicht annehmen kann, dass alle Substrate hinsichtlich ihrer Anzahl und Art von Störstellen identisch sind, muss man für jedes Substrat eine eigene Detektorfunktion bestimmen. Als Messsignal ergibt sich:

$$I^{+/-}(hv) = I_{ref}(hv) * e^{\mu^{+/-}(hv)*d}, \quad (\text{Gl. 2.5})$$

Wobei  $I^{+/-}$  die gemessene Lumineszenz ist,  $I_{ref}$  ist die Detektorfunktion  $\mu^{+/-}$  die Absorption des Films und  $d$  die Filmdicke. Damit ergibt sich für die gesuchte Filmabsorption:

$$\mu^{+/-}(hv) = -\ln[I^{+/-}(hv)/I_{ref}(hv)]/d. \quad (\text{Gl. 2.6})$$

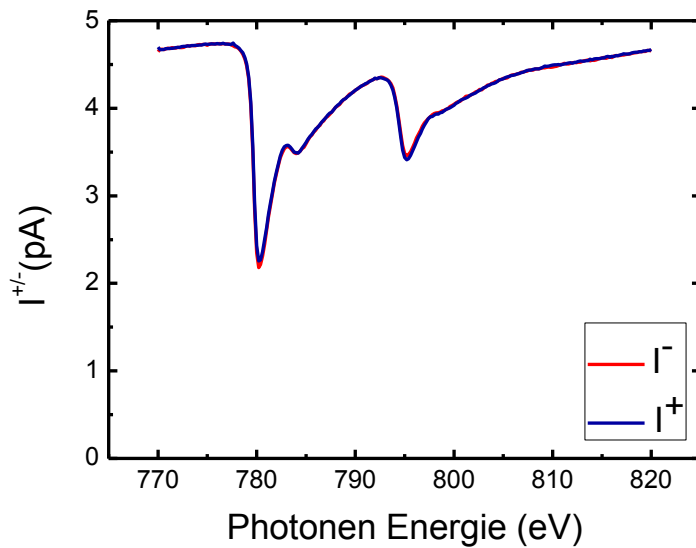


Abb. 2.10 Co-TM-Signal einer  $\text{Co}_2\text{CrAl}$  Probe. Der Photodiodenstrom ist auf den Goldnetzstrom normiert und mit dem Wert des Goldnetzstroms bei 770 eV multipliziert.

Abbildung 2.10 zeigt die mit der Photodiode gemessenen Lumineszenz-Intensitäten. Diese können mit Hilfe von Gleichung 2.6 in Spektren umgerechnet werden, die analog zu den TEY-Spektren sind und in gleicher Weise ausgewertet werden können. Der Einfluss des Magnetfelds auf die Photodiode kann dazu führen, dass die beiden gemessenen Spektren entlang der y-Achse gegeneinander verschoben sind. Dieser Offset bleibt auch bei geschlossenen Beamshutter erhalten und kann somit als reiner messtechnischer Artefakt einfach abgezogen werden.

Da die Detektorfunktion  $I_{\text{ref}}$  nicht bei jeder Probe gemessen werden kann, wird sie zur Auswertung als Gerade an den Mittelwert der beiden Spektren aus Abbildung 2.10 angepasst.

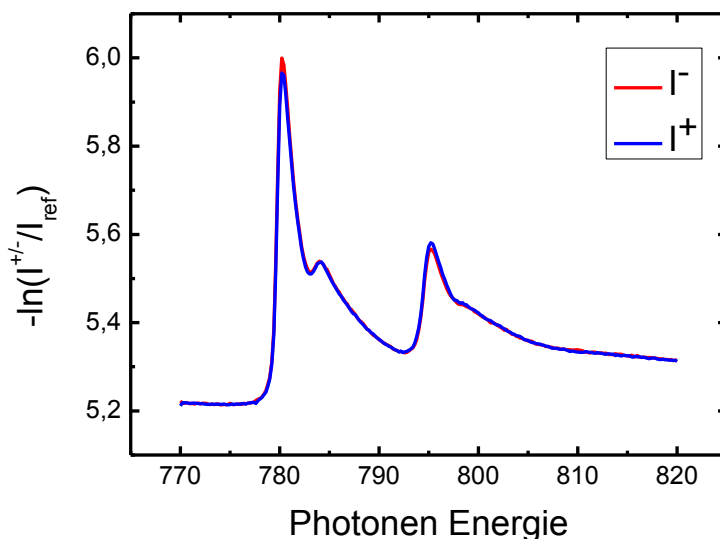


Abb. 2.11 Co-TM-Signal einer  $\text{Co}_2\text{CrAl}$  Probe. Die Spektren sind mithilfe von Gl. 2.6 aus den Spektren aus Abb.2.10 errechnet.

Abbildung 2.11 zeigt die mit Hilfe von Gl. 2.6 erhaltenen TM-Spektren.

Allerdings muss man auch die Röntgenfluoreszenz des Films selbst betrachten. Die bei der Absorption aufgenommene Energie kann auch durch ein Röntgenquant wieder abgegeben werden. Dieses Röntgenquant verursacht ebenfalls Lumineszenz im Substrat und verfälscht somit das Ergebnis, da das Signal kleiner erscheint, als es tatsächlich ist. Dieser Effekt tritt aber nur merklich bei sehr dicken (viel dicker als 100nm) Filmen auf, da hier der Lumineszenzstrom im Absorptionsmaximum auf nahezu Null abfällt und nur so die Fluoreszenzquanten signifikant zum Signal beitragen können.



## 3. Kapitel

# Heusler-Filme und deren Grenzflächeneigenschaften

### 3.1 Heusler-Verbindungen

1901 entdeckte Fr. Heusler eine neue Klasse von Verbindungen. Ihm fiel auf, dass die aus nicht ferromagnetischen Komponenten bestehende Verbindung  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  ferromagnetische Eigenschaften aufwies [Heus1901]. Heusler-Verbindungen sind ternäre intermetallische Verbindungen der Form  $\text{X}_2\text{YZ}$ , die in der  $\text{L2}_1$ -Struktur kristallisieren (siehe Abb. 3.1c).

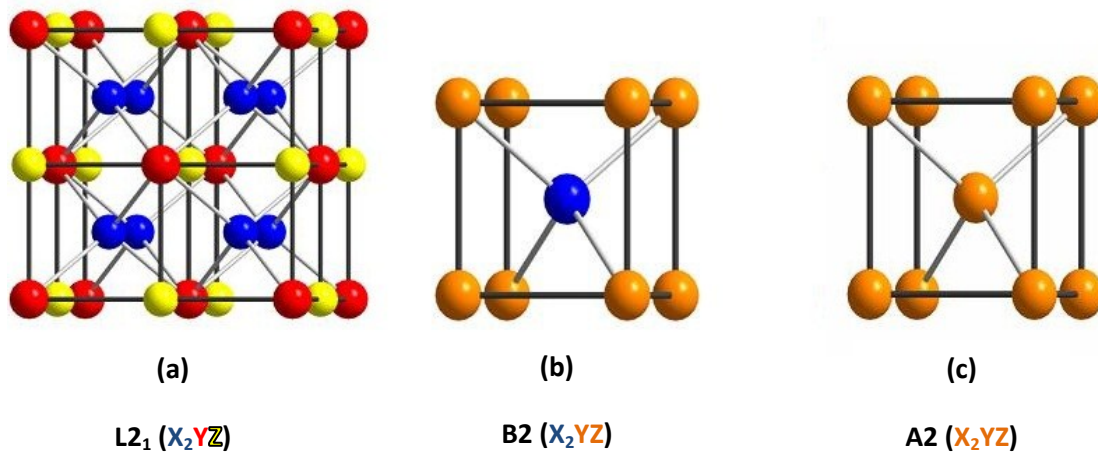


Abb. 3.1a) Einheitszelle einer Heusler-Verbindung mit  $\text{L2}_1$ -Ordnung. b)  $\text{B2}$ -Unordnung, das heißt die Y- und Z-Atome sind untereinander statistisch auf ihren Positionen vertauscht. c)  $\text{A2}$ -Unordnung bei der alle Gitterplätze rein statistisch besetzt sind. Die Abbildung ist aus Referenz [WurS2006] entnommen.

Aktuell sind Heusler-Verbindungen von besonderem Interesse, da einige von ihnen laut theoretischer Vorhersage die Eigenschaften von halbmetallischen Ferromagneten besitzen [Kübl1983, Feh2007, Anto2008, Kand2006, Özdo2007, Balk2006, Chad2009]. Hierbei weist in der Regel die Minoritätszustandsdichte eine Bandlücke in der Nähe der Fermikante auf, während die Majoritätszustandsdichte an  $E_F$  nicht auf Null zurückgeht (siehe Abb. 3.2). Dies bedeutet, dass Elektronen mit nur einer Spinrichtung zur Stromleitung beitragen. Dadurch werden Heusler-Verbindungen sehr interessant für mögliche Anwendungen in der Spintronik [Prin1998].

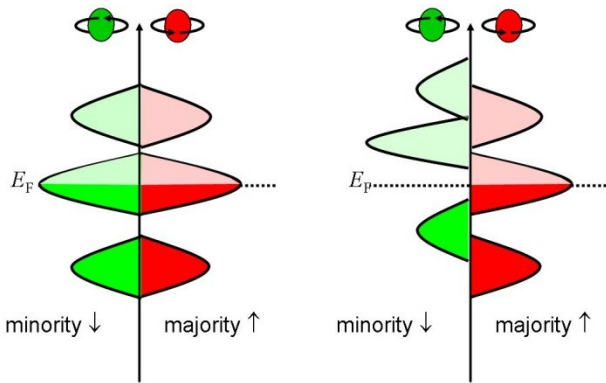


Abb. 3.2 Schematische Darstellung der Majoritäts- (rot) und Minoritätszustandsdichte (grün). Links ist ein Metall dargestellt, bei dem beide Spinrichtungen zur Stromleitung beitragen. Die rechte Abbildung zeigt eine Darstellung eines ferromagnetischen Halbmetalls, bei dem nur eine Spinrichtung zur Stromleitung beiträgt.

Um eine Abschätzung der Magnetisierung (= magnetisches Moment pro Formeleinheit) einer Heusler-Verbindung zu erhalten, kann man ausnutzen, dass sie Slater-Pauling Verhalten aufweist [GaMa2006]:

$$(Gl. 5.1)$$

$$M_t = Z_t - 24.$$

$M_t$  gibt das Spinmoment in  $\mu_B$  pro Formeleinheit an,  $Z_t$  ist die Anzahl der Valenzelektronen. Da das Minoritätsband 12 Elektronen pro Einheitszelle enthält (4 besetzen die tiefliegenden s und p Bänder des sp-Elements und 8 die Co-artigen Minoritäts d-Bänder), würde sich das Spinmoment bei 24 Valenzelektronen zu genau Null aufheben. In Abbildung 3.3 sind magnetische Momente einiger Heusler-Verbindungen pro Formeleinheit gegen die Anzahl ihrer Valenzelektronen aufgetragen.

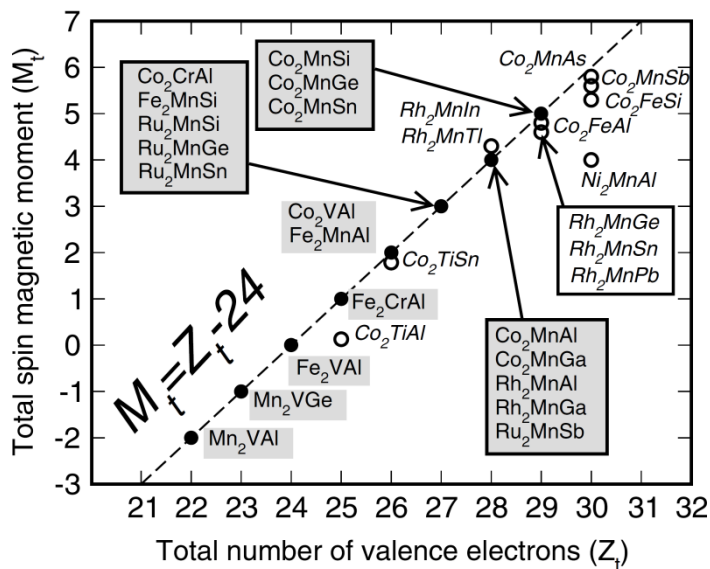


Abb. 3.3 Spinmoment pro Formeleinheit, aufgetragen gegen die Anzahl der Valenzelektronen. Die gestrichelte Linie zeigt das Slater-Pauling Verhalten an. Die Abbildung ist aus [GaMa2006] entnommen.

Die meisten der Heusler-Verbindungen, die nach theoretischen Vorhersagen halbmetallische Ferromagneten sind, haben eine Zusammensetzung vom Typ  $\text{Co}_2\text{YZ}$ . Wobei Y ein Übergangsmetall und Z ein Hauptgruppenelement ist. Die Bandlücke im Minoritätsspinnkanal entsteht durch Hybridisierung der Co- und Y-3d Orbitale. Die Breite der Bandlücke wird durch die Co-Co Wechselwirkung bestimmt, da diese Zustände am nächsten zu der Fermi-Energie liegen [Gala2002, GaMa2006, Kand2007]. Da thermische Effekte hohe Spinpolarisation unterdrücken können, wurde vorgeschlagen die Bandstruktur durch Dotierung maßzuschneidern [Wang2008, Fels2007, Chio2008]. So ist es laut theoretischer Vorhersagen möglich, die Bandlücke relativ zur Fermikante zu verschieben, indem man z. B. an der Y Stelle zwei Elemente sukzessive gegeneinander austauscht [Chad2009].

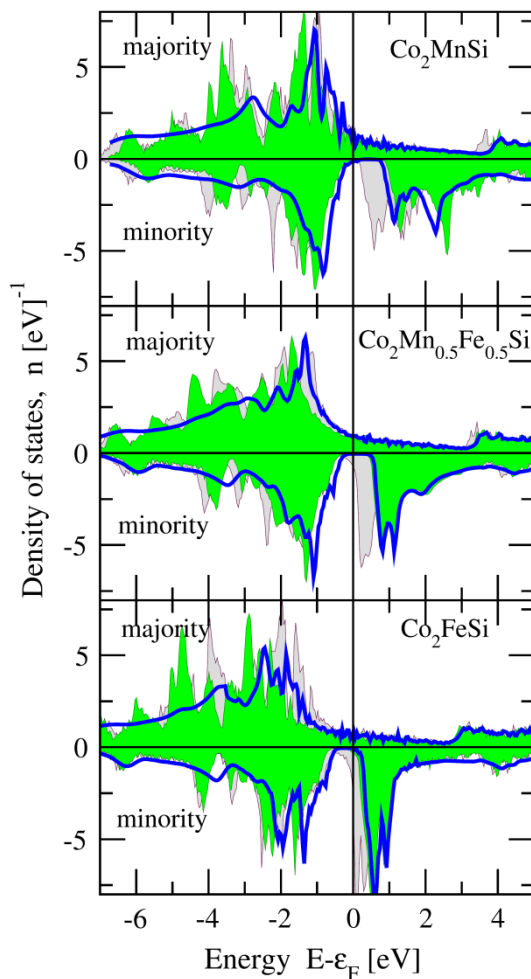


Abb. 3.4 Spinaufgelöste DOS für  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ ,  $\text{Co}_2\text{Mn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}$  und  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ . Die DOS wurde mit LSDA (graue Gebiete), LSDA + U (grüne Gebiete) und LSDA + DMFT (blaue Linie) erhalten. Die Abbildung ist aus [Chad2009] entnommen.

Abbildung 3.4 zeigt die Ergebnisse einer solchen Rechnung beim Austausch von Mn gegen Fe in der Verbindung  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ . Diese theoretischen Vorhersagen können auch mit Hilfe von XAS- und XMCD-Messungen überprüft werden (siehe Kapitel 7).

## 3.2 Abweichungen zwischen Volumen- und Oberflächeneigenschaften

Für Anwendungen sind die Eigenschaften an Grenzflächen von entscheidender Bedeutung, so wird z.B. der TMR-Effekt nur von den nächstliegenden Atomlagen auf beiden Seiten der Tunnelbarriere bestimmt. Daher sind bei Messungen von dünnen Filmen nicht nur die Eigenschaften des gesamten Films von Interesse, sondern ein Zugang zu den Grenzflächeneigenschaften ist von ebenso großer Bedeutung. Mit der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Messmethode können sowohl Volumeneigenschaften (TM-Signal) als auch Oberflächeneigenschaften (TEY-Signal) zeitgleich bestimmt werden. Durch Vergleich beider Signale können Abweichungen an den Grenzflächen aufgedeckt werden. So können z.B. durch den Vergleich der Verhältnisse der Stufenfunktionen im Volumen und an der Oberfläche Abweichungen in der Stöchiometrie gefunden werden (siehe Kapitel 6.5). Auch liefert der Vergleich der Form der XAS-TEY und XAS-TM Spektren relevante Hinweise auf die chemische Umgebung des betrachteten Elements. Im einfachsten Fall kann z.B. die Oberfläche durch eine nicht perfekte Abdeckschicht oxidiert sein (siehe Kapitel 6.5).

Im Folgenden werden Reaktionen an der Grenzfläche von Heusler-Filmen mit ihrer Abdeckschicht betrachtet.

### 3.2.1 Probenpräparation

Die untersuchten Proben wurden in den Gruppen von Martin Jourdan und Gerhard Jakob hergestellt. Epitaktische Filme von 50 nm bis 100 nm Dicke aus  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  und  $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al}$  wurden durch DC-Sputtern hergestellt. Als Substrat dienten  $\text{Al}_2\text{O}_3(11\bar{2}0)$  und  $\text{MgO}(100)$  Einkristalle. Die Depositionstemperaturen lagen zwischen 300 und 950 K. Die angegebenen Zusammensetzungen beziehen sich auf die Zusammensetzung des Targets. Die Heusler-Filme wurden in situ mit metallischem Al abgedeckt. Die Abdecktemperaturen lagen zwischen 320 K und 670 K. Details der Präparation sind in den Referenzen [CoJo2007, KaSc2006, Jako2006, Schn2006, Conc2007] zu finden.

### 3.2.2 XAS-TEY Messungen

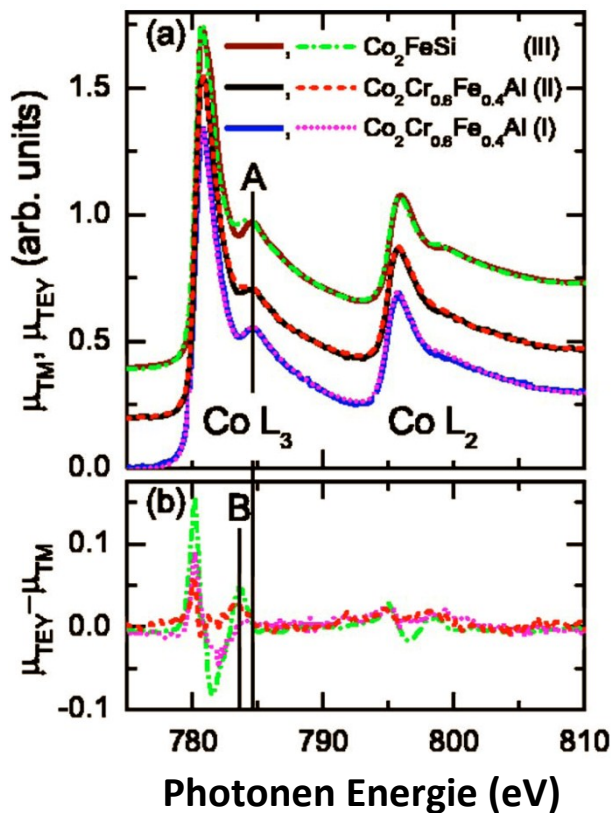


Abb. 3.5 a) Bei 300 K an drei Proben gemessene XAS-Spektren. Die TEY-Signale ( $\mu_{\text{TEY}}$ ) sind mit gestrichelten/gepunkteten Linien dargestellt, die TM-Signale ( $\mu_{\text{TM}}$ ) mit durchgezogenen Linien [ $\mu_i = (\mu^+ + \mu^-)/2$  ist aus Daten mit entgegengesetzter Magnetisierung errechnet]. Probe I ist ein 100 nm dicker  $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al}$  Film auf  $\text{Fe}/\text{MgO}(100)$ , der bei 320 K mit 4 nm Al abgedeckt wurde. Probe II ist ein 100 nm dicker  $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al}$  Film auf  $\text{MgAl}_2\text{O}_4(100)$ , der bei 320 K mit 4 nm Al abgedeckt wurde. Probe III ist ein 68 nm dicker  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  Film auf  $\text{Al}_2\text{O}_3(11\bar{2}0)$ , der bei 520 K mit 4 nm Al abgedeckt wurde. Die XAS-Spektren sind zur besseren Übersicht gegeneinander verschoben. b) Die dazugehörigen Differenzspektren von TEY und TM ( $\mu_{\text{TEY}} - \mu_{\text{TM}}$ ).

Abbildung 3.5 stellt einen Vergleich der XAS-Spektren dreier Al abgedeckter Heusler-Filme vom Typ  $\text{Co}_2\text{YZ}$  mit unterschiedlichen Grenzflächen dar. Das ausgeprägte Merkmal A, 3,8 eV oberhalb des  $L_3$  Absorptionsmaximums, wurde bei einer großen Anzahl von  $\text{Co}_2\text{YZ}$  Heusler-Legierungen gefunden und einem  $\text{Co-3d} - \text{Al-2p}$  Hybridisierungszustand zugeschrieben [Elme2003]. Es ist ein Indikator für eine gut geordnete  $\text{Co}_2\text{YZ}$  Heusler-Legierung. Die Ordnung, auf die man mit Hilfe der TM-Spektren schließen kann, ist bei allen drei Proben vergleichbar. Auch zeigten Röntgenbeugungsmessungen eine ähnliche Kristallstruktur bei allen drei Proben an. Die Unterschiede zwischen den oberflächenempfindlichen TEY-Spektren und den TM-Spektren (Abb. 3.5b) weisen auf strukturelle Abweichungen an der Grenzfläche der Heusler-Legierungen hin (vergleiche Kapitel 4). Auf den ersten Blick erscheint Peak A im Falle der TEY-Spektren kleiner, allerdings zeigt die Differenz der TEY- und TM-Spektren von Proben II und III einen zusätzlichen Peak B, 2,5 eV oberhalb des  $L_3$  Maximums. Dieser Peak ist ein charakteristisches Anzeichen für die Bildung einer stöchiometrischen  $\text{CoAl}$  Verbindung [Bott1996, Lee2004]. Die höhere Al Koordination für Co im Falle von  $\text{CoAl}$  im Vergleich zu  $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al}$  verschiebt den Hybridisierungszustand zu niedrigeren Energien.  $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al}$  Filme auf  $\text{MgAl}_2\text{O}_4(100)$  (Probe II) zeigten bei in situ STM Messungen eine außergewöhnlich raue Oberfläche, obwohl ihre Volumenstruktur denen von Filmen auf  $\text{MgO}$  ähnlich ist. Daher kann man die Bildung von  $\text{CoAl}$  mit der höheren Stufendichte an der Grenzfläche, die die Interdiffusion von Al selbst bei 320 K begünstigt, erklären. Im Falle von  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  auf  $\text{Al}_2\text{O}_3(11\bar{2}0)$  (Probe III) begünstigt die erhöhte Deponierungstemperatur (520 K) der Al Abdeckschicht das Ausbilden von  $\text{CoAl}$ . Dies wird angezeigt durch den

ausgeprägten Peak B. Ein ähnlicher Effekt wird bei  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  Filmen auf  $\text{MgO}$  gefunden. Diese Filme weisen ein reduziertes magnetisches Co-Moment an der Grenzfläche auf [Schn2006]. Dies kann mit der Ausbildung von paramagnetischen  $\text{CoAl}$  erklärt werden. Bei Probe I treten keine ausgeprägten Unterschiede für TEY- und TM-Spektren auf. Daraus kann man schließen, dass durch die Deposition von Al bei niedrigen Temperaturen die Ausbildung von  $\text{CoAl}$  vermieden wird. Ein bemerkenswerter Unterschied in den TEY- und TM-Spektren verbleibt allerdings beim Anfang des Absorptionsmaximums für alle drei Proben. Dieser Unterschied spiegelt eine Verschiebung des Maximums der Zustandsdichte an der Grenzfläche hin zu der Fermikante wieder (90 meV für Probe I).

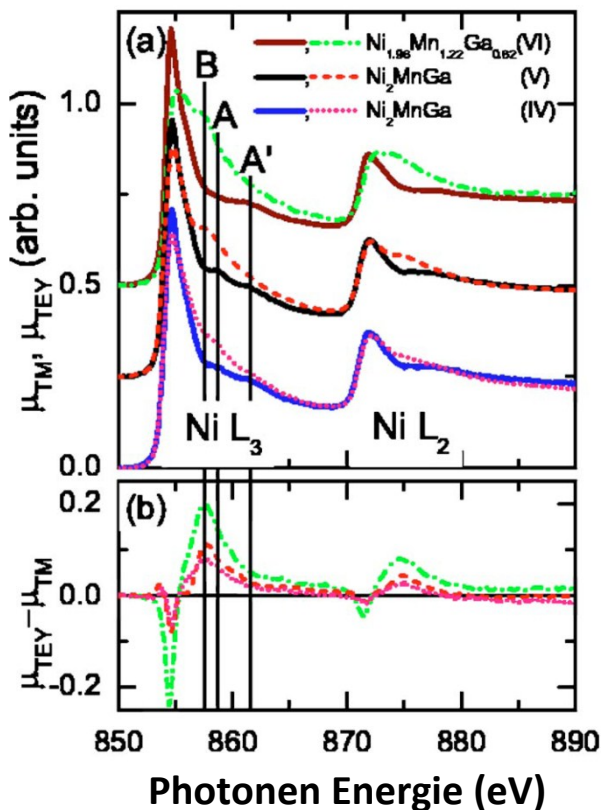


Abb. 3.6 a) Bei 70 K an drei 100 nm dicken Proben auf  $\text{Al}_2\text{O}_3(11\bar{2}0)$  gemessene XAS-Spektren. Die TEY-Signale ( $\mu_{\text{TEY}}$ ) sind mit gestrichelten/gepunkteten Linien dargestellt, die TM-Signale ( $\mu_{\text{TM}}$ ) mit durchgezogenen Linien. Probe IV ist ein  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  Film, der bei 520 K mit Al abgedeckt wurde. Probe V ist ein  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  Film, der bei 670 K mit Al abgedeckt wurde. Probe VI ist ein  $\text{Ni}_{1,96}\text{Mn}_{1,22}\text{Ga}_{0,82}$  Film, der bei 640 K mit Al abgedeckt wurde. Die XAS Spektren sind zur besseren Übersicht gegeneinander verschoben. b) Die dazugehörigen Differenzspektren von TEY und TM ( $\mu_{\text{TEY}} - \mu_{\text{TM}}$ ).

Abbildung 3.6a zeigt einen Vergleich von Ni-XAS-Spektren eines  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  Films (Probe IV) auf  $\text{Al}_2\text{O}_3(11\bar{2}0)$ , der bei 520 K mit 4 nm Al abgedeckt wurde und eines Films (Probe V), der bei 670 K abgedeckt wurde. Zusätzlich sind noch die Ergebnisse eines  $\text{Ni}_{1,96}\text{Mn}_{1,22}\text{Ga}_{0,82}$  Films (Probe VI) auf  $\text{Al}_2\text{O}_3(11\bar{2}0)$  dargestellt, der bei 640 K mit Al abgedeckt wurde. Obwohl dieser Film eine andere Zusammensetzung besitzt, kann man aus TM-XAS-Spektren schließen, dass seine Ordnung sehr ähnlich der der anderen Proben ist.

In Abbildung 3.6b sind die Differenzen von TEY- und TM-Spektren dargestellt. Peak B bildet sich 2,8 eV oberhalb des  $L_3$  Maximums aus. Er nimmt mit zunehmender Depositionstemperatur der Al-Abdeckschicht zu und kann bei Probe VI selbst im TEY-Signal deutlich erkannt werden. Die Position von Peak B ist charakteristisch für eine stöchiometrische  $\text{NiAl}$ -Verbindung [Bott1996, Lee2004, Chan2000, Pank2001] und ist gut von den Peaks A und A' des TM-Signals zu unterscheiden. Die erhöhte Bildung von  $\text{NiAl}$  im Falle von Probe VI im Vergleich zu Probe V, kann entweder der veränderten Zusammensetzung oder der erhöhten

Einschlagsenergie der Al-Atome, die bei einem fünffach niedrigerem Druck im Vergleich zu den anderen Proben gesputtert wurden, zugeschrieben werden.

### 3.2.3 Photoelektronenemissionsmikroskopie (PEEM)

Am Strahlrohr WERA bei ANKA (Karlsruhe) wurden PEEM-Messungen in Verbindung mit XAS durchgeführt [Ziet2000]. Der Einfallswinkel der Röntgenstrahlen im Bezug zu der Oberflächennormalen der Probe betrug  $65^\circ$ .

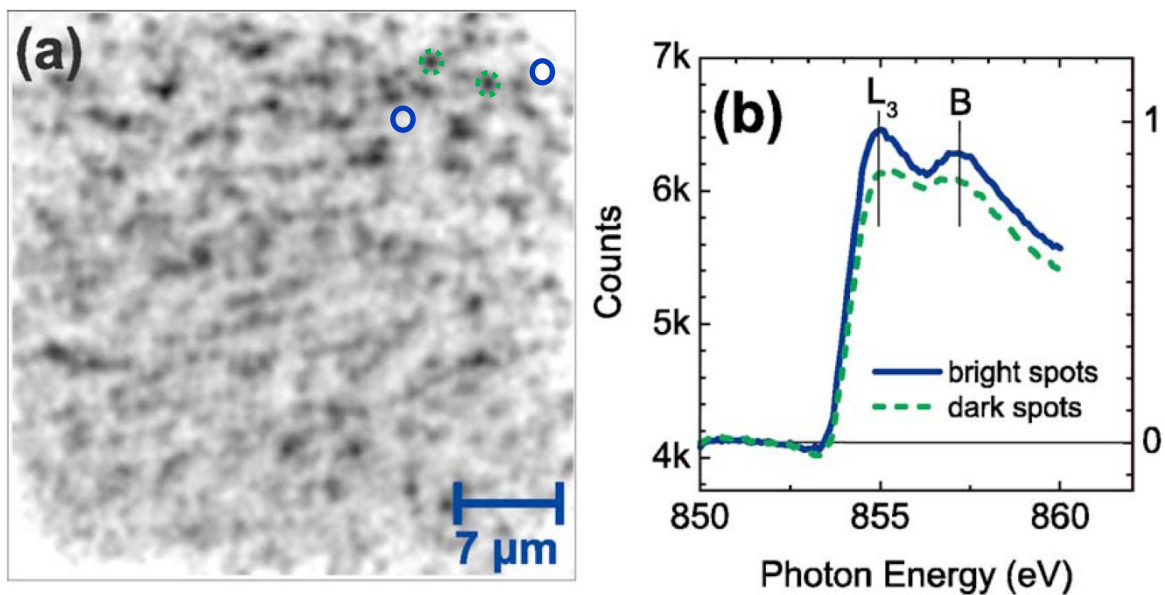


Abb. 3.7a Graustufen-Darstellung des Verhältnisses zwischen dem  $L_3$  Maximum und der Intensität von Peak B ( $I(L_3)/I(B)$ ) der Probe VI. b) Mikrospektren, die an den dunklen Punkten und dem umgebenden Gebiet aus a) gewonnen wurden.

Aus einer Serie von PEEM-Aufnahmen bei verschiedenen Photonenenergien wurden Graustufen-Darstellungen des Verhältnisses von  $I(L_3)/I(B)$  gebildet (siehe Abb. 3.7a). Die Intensität von Peak B gibt den chemischen Kontrast wieder (die Peaks wurden in Bezug auf den Vorkantenwert gemessen). Die dunklen Punkte in Abb. 3.7a zeigen Gebiete mit erhöhtem NiAl zu  $Ni_2MnGa$  Verhältnis an. Die typische Oberfläche zeigt runde NiAl-Nukleationszentren, die zufällig verteilt sind. Ihr durchschnittlicher Abstand beträgt einige Mikrometer. Durch die hohe Mobilität des bei erhöhten Temperaturen deponierten Al ergibt sich eine inhomogene Festkörperreaktion von metallischem Al mit der  $Ni_2MnGa$  Oberfläche. Die über die dunklen Punkte beziehungsweise deren Umgebung gemittelten Mikrospektren zeigen einen Ni Mangel an, im Vergleich zur Umgebung. Dies kann mit einer Al Anreicherung erklärt werden, die das Ni verdrängt.

Zusammenfassend kann man sagen, dass Al mit Heusler-Oberflächen bei erhöhten Temperaturen oder bei rauen Oberflächen reagiert. Dies kann man durch Änderungen der Ni- und Co-XAS-Spektren erkennen. Die Ausbildung von CoAl kann die bei einigen Co<sub>2</sub>YZ-Filmen gefundene reduzierte Grenzflächenmagnetisierung erklären. Auch kann dadurch der TMR-Effekt entscheidend vermindert werden.

# 4. Kapitel

## Co<sub>2</sub>Cr<sub>0,6</sub>Fe<sub>0,4</sub>Al

### 4.1 Eigenschaften und vorangegangene Untersuchungen

Co<sub>2</sub>Cr<sub>0,6</sub>Fe<sub>0,4</sub>Al besitzt nach theoretischen Vorhersagen [Block2003] in der L2<sub>1</sub> Struktur die Eigenschaften eines ferromagnetischen Halbmetalls. Proben aus gepresstem Pulver dieser Legierung zeigen einen hohen Magnetowiderstandseffekt [Block2003]. Nachfolgende Experimente mit Tunnelmagnetowiderstands (TMR) Elementen aus Co<sub>2</sub>Cr<sub>0,6</sub>Fe<sub>0,4</sub>Al konnten jedoch nicht den erwarteten hohen TMR [Inom2003, Maru2005, Conc2005] bzw. Riesenmagnetowiderstand (GMR) [Kele2005] zeigen.

Es ist bekannt, dass die Ordnung der Verbindung einen entscheidenden Einfluss besitzt. So kann sie sogar die halbmetallischen Eigenschaften zerstören [Miur2004]. Insbesondere spielt Unordnung bei dünnen Filmen eine entscheidende Rolle, da hier in der Regel keine hohen Herstellungstemperaturen verwendet werden können. Miura et al. untersuchten den Effekt von Unordnung auf die elektronischen und magnetischen Eigenschaften von Co<sub>2</sub>Cr<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Al [Miur2004]. Bandstrukturrechnungen mit Unordnung vom Typ Al-Cr/Fe (B2) zeigten nur eine vernachlässigbare Verminderung der Magnetisierung. Andererseits zeigten Rechnungen mit Co-Cr/Fe Unordnung eine Reduktion der Magnetisierung um ca. 1 μ<sub>B</sub>/F.E., wobei die Magnetisierung von Co<sub>2</sub>Cr<sub>0,6</sub>Fe<sub>0,4</sub>Al in der L2<sub>1</sub> Struktur laut der Slater-Pauling Regel 3,8 μ<sub>B</sub>/F.E. beträgt. Während Unordnung vom Typ Al-Cr/Fe die Spinpolarisation nur wenig beeinflusst, führt ein Austausch eines Co-Atoms mit einem Cr-, Fe-, oder Al-Atom zu einer Zerstörung der halbmetallischen Bandlücke. Dieser Verlust von hoher Spinpolarisation ist verbunden mit einer starken Reduktion des mittleren Cr-Moments [Wurm2006, Fels2005], da Cr Atome auf Positionen, die nicht der L2<sub>1</sub> Struktur entsprechen (antisites) ein antiparalleles magnetisches Moment zu Cr Atomen besitzen, die Positionen einnehmen, die der L2<sub>1</sub> Struktur entsprechen (ordinary sites).

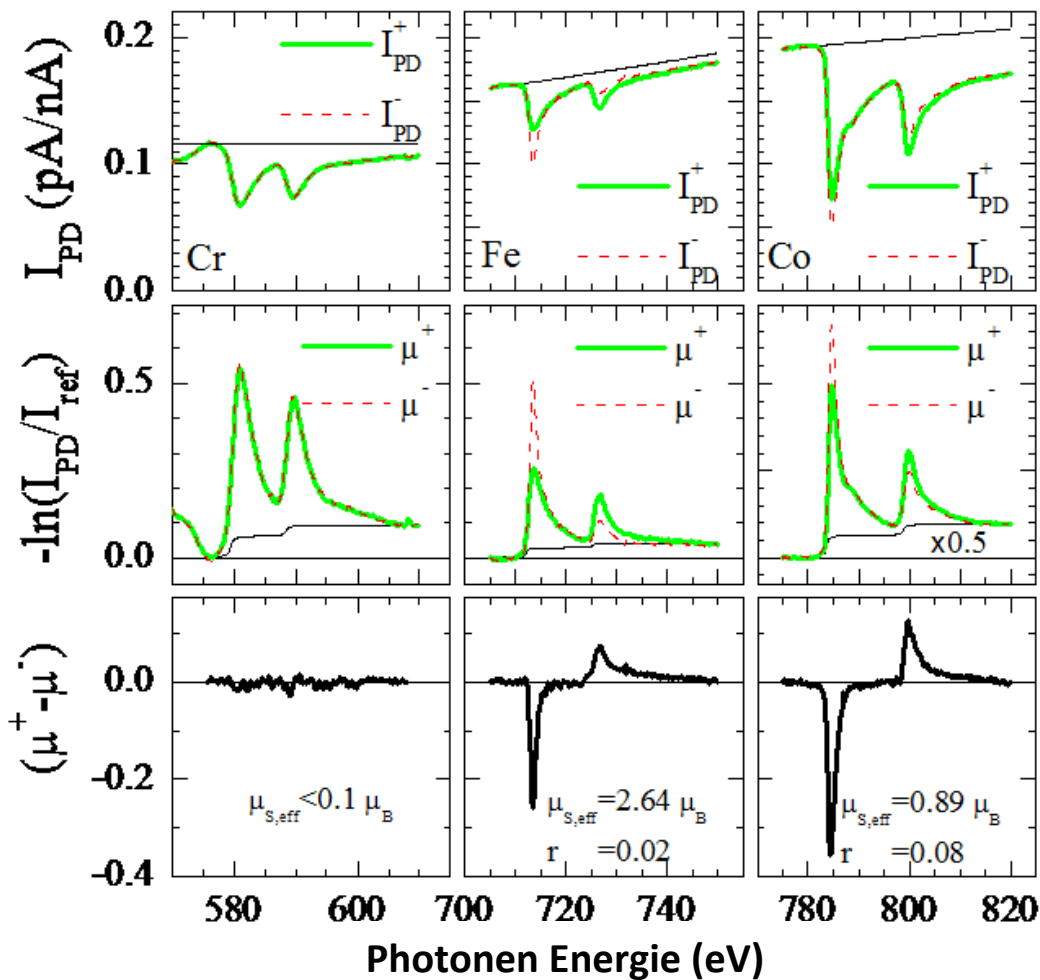
Um das Verhalten der Magnetisierung in der Nähe der Oberfläche zu untersuchen, wird im Folgenden eine Schichtserie mit zunehmender Schichtdicke betrachtet. Zur Untersuchung des Zusammenhangs der Ordnung mit dem am Cr gemessenen magnetischen Moment, werden Probenserien verschiedener Ordnung betrachtet. Eine Verbesserung der Ordnung erreicht man durch Verwendung eines Bufferlayers [Conc2007]. Zum Vergleich werden Volumenproben herangezogen.

### 4.2 Probenpräparation der Schichtserie

Dünne Filme unterschiedlicher Dicke (5, 10, 20 und 110 nm) der Heusler Legierung Co<sub>2</sub>Cr<sub>0,6</sub>Fe<sub>0,4</sub>Al wurden durch Magnetronspütern in der Gruppe von Prof. G. Jakob präpariert. Als Substrat diente ein Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (11 $\bar{2}$ 0) Einkristall. Die epitaktische Ordnung wurde mit Hilfe von Röntgenbeugungsuntersuchungen bestimmt [Jako2005]. Die (110) und (1 $\bar{1}$ 0) Ebenen des Films sind parallel zu der (11 $\bar{2}$ 0) bzw. (0001) Ebene des Substrates. Die Abscheide-

temperatur betrug 300°C, anschließend wurden die Filme nochmals 1 Stunde bei 450°C getempert. Danach wurden die Filme in situ mit 6 nm Al abgedeckt, um sie vor Oxidation zu schützen. Messungen mit einem Vibrationsmagnetometer (VSM) ergaben eine Magnetisierung von  $(3,4 \pm 0,3) \mu_B$  bei 300 K bzw.  $(3,7 \pm 0,3) \mu_B$  bei 5 K pro Formeleinheit (F. E.).

### 4.3 XMCD und XAS Messungen der Schichtserie

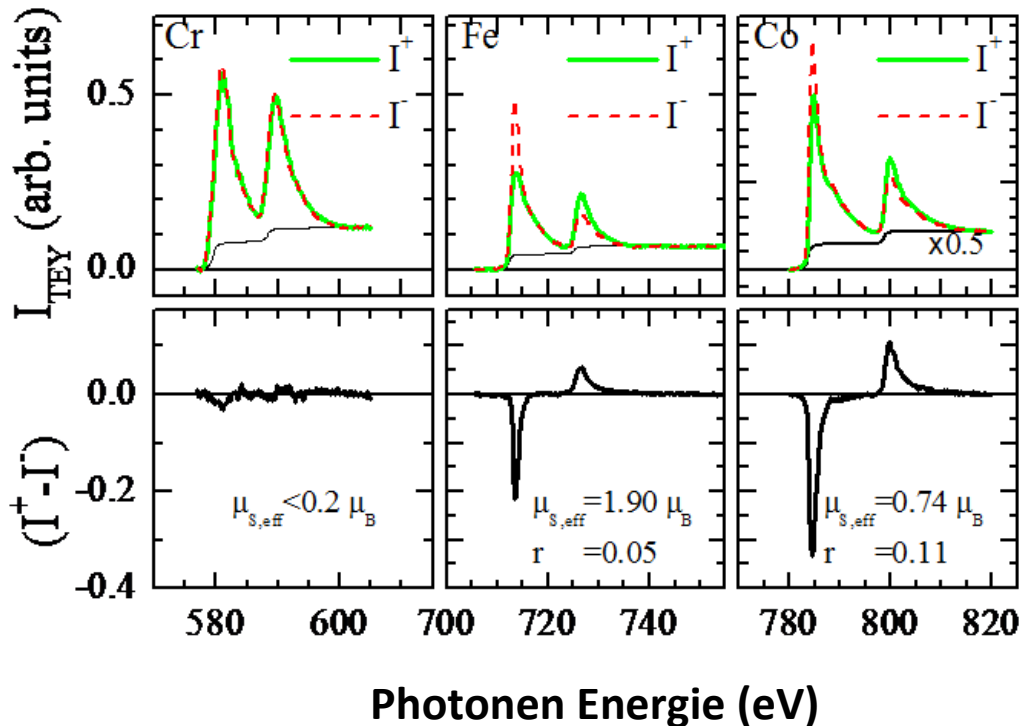


**Abb. 4.1** Absorptionsspektren eines 110 nm dicken  $Co_2Cr_{0,6}Fe_{0,4}Al$  Films, gemessen in TM Anordnung bei 300 K. Die oberste Reihe zeigt den Photodiodenstrom, normiert auf das Goldnetz und den linearen Untergrund  $I_{ref}$ . In der mittleren Reihe ist die Absorption  $\mu$  und die Stufenfunktion dargestellt. Die unterste Reihe zeigt die XMCD-Spektren.  $\mu_{s,eff}$  gibt das Spinmoment und  $r$  das Verhältnis von Bahn zu Spinmoment an.

Abbildung 4.1 zeigt XAS Spektren eines 110 nm dicken  $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al}$  Films. Die Spektren wurden auf den einfallenden Photonenfluss normiert, das externe magnetische Feld war parallel ( $I_{\text{PD}}^+$ , durchgezogene, grüne Linie) bzw. antiparallel ( $I_{\text{PD}}^-$ , gestrichelte, rote Linie) zu der Zirkularpolarisation der einfallenden Photonen orientiert. Zusätzlich wurde nochmals auf einen linearen Untergrund ( $I_{\text{ref}}$ , Detektorfunktion) normiert. Damit ergibt sich für  $\mu^+$  bzw.  $\mu^-$ :

$$\mu^{\pm}(h\nu) = -\ln[I^{\pm}(h\nu)/I_{\text{ref}}(h\nu)]/d, \quad (\text{Gl. 4.1})$$

wobei  $d$  die Filmdicke ist.



**Abb. 4.2** Absorptionsspektren in TEY Anordnung gemessen. Die Daten wurden zeitgleich mit den Spektren aus Abb. 4.1 aufgenommen und in derselben Form dargestellt.

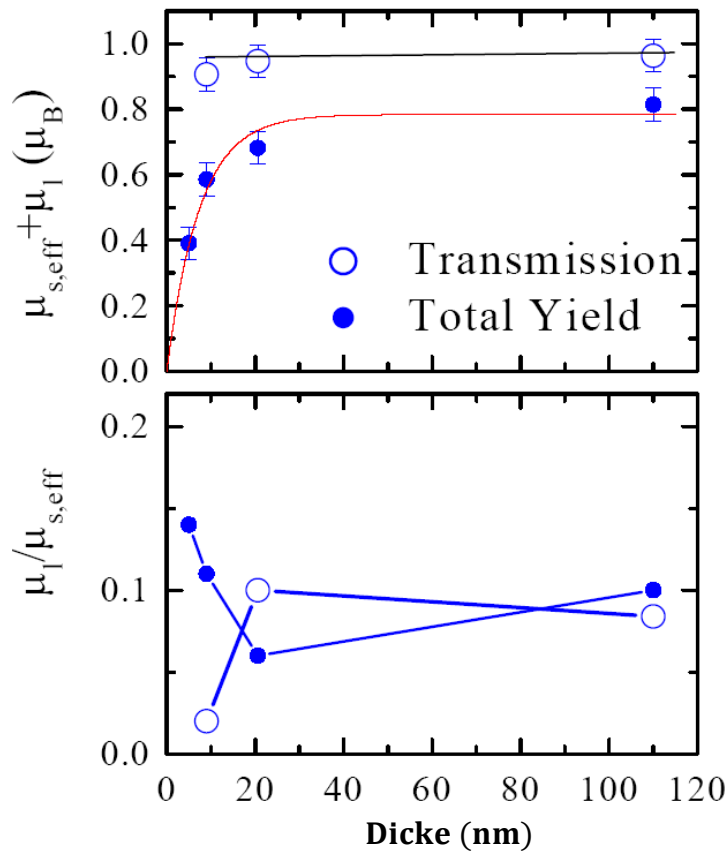
Die zeitgleich zu den TM-Spektren gemessenen TEY-Spektren sind in Abbildung 4.2 dargestellt. Die XAS-Spektren sind auf den einfallenden Photonenfluss normiert, ein Untergrund wurde abgezogen. Außerdem sind die Spektren mit einem Faktor multipliziert, um  $(I_{\text{TEY}}^+ + I_{\text{TEY}}^-) = (\mu^+ + \mu^-)$  am  $L_3$  Maximum zu erhalten, damit werden TM- und TEY-Spektren direkt miteinander vergleichbar. Es fällt sofort auf, dass die XMCD Asymmetrie der TEY-Spektren kleiner als bei den TM-Spektren ist. Auch ist bei allen drei Elementen die Stufenfunktion im Falle der TEY Messungen höher. Dies ist ein Hinweis auf eine Reduktion der Anzahl der d-Löcher an der Grenzfläche.

## 4.4 Magnetische Momente der Schichtserie

Es ist bekannt, dass Sättigungseffekte bei magnetischem Zirkulardichroismus an der L-Kante einen erheblichen Einfluss auf die Summenregelauswertung von d-Löchern, Spin- und Bahnmoment haben können [Naka1999]. Der Grad des Einflusses von Sättigungseffekten auf das TEY-Signal, hängt von dem Verhältnis der Photoneneindringtiefe  $\lambda_x$  zu der Elektronenausdringtiefe  $\lambda_e$  ab. Für senkrechten Photoneneinfall kann der Sättigungseffekt durch folgenden Korrekturfaktor ausgedrückt werden:

$$f = I_{\text{TEY}}/C\mu = 1/(1 + \lambda_e/\lambda_x). \quad (\text{Gl. 4.2})$$

Werte für  $\lambda_e$  nehmen im Allgemeinen mit der mittleren Anzahl der d-Löcher zu, die bei der vorliegenden Verbindung bei  $\bar{n}_d = 2,4$  liegt. Deshalb kann man annehmen, dass die Elektronenausdringtiefe näherungsweise bei dem Wert von Co ( $\lambda_e = 25 \text{ \AA}$ ) für alle drei Elemente Co, Fe und Cr liegt. Dieser Wert bestimmt auch die Informationstiefe von TEY Messungen. Die Röntgeneindringtiefe  $\lambda_x$  ist das Inverse des Röntgenabsorptionskoeffizienten  $\mu$ , der bei TM Messungen bestimmt wird. Die Eindringtiefe an der Vorkante wird als unendlich groß angenommen, was nur zu einem vernachlässigbaren Fehler führt. Für Co, Fe und Cr ergeben sich folgende minimalen Werte an der  $L_3$ -Kante  $\lambda_{x,\text{min}}(\text{Co}) = 960 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_{x,\text{min}}(\text{Fe}) = 2880 \text{ \AA}$  und  $\lambda_{x,\text{min}}(\text{Cr}) = 1920 \text{ \AA}$ . Diese Werte sind grösser, als bei Filmen aus reinen Elementen ( $\approx 200 \text{ \AA}$ ). Dies kann durch die effektive Verdünnung des beobachteten Elements in der Heusler-Verbindung und durch die Verminderung der Gesamtzahl der Elektronen in der Verbindung, aufgrund des Aluminiumgehalts erklärt werden. Die maximale Abweichung des Korrekturfaktors von 1 an der  $L_3$ -Kante lag bei Co und betrug  $1-f = 0,026$ . Damit führten Sättigungseffekte im Falle der TEY Anordnung zu einer 3% Reduktion des magnetischen Momentes und können somit vernachlässigt werden. Magnetische Momente wurden als Funktion der Schichtdicke (Abbildung 4.3) mit Hilfe der Summenregeln bestimmt. Die Anzahl der d-Löcher  $n_d(\text{Cr}) = 6$ ,  $n_d(\text{Fe}) = 3,4$  und  $n_d(\text{Co}) = 2,6$  wurde von numerischen Rechnungen entnommen [Elme2003]. Die Anzahl der unbesetzten d-Zustände ist proportional zum Integral über das Absorptionsspektrum, das auch für die Summenregel benutzt wird, d.h.  $(I^+ + I^-)/2$  abzüglich der Stufenfunktion. Allerdings ist eine absolute Kalibrierung der Absorption nicht möglich. Man kann aber die Stufenhöhe als Normierung benutzen, wenn man annimmt, dass diese Stufenhöhe nur durch die s-Löcher bestimmt wird und damit unabhängig von der chemischen Bindung wird [Stöh2006]. Durch Vergleich mit Proben bekannter d-Loch Anzahl kann man dann relative Abweichungen bestimmen. Ein Vergleich von TEY und TM Messungen derselben Proben weist auf eine Verminderung der unbesetzten Zustände von  $(10 \pm 5)\%$  an der Oberflächen hin. Dies würde die magnetischen Momente durch die Summenregelauswertung reduzieren. Um die Auswertung zu vereinfachen, wurden im Folgenden identische Parameter (Integrationsgrenzen, d-Löcheranzahl) sowohl für TM Signal, als auch TEY Signal bei der Summenregelauswertung benutzt.



**Abb. 4.3** Spinmoment und das Verhältnis von Bahn- zu Spinmoment für Co in  $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al}$ . Die magnetischen Momente von TEY und TM Messungen bei 300 K sind gegen die Schichtdicke aufgetragen. Die Absorption des dünnsten Films war zu gering, um eine Summenregelauswertung durchzuführen.

Abbildung 4.3 zeigt das magnetische Moment und das Verhältnis von Bahn- zu Spinmoment der Co-Atome für TM und TEY Messungen aufgetragen gegen die Schichtdicke. Unterhalb einer Dicke von 20 nm nehmen die magnetischen Momente in der Nähe der Oberfläche stark ab, während die Volumenwerte weniger stark abfallen. Diese Beobachtung kann nicht durch den „normalen“ magnetischen Size-Effekt bei endlichen Temperaturen, der nur die ersten 1-2 Atomlagen betreffen würde, erklärt werden. Die verhältnismäßig schwache Dickenabhängigkeit des TM-Signals stimmt mit der Dickenunabhängigkeit der Filmmagnetisierung überein, wie sie von den VSM Messungen gezeigt wurde. Die Bahnmomente, die aus den TEY Messungen bestimmt wurden, zeigen einen leichten Anstieg hin zu niedrigen Schichtdicken, wie es in  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  beobachtet wurde [Wang2005].

Das TEY Signal mittelt die Magnetisierung  $m(z)$  entlang der Tiefe  $z$ . Es gilt folgender Zusammenhang:

$$\bar{m} = (1/\lambda_e) \int m(z) \exp(-z/\lambda_e) dz. \quad (\text{Gl. 4.3})$$

Angenommen die Magnetisierung strebt exponentiell gegen den Volumenwert  $m_0$ , analog zu

$$m(z)/m_0 = 1 - r \exp(-z/\lambda_m). \quad (\text{Gl. 4.4})$$

Dann kann man eine relative Magnetisierungsreduktion  $r$  an der Oberfläche berechnen. Dies ist sehr entscheidend für TMR Elemente, da die Filmeigenschaften an der Grenzfläche den TMR Effekt bestimmen:

$$r = (1 - \bar{m}/m_0)(1 + \lambda_e/\lambda_m). \quad (\text{Gl. 4.5})$$

Benutzt man den Wert  $1 - \bar{m}/m_0 = 0,17$ , der bei dicken Filmen bestimmt wurde, kann man auch  $r$  bestimmen, wenn man die magnetische Wechselwirkungslänge  $\lambda_m$  kennt. Aus Messungen an einem 10 nm dickem Film ergibt sich  $1 - \bar{m}/m_0 = 0,33$ . Unter der Voraussetzung, dass  $r \leq 1$ , ergibt sich folgende Relation:  $\lambda_m \geq 1,25$ . Andererseits ergibt sich aus der Tatsache, dass das Volumenmoment des 5 nm dicken Films nicht drastisch reduziert erscheint ein Wert für  $\lambda_m$ , der mindestens der halben Schichtdicke entsprechen sollte,  $\lambda_m \leq 2,5$  nm. Man kann also annehmen, dass die relative Magnetisierungsreduktion an der Oberfläche  $r = 0,25 - 0,51$  beträgt. Die gemessene Reduktion kann nur teilweise durch die Temperaturabhängigkeit erklärt werden. Tieftemperaturmessungen bei 100 K zeigen ein Anwachsen des Co XMCD Signals um lediglich 8%, im Vergleich zu Messungen bei 300 K. Auch wurden keine Anzeichen für Oxidation in den XAS-Spektren gefunden. Die wahrscheinlichste Erklärung ist eine gestörte Ordnung der Legierung an der Grenzfläche zur Oberfläche. So könnten z.B. Cr Atome, die Co-Plätze besetzen, einen solchen Effekt verursachen. Dies könnte auch das nahezu nicht vorhandene Cr-Moment (siehe Abb. 4.2) erklären, wie in Abschnitt 4.1 erläutert wurde. Dem steht aber entgegen, dass das Cr-Moment im Volumen auch nicht wesentlich höher ist (siehe Abb. 4.1). Dies ist eher ein Indiz dafür, dass in der gesamten Probe Unordnung der Form Co-Cr/Fe vorhanden ist. Auf der anderen Seite kann auch eine Vermischung der Heusler-Legierung mit der Al Abdeckung an der oberen Grenzfläche nicht ausgeschlossen werden. Diese Interpretation wird noch gestützt durch die Tatsache, dass die Anzahl der d-Löcher an der Grenzfläche vermindert ist.

Um den Zusammenhang zwischen lokaler Ordnung und Cr-Moment weiter zu analysieren werden im Folgenden dünne Filme, die mit und ohne Bufferlayer hergestellt wurden mit einer Volumenproben verglichen.

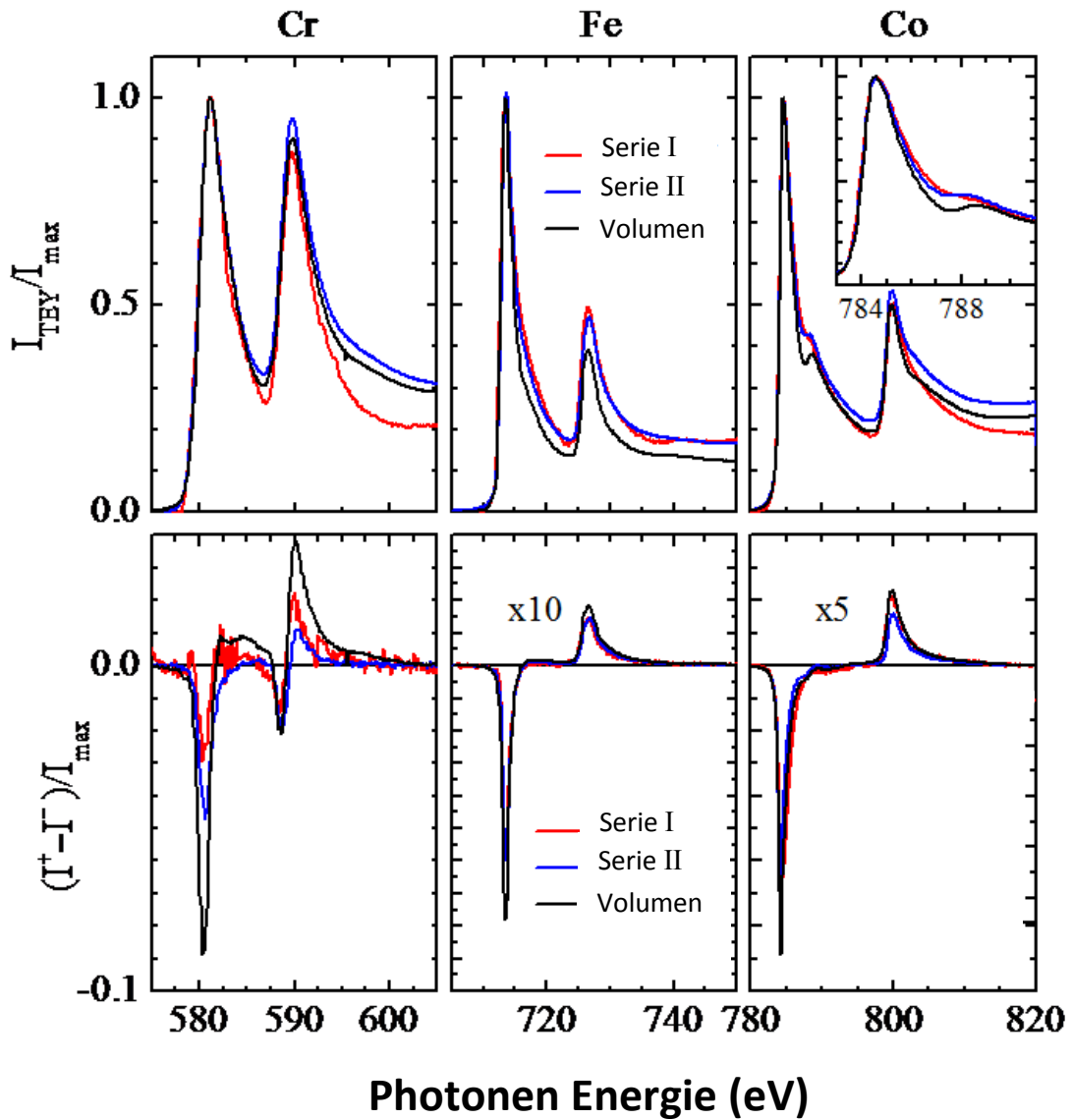
## 4.5 Probenpräparation der Volumenprobe, Serie I und II

Es wurden zwei Schichtserien in der Gruppe von M. Jourdan mit (100 +/- 10) nm  $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al}$  mittels Sputtern von stöchiometrischen Targets präpariert. Serie I wurde durch DC magnetron Sputtern mit einer Rate von 3 Å/s direkt auf ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (11 $\bar{2}$ 0) deponiert. Bei einer Substrattemperatur von 300 °C wachsen diese Filme polykristallin, statt epitaktisch wie bei höheren Temperaturen. Allerdings erhält man bei den niedrigeren Temperaturen eine glattere Oberfläche [Jako2005]. Nach der Deposition wurden die Filme in der Sputterkammer bei 450 °C für eine Stunde getempert. Anschließend wurden die Filme mit 4 nm Al bei Raumtemperatur abgedeckt.

Serie II wurde bei Raumtemperatur auf einen 10 nm dicken Fe Buffer, der epitaktisch auf einem MgO (100) Substrat gewachsen war deponiert. Auch diese Proben wurden bei Raumtemperatur mit 4 nm Al abgedeckt. Trotz der Deponierung bei Raumtemperatur konnte epitaktisches Wachstum erreicht werden. Die Filme der Serie II sind (100) orientiert und zeigen Epitaxie in der Ebene [Kall2006].

Die Volumenproben wurden in der Gruppe von Prof. C. Felser durch Lichtbogenschmelzen unter Argon Atmosphäre hergestellt. Anschließend wurden die Proben rasch durch das Ausschalten der Heizung abgekühlt (quenchen). Danach wurden die Proben nochmals in einem evakuierten Quarzzylinder für mehrere Tage bei 1273 K getempert.

## 4.6 XMCD und XAS Messungen



**Abb. 4.4** Absorptionsspektren gemessen mit der TEY Methode bei 300 K. Ergebnisse für  $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al}$  Heusler-Filme auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Serie I, rote Linie) und auf  $\text{MgO}$  mit einem Fe Buffer (Serie II, blaue Linie) verglichen mit einer Volumenprobe (schwarze Linie). Die obere Reihe zeigt die Röntgenabsorptionsspektren der drei Elemente Cr, Fe und Co, normiert auf das Maximum der  $L_3$  Kante. Die untere Reihe zeigt die dazugehörigen XMCD-Spektren.

Die Volumenprobe wurde im Vakuum direkt vor der Messung gespalten.

Abbildung 4.4 zeigt die XAS- und XMCD-Spektren der Serie I und Serie II im Vergleich zu der Volumenprobe. Das Cr-Spektrum aller drei Proben zeigt keinerlei Anzeichen von Oxidation. Auch sind die Formen der XMCD-Spektren ähnlich für alle drei Proben und stimmen gut mit bereits veröffentlichten Spektren überein [Elme2003]. Der absolute Wert der Cr XMCD-Spektren steigt klar von Serie I zu Serie II an, was auf einen Anstieg des magnetischen Moments am Cr-Atom hinweist. Das korrespondierende Signal der Volumenprobe ist immer noch zweimal so groß, wie bei Serie II. Eine elementspezifische Bestimmung des magnetischen Moments am Cr mit Hilfe der Summenregel erscheint allerdings problematisch, da Übergänge von  $2p_{3/2}$  und  $2p_{1/2}$  Grundzuständen für Cr nicht gut getrennt sind. Diese Tatsache wurde schon in Ref. [Scher2004] gezeigt. Für V wird bei Anwendung der Summenregeln das magnetische Moment um den Faktor 5 unterschätzt. Bei Mn wurde ein Korrekturfaktor von 1,5 abgeschätzt [Wang2005]. Man kann annehmen, dass Cr dazwischen liegt. Eine formale Summenregelanalyse, wobei das Minimum zwischen  $L_{3-}$  und  $L_{2-}$  Maxima als Trennung für die beiden Flächen benutzt wurde, liefert ein magnetisches Moment von  $0,3 \mu_B/\text{Atom}$  für die Volumenprobe, wobei die Anzahl von unbesetzten d-Löchern mit  $n_d = 5,5$  angenommen wurde. Ein direkter Vergleich mit simulierten XMCD-Spektren führt zu dem Ergebnis, dass das Cr-Moment um den Faktor 2 kleiner ist, als in der halbmetallischen Phase. Das Cr-Moment der Filmproben ist noch wesentlich kleiner. Diese Diskrepanz ist wahrscheinlich einer Unordnung vom Typ Co-Cr/Fe zuzuordnen, die zu einer Kompensation der teilweise antiparallel ausgerichteten Cr-Momenten führt.

Die Fe XAS- und XMCD-Spektren sind bei allen drei Proben ähnlich, außer der Tatsache, dass das Fe XAS-Spektrum der Volumenprobe eine schwache Schulter über der  $L_{3-}$ -Kante zeigt. Diese Schulter ist bei den Filmen nicht sichtbar, sie entspricht einem ähnlichem Merkmal, dass an der Co  $L_{3-}$ -Kante in Übereinstimmung mit Bandstruktur Rechnungen [Anto2005] beobachtet wird. Das gesamte magnetische Moment ist  $2,0 \mu_B/\text{Atom}$  für die dünnen Filme und  $2,3 \mu_B/\text{Atom}$  für die Volumenprobe. Der theoretische Wert für  $L_{2,1}$  geordnete Proben liegt bei  $2,67 \mu_B/\text{Atom}$ . Die hier bestimmten Fe-Momente sind alle kleiner, als erwartet. Für eine nahezu komplette Co-Cr/Fe Unordnung mit einem Unordnungsgrad von 0,8 ( $2,0 - 2,4 \mu_B/\text{Atom}$ , vergleiche Tabelle 4.1) wurden ähnliche Werte berichtet [MiNa2004]. Allerdings legen die Ergebnisse der Röntgenbeugung nahe, dass der Unordnungsgrad kleiner ist. Deshalb bleibt der Grund für das zu kleine Fe-Moment unklar.

Das Co XAS-Spektrum zeigt ausgeprägte Unterschiede bei allen drei Proben. Vernachlässigt man die Energieabhängigkeit des radialen Matrixelements, kann man das  $L_{2-}$  und  $L_{3-}$  Spektrum als direkte Abbildung der DOS für elektronische Zustände mit 3d Charakter ansehen [Anto2005]. Das Co XAS-Spektrum der Volumenprobe zeigt einen ausgeprägten zusätzlichen Peak am  $L_{3-}$  Peak, 4 eV im Vergleich zum Maximum zu höheren Energien verschoben. Eine weniger stark ausgeprägte Schulter kann an der  $L_{2-}$ -Kante gesehen werden. Die Verbreiterung kann einer Lebensdauererweiterung zugeschrieben werden, da die Lebenszeit des  $2p_{1/2}$  Rumpflochs aufgrund des Coster-Kronig Zerfalls kürzer ist, als die des  $2p_{3/2}$ . Das zusätzliche Merkmal kann einem Interbandübergang von einem 2p Rumpfniveau zu 3d unbesetzten Zuständen zugeschrieben werden, wie in Ref. [Anto2005] berechnet. Ein genauer Vergleich errechneter und gemessener Spektren zeigt, dass der zusätzliche Peak im gerechneten Spektrum 5 eV über dem  $L_{3-}$ -Maximum liegt, während der im gemessenen Spektrum sich nur 4 eV über dem  $L_{3-}$ -Maximum befindet. Ein Grund für diese quantitative Diskrepanz konnte noch nicht gefunden werden. Der Zusatzpeak ist weniger stark bei dünnen Filmen ausgeprägt. Während bei Serie II noch ein wirkliches Maximum sichtbar ist, zeigt Serie I nur eine schwache Schulter. Ein ähnliches, aber weniger ausgeprägtes Merkmal wurde für

Fe- und Cr-Spektren vorhergesagt [Anto2005]. Während man bei dem Cr-Spektrum keine Abweichungen zum metallischen Spektrum findet, zeigt das Fe-Spektrum der Volumenprobe eine schwache Schulter.

Probe	Atom	$\mu_{\text{Spin}}$	$r$	$\mu_{\text{Spin}} + \mu_{\text{Bahn}}$
<b>Serie I</b>	Cr	0,1	0,1	0,11
	Fe	1,90	0,05	2,00
	Co	0,74	0,11	0,82
<b>Serie II</b>	Cr	0,2	0,2	0,24
	Fe	1,90	0,05	2,00
	Co	0,72	0,13	0,81
<b>Volumen</b>	Cr	0,4	0,0	0,4
	Fe	2,17	0,04	2,26
	Co	0,96	0,09	1,04
<b>[Wurm2006]L2<sub>1</sub></b>	Cr	1,47	0,003	1,48
	Fe	2,59	0,032	2,67
	Co	0,86	0,049	0,90
<b>[Miur2004]/ (ordinary sites)</b>	Cr	1,2	-	-
	Fe	2,4	-	.
	Co	1,1	-	-
<b>[Miur2004]/b (antisites)</b>	Cr	-1,3	-	-
	Fe	2,0	-	-
	Co	1,5	-	-

**Tabelle 4.1** Elementspezifische magnetische Momente in  $\mu_B$  von Cr, Fe und Co in  $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al}$ , erhalten durch die Summenregeln. Die Anzahl der der Löcher wurde mit  $n_d(\text{Co}) = 2,49$ ,  $n_d(\text{Fe}) = 3,39$  und  $n_d(\text{Cr}) = 6$  angenommen. Die Spektren wurden bei 300K gemessen. Zum Vergleich mit theoretischen Werten muss eine Erhöhung von 10 % als Folge der Extrapolation zu 0 K angenommen werden [Elme2003]. Werte für Cr sind mit einem großen Fehler behaftet, wegen des Überlapp von  $L_2$ - und  $L_3$ -Spektren.

Das gesamte magnetische Moment für Co ist  $0,82(1) \mu_B/\text{Atom}$  für die dünnen Filme und  $1,04 \mu_B/\text{Atom}$  für die Volumenprobe, unter der Annahme, dass die Anzahl der d-Löcher  $n_d = 2,37$  ist. Man sollte berücksichtigen, dass das magnetische Moment des Co in dünnen Filmen bei Messungen mit TEY um 20 % reduziert ist im Vergleich zu TM Messungen (was unter 4.4 gezeigt wurde) und zu Werten von Volumenproben. Daraus kann man schließen, dass das

Defizit der Oberflächenmagnetisierung von Filmen im Vergleich zu deren Volumenwerten keine intrinsische Eigenschaft von  $\text{Co}_2\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Al}$  Oberflächen ist. Stattdessen muss man diesen Effekt einem zusätzlichen strukturellen Unterschied an der Oberfläche zurechnen, der entweder durch den Depositionsprozess selbst oder durch die Al-Abdeckung hervorgerufen wird. Ähnliche Verminderungen der Magnetisierung an Grenzflächen wurden von Grabis et al. berichtet [Grab2005]. Weiterhin ist das Co-Moment der Volumenprobe leicht höher, als der theoretische Wert für die  $L2_1$  Struktur ( $0,9 \mu_B/\text{Atom}$ ), aber niedriger, als bei Co-Cr/Fe Unordnung ( $1,1-1,5 \mu_B/\text{Atom}$ , vergl. Tab. 4.1).

Die durch die Summenregeln bestimmten Bahnmomente von Fe und Co sind vergleichsweise groß, verglichen mit theoretischen Werten [Anto2005]. Dies wurde auch bei anderen Heusler-Verbindungen beobachtet [Wang2005, KaEl2006]. Diese Diskrepanz wurde der Tatsache zugeschrieben, dass LSDA Rechnungen das Bahnmoment nur ungenau beschreiben [Eber1996]. Bei der Standard-LSDA Rechnung hängt das lokale Potential nur von der Elektronenspindichte ab, während der Ringstrom, der für das Bahnmoment verantwortlich ist nicht von den Gleichungen berücksichtigt wird. Andererseits beobachten wir eine abnehmende Tendenz des Bahnmoments beim Vergleich von dünnen Filmen mit der Volumenprobe. Dieser Effekt stimmt überein mit einer abnehmenden Koerzitivkraft bei zunehmender struktureller Ordnung, die bei Filmen und Volumenproben beobachtet wurde. Im Allgemeinen nimmt die magnetische Anisotropie und damit auch qualitativ die Koerzitivkraft mit ansteigendem Bahnmoment zu [Brun1989, Stöh1999].

# 5. Kapitel

## Co<sub>2</sub>FeSi

### 5.1 Eigenschaften und vorrangegangene Untersuchungen

Co<sub>2</sub>FeSi ist ein weiterer potentieller Kandidat für ein ferromagnetisches Halbmetall. Die Verbindung zeigt eine sehr hohe Curie-Temperatur von 1100 K und ein magnetisches Moment von 6  $\mu_B$  pro Formeleinheit [Wurm2005]. Bandstrukturrechnungen, die auf der lokalen Dichteanäherung (LDA), unter Berücksichtigung von Elektronenkorrelationen (LDA+U) beruhen, sagten halbmetallischen Ferromagnetismus in Verbindungen mit einem ganzzahligen magnetischen Moment voraus. Dabei wurde eine Coulomb-Austauschwechselwirkung von  $U = 2-5$  eV [Kand2006] angenommen. Im Gegensatz dazu führten Rechnungen mit  $U = 0$  zu keinem halbmetallischen Verhalten und einem kleineren magnetischen Moment von 5,3  $\mu_B$  pro Formeleinheit [Gala2002]. Es wurde berichtet, dass man epitaktische und L<sub>21</sub> geordnete Co<sub>2</sub>FeSi (100) Filme auf GaAs (100) [Hash2005] und MgO (100) [Tezu2006] deponieren kann. Auch wurden schon TMR-Elemente mit einer Co<sub>2</sub>FeSi-Elektrode hergestellt [Inom2006, Tezu2006]. L<sub>21</sub> geordnete und (110)-orientierte Filme aus Co<sub>2</sub>FeSi, die auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (11 $\bar{2}$ 0) Substraten aufgewachsen waren, zeigten an der oberen Grenzfläche zwischen Co<sub>2</sub>FeSi und der Al-Abdeckschicht eine leichte Abnahme der Magnetisierung [Schn2006]. Dies ist insbesondere deswegen bemerkenswert, da für Anwendungen in der Spintronik die Eigenschaften an den Grenzflächen von entscheidender Bedeutung sind. So hängt z.B. der maximal erreichbare Tunnelmagnetwiderstand eines TMR-Elements direkt von der Spinpolarisation an den Grenzflächen seiner Tunnelbarriere ab.

### 5.2 Beschreibung der verwendeten Proben

Für die XMCD-Messungen wurde eine Schichtserie von Co<sub>2</sub>FeSi verwendet, die in der Gruppe von G. Jakob präpariert wurde. Die Dicke der Proben beträgt 2,3 nm bis 68 nm. Das Co<sub>2</sub>FeSi wurde durch RF-Sputtern bei einer Rate von 5 Å/s auf einem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (11 $\bar{2}$ 0) Substrat aufgebracht. Der Basisdruck der Präparationskammer betrug  $5 \times 10^{-8}$  mbar, der Ar-Druck während der Präparation lag bei  $10^{-2}$  mbar, während das Substrat auf einer Temperatur von 700 °C gehalten wurde. Anschließend wurden die Proben bei einer Temperatur von 350 °C mit Al abgedeckt, um sie vor Oxidation zu schützen. Weitere Details der Probenpräparation finden sich in Referenz [Schn2006].

### 5.3 XAS- und XMCD-Messungen

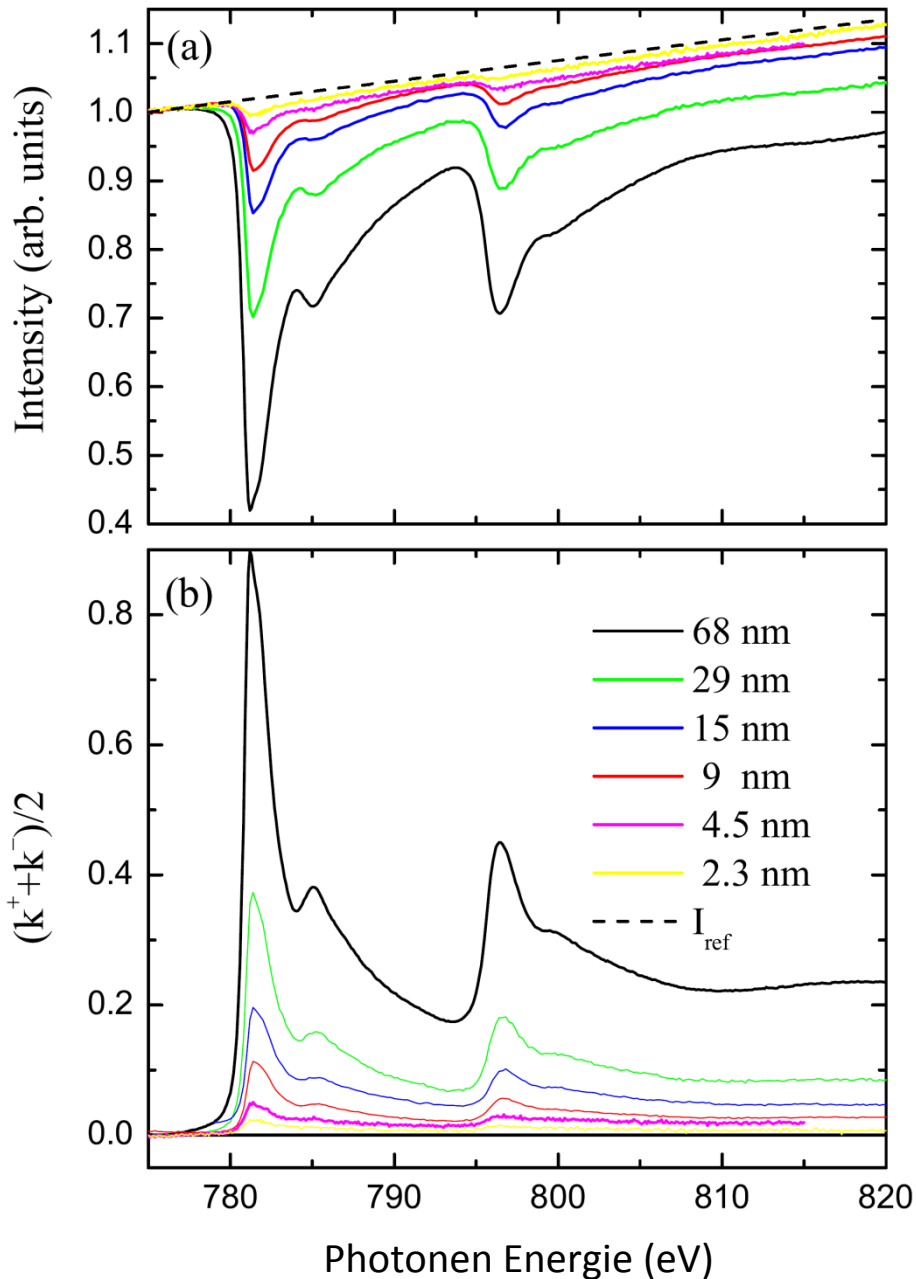


Abb. 5.1 (a) Intensität des Lumineszenzlichts, das im Substrat entsteht. Die Messungen wurden an der Co  $L_{2,3}$ -Kante der  $Co_2FeSi$ -Filme durchgeführt. Die Filmdicken sind in der Abbildung angegeben. Die Intensitäten wurden auf die Vorkanten normiert. (b) zeigt die dazugehörigen Absorptionskoeffizienten  $k = -\ln\left(\frac{I}{I_{ref}}\right)$  für die verschiedenen Filmdicken.

Abbildung 5.1 (a) zeigt die auf den einfallenden Photonenfluss normierten TM XAS-Spektren der  $Co_2FeSi$  Filme, wobei über die beiden Magnetisierungsrichtungen gemittelt wurde. Der dickste Film zeigt ein TM-Signal an der  $L_3$ -Kante, dessen Intensität im Vergleich zu der Intensität an der Vorkante um mehr als die Hälfte vermindert ist.

Nimmt man an, dass das Lumineszenzsignal des Substrates  $I_{lum}^{\pm}$  proportional zu der transmittierten Röntgenintensität ist, kann man den Absorptionskoeffizienten  $k$  (Abb. 5.1 (b)) durch folgende Gleichung berechnen:

$$k^{\pm}(hv) = -\ln [I^{\pm}(hv)/I_{ref}(hv)]. \quad (\text{Gl. 5.1})$$

Das Referenzspektrum  $I_{ref}(hv)$  wurde an einem nicht abgedeckten Substratkristall gemessen und auf die Vorkante des XAS-Spektrum des jeweiligen Elements normiert. Diese Normierung entspricht einer unendlich hohen Eindringtiefe an der Vorkante. Das ist eine gute Annahme, da die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung an der Vorkante etwa 50 mal größer ist als im Absorptionsmaximum.

Im Gegensatz zu XAS-Spektren von elementarem Co, zeigen die Spektren von Co in der  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  Verbindung einen zusätzlichen Peak etwa 4 eV oberhalb der beiden Absorptionskanten [EiWu2003, Wurm2006]. Dieses zusätzliche Maximum ist aufgrund der Lebenszeitverbreiterung an der  $L_3$ -Kante ausgeprägter, als an der  $L_2$ -Kante. Sein Zustandekommen wurde durch Hybridisierung von Co d-Zuständen mit sp-Zuständen des Hauptgruppenelements erklärt [Wurm2006]. Dieser Zusatzpeak ist beim dicksten Film am stärksten ausgeprägt. Direkte Vergleiche zeigen aber, dass er für alle hier untersuchten Schichtdicken vorhanden ist.

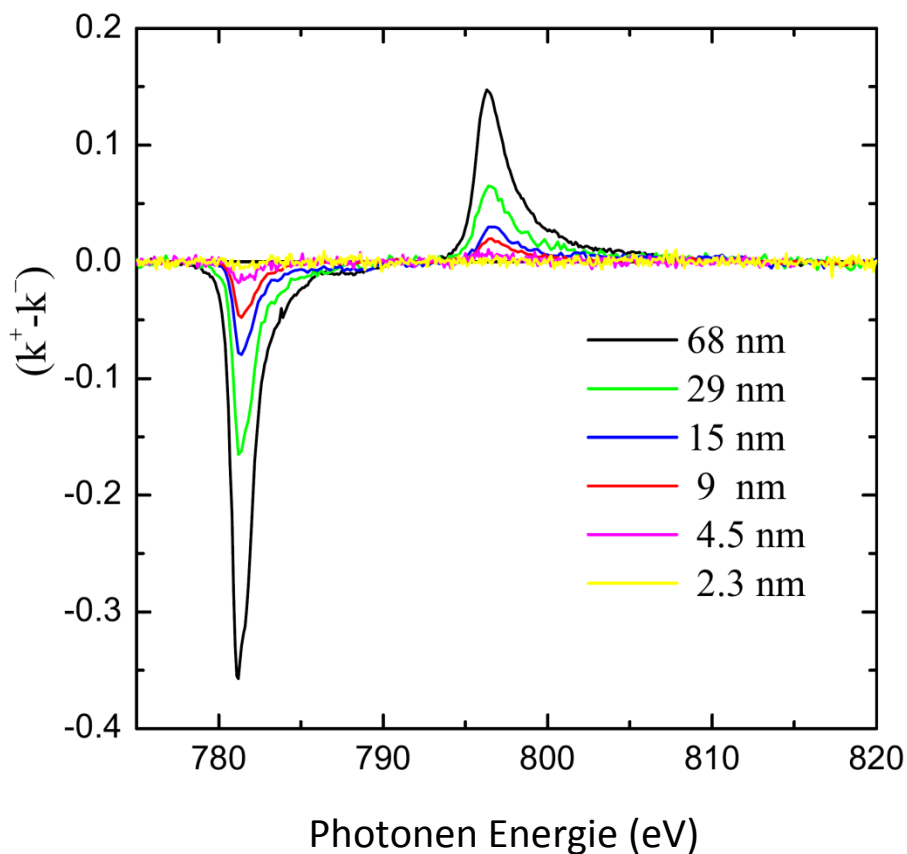


Abb. 5.2 Magnetischer Zirkulardichroismus ( $k^+ - k^-$ ) der verschiedenen Filmdicken.

Abbildung 5.2 zeigt die XMCD-Spektren ( $k^+ - k^-$ ) für verschiedene Filmdicken, wie sie aus den Spektren mit entgegengesetzter Magnetisierungsrichtung berechnet wurden. Während das Signal mit abnehmender Schichtdicke ebenfalls abnimmt, bleibt die generelle Form unabhängig von der Dicke. Das zusätzliche Maximum 4 eV über der Absorptionskante ist in den XMCD-Spektren nicht vorhanden. Stattdessen erscheint ein sehr scharfes Maximum an der  $L_3$ -Kante, bei einer Energie leicht unter der des Maximums, das bei elementarem Co beobachtet wird. Dem scharfen Maximum folgt 0,4 eV weiter eine Schulter. Dieses Merkmal wird unabhängig von der Dicke und bei Filmen, die sowohl auf  $Al_2O_3$ , als auch auf MgO gewachsen sind beobachtet [Schn2006]. Es wurde auch bei Volumenproben gefunden [Wurm2005]. Nimmt man eine energieunabhängige 2p-3d Übergangswahrscheinlichkeit an, weist dieses Merkmal auf ein scharfes Maximum in der unbesetzten Minoritätszustandsdichte hin. Ein solches Merkmal in der Nähe der Fermikante wurde für  $Co_2FeSi$  mit Hilfe von First-Principles LDA Rechnungen vorhergesagt [Wurm2006]. Das scharfe Maximum verschiebt sich zu höheren Energien, wenn eine zusätzliche Elektronenkorrelation angenommen wird (LDA+U). Deshalb weisen die hier gezeigten Messungen darauf hin, dass der U-Parameter im Falle von  $Co_2FeSi$  klein ist.

Man kann erwarten, dass der Absorptionskoeffizient  $k$  proportional zu der Filmdicke ist. Um diesen Zusammenhang zu testen, ist das Absorptionsmaximum an der Co- $L_3$ -Kante als Funktion der Schichtdicke in Abbildung 5.3 dargestellt.

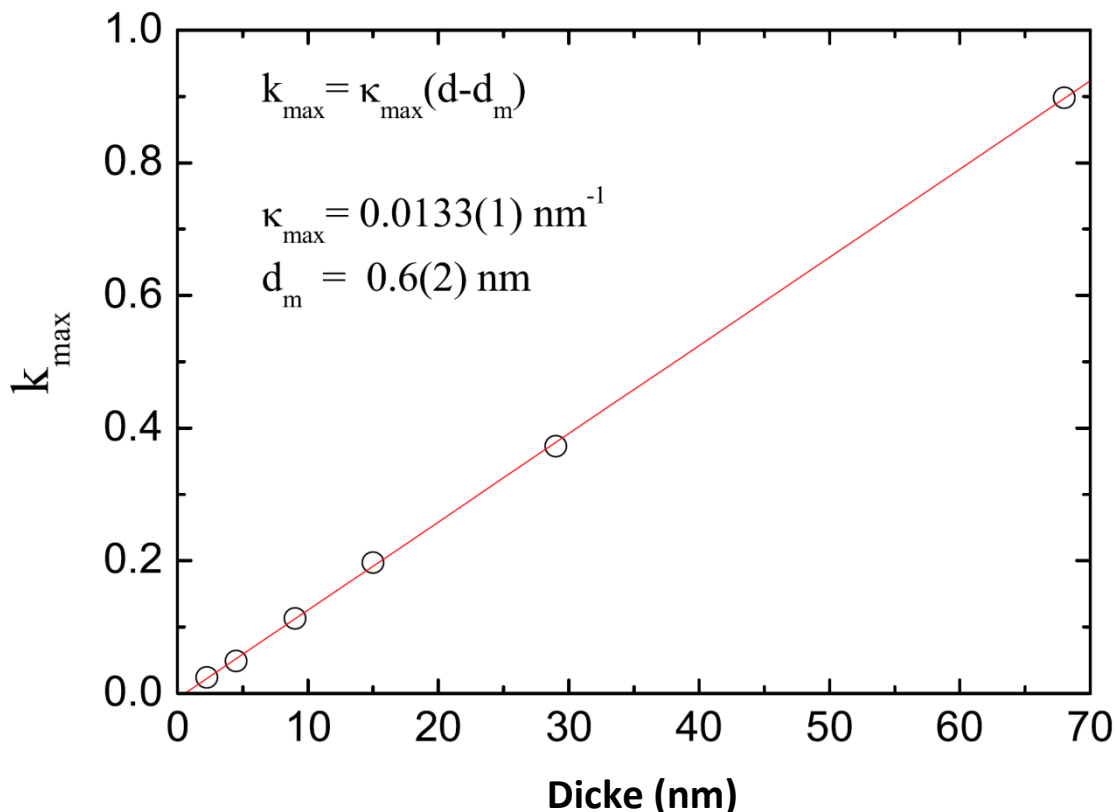


Abb. 5.3 Absorptionsmaximum  $k_{max} = -\ln [I(781,2 \text{ eV}) / I_{ref}]$  an der Co- $L_3$ -Kante als Funktion der Dicke  $d$ . Die durchgezogene Linie gibt den linearen Fit  $k_{max} = \kappa_{max} (d - d_m)$  an die Daten an.

Ein linearer Fit von  $k_{max} = \kappa_{max} (d - d_m)$  an die Daten bestätigt die lineare Zunahme, zeigt aber einen negativen Offset, der einer fehlenden Dicke  $d_m = (0,6 \pm 0,2)$  nm entspricht. Diese fehlende Absorption kann erklärt werden, wenn man eine gewisse Rauigkeit des Films annimmt, was auch durch Rasterkraftmikroskopie (AFM) bestätigt wird. Da die durchgehende Röntgenintensität exponentiell gedämpft wird, erscheint die transmittierte Röntgenstrahlung bei rauen Filmen immer höher, als bei glatten Filmen mit gleichen mittleren Dicken. Deshalb erscheint der Absorptionskoeffizient zu klein. Andererseits bestätigt der lineare Anstieg die aus der Sputterzeit bestimmte Filmdicke. Die Röntgeneindringtiefe  $\lambda_{x,min}$  am  $L_3$ -Absorptionsmaximum ist das Inverse des spezifischen Röntgenabsorptionskoeffizienten  $\kappa_{max}$ , der aus der Steigung des linearen Fit bestimmt werden kann. Aus der Annahme, dass die Eindringtiefe an der Vorkante unendlich groß ist folgt nur ein kleiner Fehler. Für Co ergibt sich  $\lambda_{x,min}(Co) = 752 \text{ \AA}$ . Ein ähnlicher Wert für das Absorptionsmaximum an der  $L_3$ -Kante ergibt sich für Fe,  $\lambda_{x,min}(Fe) = 860 \text{ \AA}$ . Die Tatsache, dass  $\lambda_{x,min}(Fe)$  nicht auf die Hälfte des Wertes von  $\lambda_{x,min}(Co)$  abfällt, ist dadurch zu erklären, dass die Eindringtiefe eher von der Zustandsdichte des jeweiligen Elements abhängt, als von seiner relativen Konzentration. Die beobachteten Eindringtiefen sind mit denen vergleichbar, die bei  $Co_2Cr_{0,6}Fe_{0,4}Al$  gemessen wurden [KaSc2006] und somit beträchtlich grösser, als Werte für Filme aus reinem Co ( $\approx 200 \text{ \AA}$ ). Dieser Effekt kann durch die effektive Verdünnung des jeweiligen Elements in der Heusler-Legierung erklärt werden.

## 5.4 Magnetische Momente

Zeitgleich zu den TM-Spektren wurden auch TEY-Spektren gemessen (hier nicht gezeigt). Die Absorptionsspektren für TM und TEY zeigen keinen erheblichen Unterschied, bis auf die Tatsache, dass die TEY-Spektren unabhängig von der Schichtdicke sind, während die TM-Spektren mit abnehmender Schichtdicke ebenfalls abnehmen. Das Verhältnis der Elektronenaustrittstiefe (hier etwa  $25 \text{ \AA}$ ) zur Röntgeneindringtiefe ist entscheidend für die TEY-Auswertung. Sättigungseffekte können die Auswertung der magnetischen Spin- und Bahnmomente durch die Summenregeln beeinflussen, wenn dieses Verhältnis nahe bei 1 liegt [Naka1999]. Für die hier vorliegenden Messungen führen Sättigungseffekte bei TEY-Messungen zu einer scheinbaren Reduktion des magnetischen Moments von 3%. Dieser Fehler ist kleiner als der systematische Fehler durch die Unsicherheit in der Annahme der d-Löcher und wird deshalb vernachlässigt. Für die Anzahl der d-Löcher  $n_d(Fe) = 3,5$  und  $n_d(Co) = 2,5$  wurden Werte für reine Elemente angenommen [Naka1999]. Theoretische Vorhersagen durch LDA-Rechnungen liefern für  $n_d$  folgende Werte:  $n_d(Fe) = 3,5$ ,  $n_d(Co) = 2,3$  [Gala2006]. Andererseits liefern Rechnungen, die Elektronenkorrelationen berücksichtigen (LDA+U) Werte von  $n_d(Fe) = 3,2$  und  $n_d(Co) = 1,8$  [Wurm2005]. Durch eine Integration des spingemittelten Absorptionsspektrums, nach Abzug einer Stufenfunktion [Naka1999] kann man schließen, dass die Löcheranzahl von Co in  $Co_2FeSi$  innerhalb eines relativ großen Fehlers von 10% dem Wert von reinem Co entspricht. Der Fehler ergibt sich durch Unsicherheiten beim Bestimmen des Untergrunds. Diese Beobachtung rechtfertigt die Verwendung von Werten, wie sie für elementare Proben bestimmt wurden, um die magnetischen Momente zu berechnen. Die so erhaltenen Werte für Co und Fe sind in den Abbildungen 5.4 und 5.5 dargestellt.

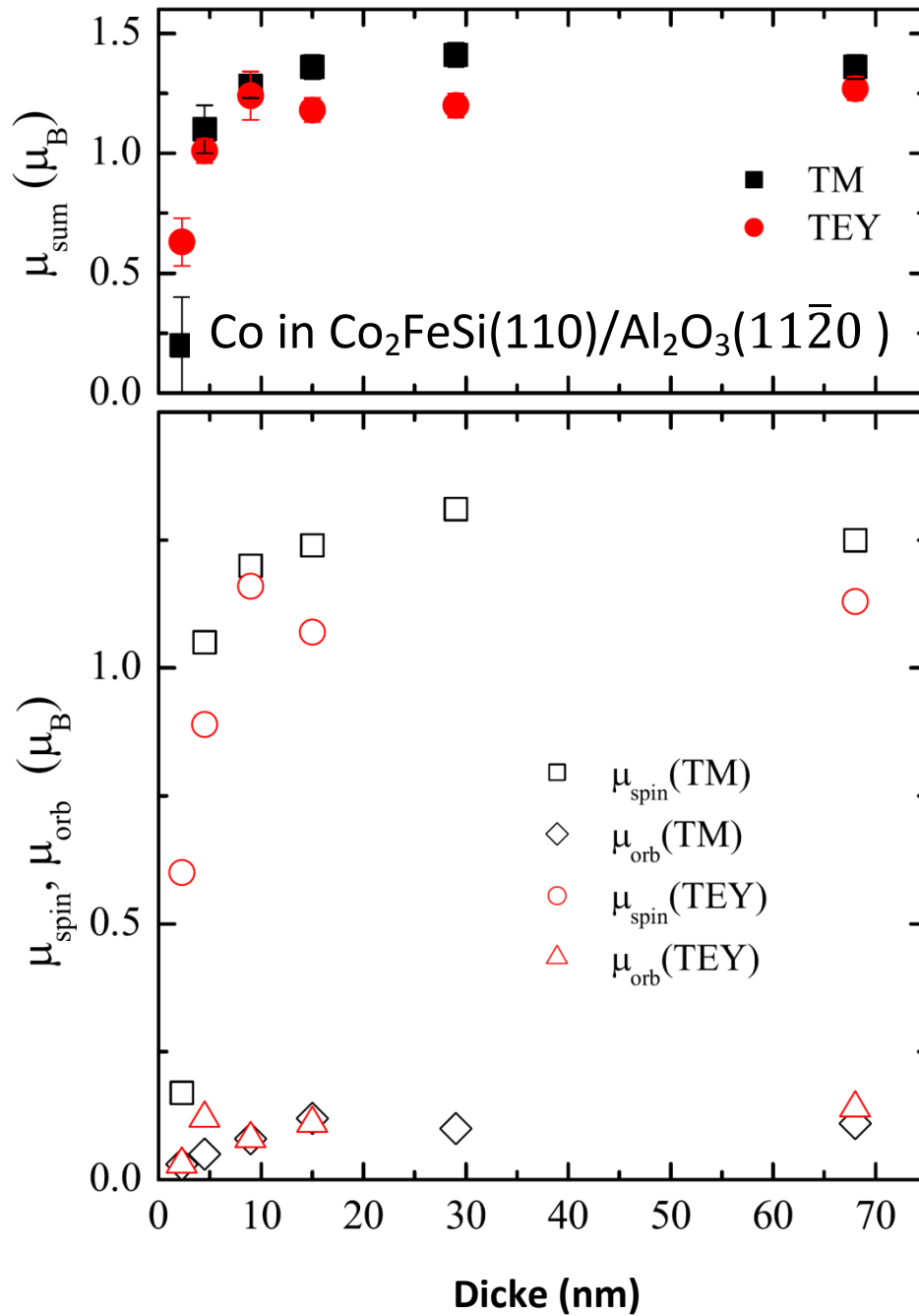


Abb. 5.4 Effektives Spinmoment  $\mu_{spin}$ , Bahnmoment  $\mu_{orb}$  und Gesamtmoment  $\mu_{sum}$  für Co in einer  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  Heusler-Verbindung. Aufgetragen sind die Werte für TM- und TEY-Messungen als Funktion der Schichtdicke.

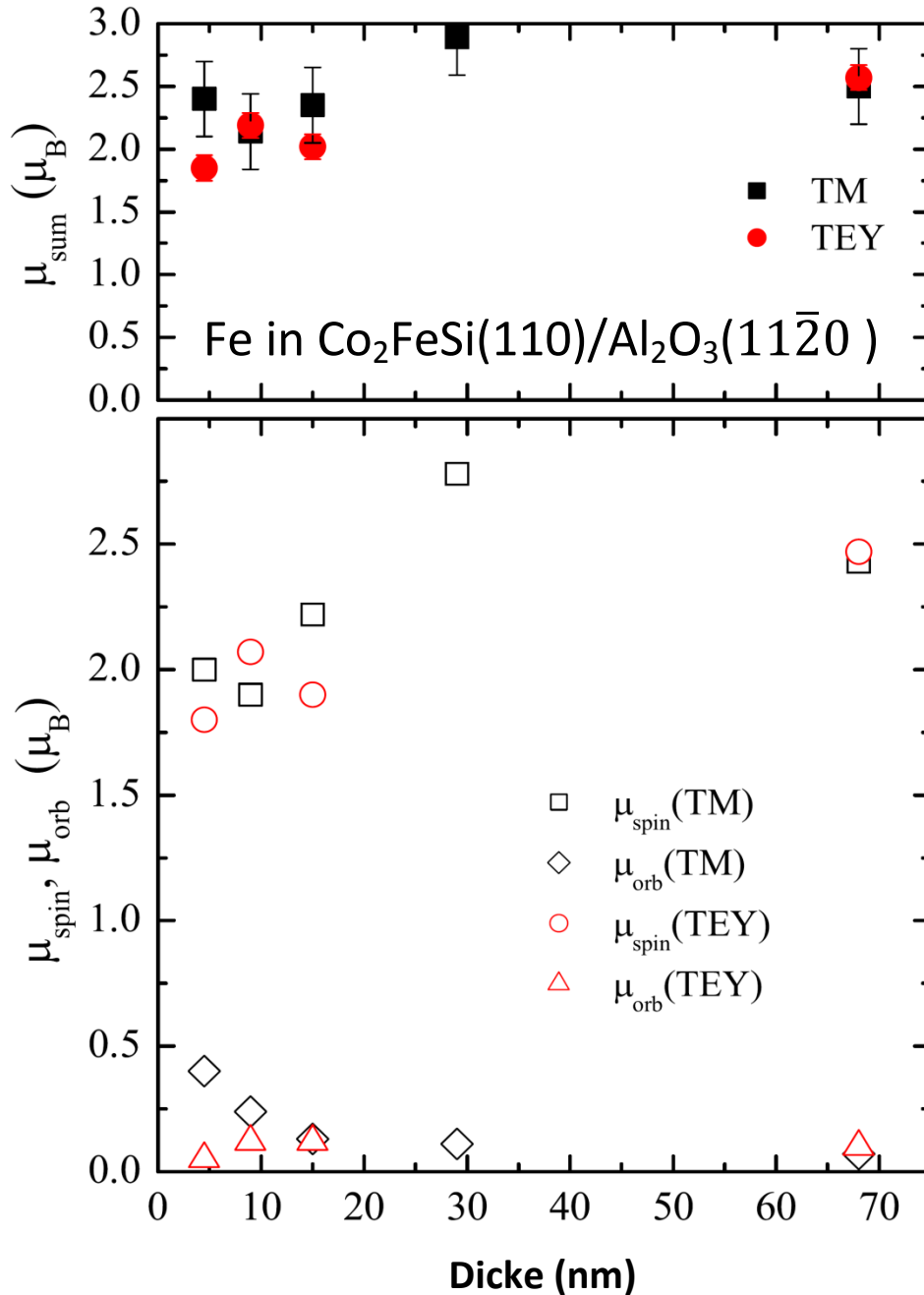


Abb. 5.5 Effektives Spinmoment  $\mu_{spin}$ , Bahnmoment  $\mu_{orb}$  und Gesamtmoment  $\mu_{sum}$  für Fe in einer  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  Heusler-Verbindung. Aufgetragen sind die Werte für TM- und TEY-Messungen als Funktion der Schichtdicke.

Die Fehlerbalken der Spinmomente beziehen sich nur auf Fehler bei der Integration der Spektren und nicht auf Unsicherheiten bei der Anzahl der d-Löcher oder der Polarisation der Röntgenstrahlung. Das niedrigere Signal-Rausch Verhältnis bei den Fe-Spektren führt zu einem größeren Fehlerbalken bei Fe, im Vergleich zu Co. Bei Schichtdicken, die größer als 10 nm sind, hängen die durch die Summenregeln bestimmten magnetischen Momente nicht mehr signifikant von den Schichtdicken ab. Die absoluten Werte der elementspezifischen magnetischen Momente sind kleiner, als bei vergleichbaren Volumenproben [Wurm2005]. Ein ähnlich kleiner Wert der Magnetisierung wurde auch von Ref. [Schn2006, Tezu2006]

berichtet. Die Magnetisierung ist kleiner, als man bei halbmimetallischem Material erwarten würde. Eine Bandstrukturrechnung unter Berücksichtigung von Elektronenkorrelationen [Wurm2005] sagte Werte von  $\mu(Fe) = 3,3 \mu_B$ ,  $\mu(Co) = 1,5 \mu_B$  und eine Gesamtmagnetisierung von  $6 \mu_B$  pro Formeleinheit voraus. Man erwartet einen ganzzahligen Wert der Magnetisierung (in Einheiten von  $\mu_B$  pro Formeleinheit) bei einer halbmimetallischen Heusler-Verbindung, in Übereinstimmung mit dem im Falle von  $Co_2FeSi$  Volumenproben bestätigten Wert von  $6,0 \mu_B$  pro Formeleinheit. Die magnetischen Momente der TM- und TEY-Messungen des dicksten Films (68 nm) zeigen keinen signifikanten Unterschied, wie in Ref. [Schn2006] diskutiert. Betrachtet man jedoch alle Daten, beobachtet man systematisch kleinere Werte bei den TEY-Messungen im Vergleich zu den TM-Messungen. Davon ausgenommen sind die dünnsten Filme. Der Unterschied beträgt ungefähr 8% des gesamten Moments und ist somit kleiner, als es im Falle von  $Co_2Cr_{0,6}Fe_{0,4}Al$  Filmen beschrieben wurde [KaSc2006]. Diese Beobachtung kann nicht dem magnetischen Size-Effekt bei endlichen Temperaturen zugeschrieben werden. Dieser Effekt würde nur die ersten 1-2 Atomlagen betreffen. Die verminderten Momente an der Grenzfläche könnten eher einer erhöhten Unordnung zugeschrieben werden.

Unterhalb einer Filmdicke von  $d = 10$  nm nimmt das gesamte Moment  $\mu_{sum}$  sowohl für das oberflächenempfindliche TEY-Signal, als auch für das TM-Signal mit abnehmender Schichtdicke ab. Die Co Oberflächenmomente (TEY) behalten einen konstanten Wert bis runter zu einer Schichtdicke von 9 nm, wie man es für einen Oberflächeneffekt erwarten würde. Im Falle von  $Co_2Cr_{0,6}Fe_{0,4}Al$  Filmen wurde für die gleiche Dicke ebenfalls eine starke Abnahme der Oberflächenmomente beobachtet. Die durch TEY bestimmten Bahnmomente sind unabhängig von der Filmdicke, das heißt das Verhältnis von Bahn- zu Spinmoment zeigt eine Tendenz anzuwachsen hin zu niedrigen Schichtdicken, wie es auch bei  $Co_2MnSi$  beobachtet wurde [Wang2005]. Die durch TM-Messungen bestimmten Bahnmomente nehmen bei Co mit der Dicke ab, während sie im Falle von Fe mit abnehmender Dicke ansteigen, ähnlich dem Fall von  $Co_2Cr_{0,6}Fe_{0,4}Al$  Filmen.

## 5.5 Bestimmung magnetischer Totlagen

Aus den TM-Messungen erhält man ein magnetisches Moment, das entlang der Oberflächennormalen des Films gemittelt ist. Diese Tatsache erlaubt eine Berechnung des magnetischen Moments  $m$  pro Fläche  $A$  des Films:  $m/A = d \mu / V_u$  (wobei  $V_u$  das Volumen einer Einheitszelle ist). Mit Hilfe einer Auswertung von  $m$  als Funktion der Dicke, können Beiträge aus dem Filmvolumen von veränderten Momenten an der Oberfläche analog folgenden Modells separiert werden [Wagn1997]:

$$m(T, D) = m_{bulk}(T)D + \Delta m(T). \quad (Gl. 5.2)$$

Wobei  $m_{bulk}$  das Moment einer Volumenlage im Zentrum des Films von Einheitszellendicke bei der Temperatur  $T$  ist. Man beachte, dass  $\Delta m(T)$  unabhängig von der Anzahl der Atomlagen  $D$  ist. Der konstante Oberflächenbeitrag

$$\Delta m(T) = \Delta m_{surf} + \Delta m_{size}(T), \quad (Gl. 5.3)$$

setzt sich zusammen aus dem wahren Oberflächeneffekt  $\Delta m_{surf}$ , den man als temperaturunabhängig annehmen kann und dem temperaturabhängigen Size-Effekt  $\Delta m_{size}(T)$ , der

die erhöhte Temperaturabhängigkeit der magnetischen Ordnung an der Oberfläche von dünnen Filmen beschreibt. Das Oberflächenmoment  $\Delta m_{surf}$  setzt sich aus den getrennten Anteilen beider Grenzflächen (Grenzfläche zur Abdeckung und Grenzfläche zum Substrat) zusammen. Die vorliegenden Daten wurden weit unterhalb von  $T_C$  des Volumenmaterials gemessen. Diese Annahme könnte jedoch für den dünnsten Film (2,3 nm) nicht gelten. Obwohl Filme aus reinen Elementen bei Schichtdicken, die über 1 nm hinausgehen rasch den Volumenwert von  $T_C$  annehmen [Wadn1997], könnten sich Heusler-Filme anders verhalten [Grab2005]. Nimmt man jedoch die Daten des dünnsten Films aus nachfolgender Auswertung heraus, so ändert dies nichts am Ergebnis im Rahmen des Fehlers [vergl. Abb. 5.6]. Es wird erwartet, dass der Beitrag von  $\Delta m_{size}(T)$  klein ist. So gibt Ref. [Wagn1997] im Falle von reinem Fe einen Wert von  $\Delta m_{size}(300\text{ K})/m_{ML} = 0,5$  an, was einem Moment von 0,1 nm Fe entspricht. Ein ähnlicher Wert kann für  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  erwartet werden.

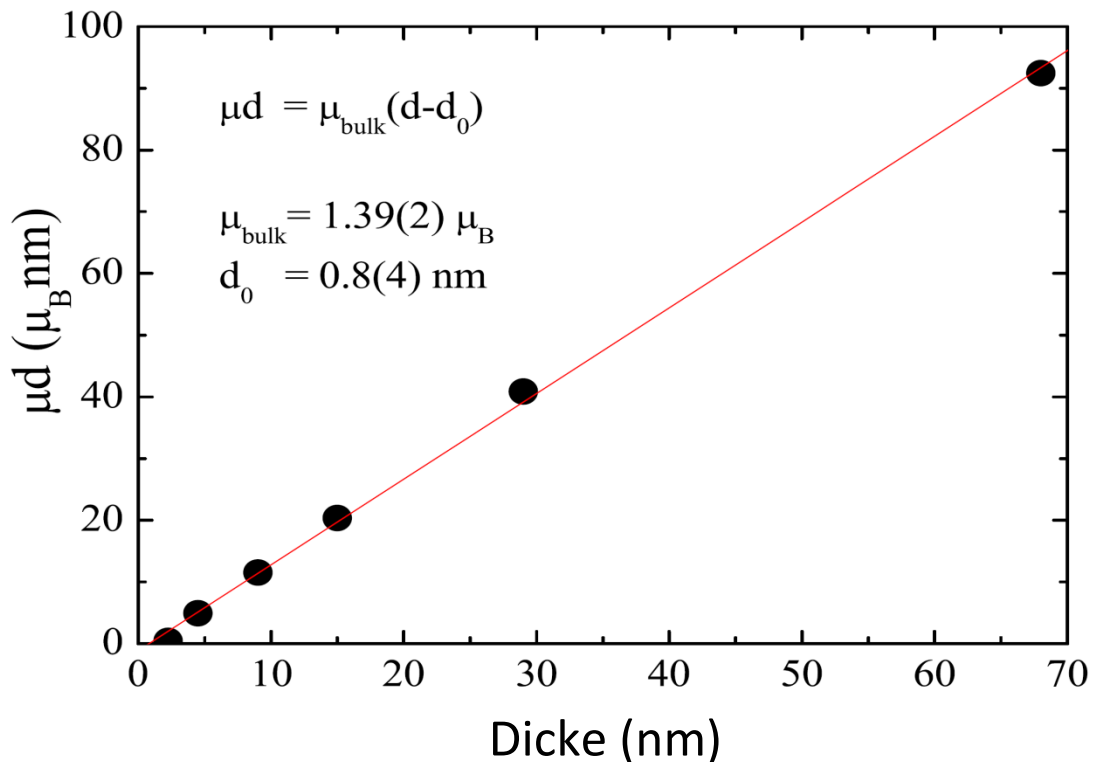


Abb. 5.6 Magnetische Momente der Co-Atome eines  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ -Films auf  $\text{Al}_2\text{O}_3(11\bar{2}0)$  multipliziert mit der Dicke ( $\mu d$ ), aufgetragen gegen die Schichtdicke. Die durchgezogene Linie repräsentiert einen linearen Fit an die Daten.

Es kann  $\mu d$  aus den Daten bestimmt werden, was proportional zu  $m$  ist. Nimmt man an, dass  $\mu(\text{Co}) \propto \mu(\text{Fe})$  ist, kann man sich auf die Co-Daten beschränken. Dies ist nützlich, da Co mit einer größeren Genauigkeit aufgrund seiner höheren Konzentration in der Legierung gemessen werden konnte. Abb. 5.6 zeigt die Entwicklung von  $\mu d$  mit zunehmender Schichtdicke. Man beobachtet ein lineares Anwachsen von  $m \propto \mu d$ , dass mit Hilfe von (Gl. 5.2) wie folgt beschrieben werden kann:

$$\mu(T, D)d = \mu_{\text{bulk}}(T)d + \Delta\mu(T)d_u, \quad (\text{Gl. 5.4})$$

wobei  $d_u$  die Länge einer Einheitszelle entlang der Schichtnormalen angibt. Durch Umformen der Gleichung ergibt sich folgende Darstellung:

$$\mu(T, D)d = \mu_{bulk}(T)(d - d_0), \quad (\text{Gl. 5.5})$$

wobei  $d_0 = -\Delta\mu d_u / \mu_{bulk}$  die Anzahl der Totlagen angibt. Aus einem linearen Fit der in Abb. 5.6 gezeigten Daten ergibt sich  $d_0 = (0,8 \pm 0,4)$  nm. Dieser Wert ist groß im Vergleich zu dem Erwarteten thermischen Anteil. Daher kann man schließen, dass  $d_0$  durch den wahren Oberflächeneffekt  $\Delta m_{surf}$  dominiert wird. Der hier bestimmte Wert von  $d_0$  ist um eine Größenordnung größer im Vergleich zu Oberflächeneffekten bei Filmen aus reinen Elementen. Falls dieser Oberflächeneffekt durch die obere Grenzfläche verursacht wird, würde man erwarten, dass durch die oberflächenempfindliche TEY-Methode ein kleineres magnetisches Moment gemessen wird. Dies ist tatsächlich der Fall, allerdings ist der Unterschied zwischen TM- und TEY-Messungen nicht groß genug, um die Anzahl der Totlagen zu erklären. Der zu erwartende Wert für das Verhältnis der magnetischen Momente von TM und TEY wäre ungefähr gegeben durch  $\mu(\text{TEY}) / \mu(\text{TM}) = 1 - d_0 / \lambda_e = 0,6$ . Dieser Wert ist beträchtlich kleiner, als der tatsächlich gemessene Wert von  $\mu(\text{TEY}) / \mu(\text{TM}) = 0,92$ . Daher kann man folgern, dass der Beitrag der unteren Grenzfläche zu der Anzahl der Totlagen  $d_0$  verhältnismäßig groß ist. Der Beitrag  $d_0^1$  der oberen Grenzfläche zwischen Film und Al-Abdeckung zu  $d_0$  ist gegeben durch  $d_0^1 = 0,15$  nm. Für die untere Grenzfläche erhält man damit  $d_0^2 = d_0 - d_0^1 - d(T) = 0,55$  nm, wenn man einen Size-Effekt von  $d(300\text{ K}) = 0,1$  nm annimmt.

Die hier bei Einzelschichtproben beobachtete Abschwächung der Grenzflächenmagnetisierung ist vergleichbar mit der Anzahl von Totlagen, wie sie im Falle von  $\text{Co}_2\text{MnGe}(110) / \text{Au}$  Multilagen berichtete wurde [Grab2005, Berg2006], wo Werte von  $d_0^1 = 0,3$  nm und  $d_0^2 = 0,45$  nm [Grab2005], bzw.  $d_0^1 = 0,45$  nm und  $d_0^2 = 0,6$  nm [Berg2006] für obere und untere Grenzfläche gemessen wurden. Im Falle von  $\text{Co}_2\text{MnGe}(110) / \text{V}$  Multilagen wurden ähnliche Werte von  $d_0^1 = 0,35$  nm und  $d_0^2 = 0,5$  nm gefunden [Berg2006]. Bei den hier gemessenen Proben findet man denselben Trend. Die Grenzflächenmagnetisierung an der unteren Grenzfläche wird stärker abgeschwächt im Vergleich zur oberen Grenzfläche, obwohl der Unterschied bei den vorliegenden Proben offenbar größer ist.

# 6. Kapitel

## Die ferromagnetische Gedächtnismetall- legierung Ni<sub>2</sub>MnGa

### 6.1 Eigenschaften und vorrangene Untersuchungen

Eine weitere Verbindung aus der Klasse der Heusler-Legierungen ist Ni<sub>2</sub>MnGa. Im Gegensatz zu den vorher betrachteten Verbindungen ist Ni<sub>2</sub>MnGa kein weiterer potentieller Kandidat für ein ferromagnetisches Halbmetall. Die Verbindung durchläuft stattdessen einen sogenannten martensitischen Phasenübergang, das heißt, es findet bei einer bestimmten Temperatur ein Übergang von einer kubischen Hochtemperaturphase (Austenit) zu einer tetragonal verzerrten Tieftemperaturphase (Martensit) statt. Zusätzlich zeigt Ni<sub>2</sub>MnGa einen großen magnetischen Formgedächtnis-Effekt in der martensitischen Phase [Ulla1996]. Diese Formänderung tritt bei Anlegen eines äußeren Magnetfeldes dann auf, wenn die Energie, die zum Bewegen der Zwillingsgrenzen benötigt wird kleiner ist, als die magnetokristalline Anisotropie.

Im Falle von einkristallinen Proben wurden Längenänderungen von bis zu 10% beobachtet [Sozi2002, Söde2005]. Theoretische Rechnungen sagen auch eine Änderung der elektronischen Struktur voraus, die mit dem Phasenübergang einhergeht und hauptsächlich die Ni *d*-Minoritätszustandsdichte betrifft. Zustände mit Ni  $d_{z^2}$  und  $d_{x^2-y^2}$  Symmetrie, die in der kubischen Phase entartet sind, spalten in der tetragonal verzerrten Phase auf. Für die magnetischen Momente wird im Fall von Ni eine plötzliche Verminderung am Phasenübergang vorhergesagt, während das Mn praktisch konstant bleibt [Barm2005]. Ayuela et al. [Ayue2002] erwarten, dass die Bandstrukturänderungen, die am Phasenübergang stattfinden, in einer experimentell messbaren Größenordnung liegen. So sollte dies z.B. zu unterschiedlichen XAS-Spektren in der Austenit- und Martensit-Phase führen.

### 6.2 Beschreibung der verwendeten Proben

Die für die hier vorliegenden Messungen verwendeten Proben wurden in der Gruppe von G. Jakob durch DC-Sputtern hergestellt. Als Substrat dient Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (11 $\bar{2}$ 0) bzw. MgO (100). Die Ni<sub>2</sub>MnGa-Schichten wurden bei einer Substrattemperatur von 500° C deponiert, wobei der Basisdruck der Präparationskammer bei  $3 \times 10^{-8}$  mbar lag. Die typische Probendicke beträgt 100 nm. Weitere Details zur Probenpräparation finden sich in Ref. [Jako2007].

In der Gruppe von G. Jakob wurden ebenfalls temperaturabhängige Röntgenbeugungsmessungen (XRD) an einem Ni<sub>2</sub>MnGa-Film auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durchgeführt. Da beim Übergang von der Martensit- zur Austenit-Phase die Intensität des (400) Peaks stark zunimmt, kann so die Phasenübergangstemperatur  $T_{MST} = 276$  K bestimmt werden (vergleiche Abbildung 6.1).

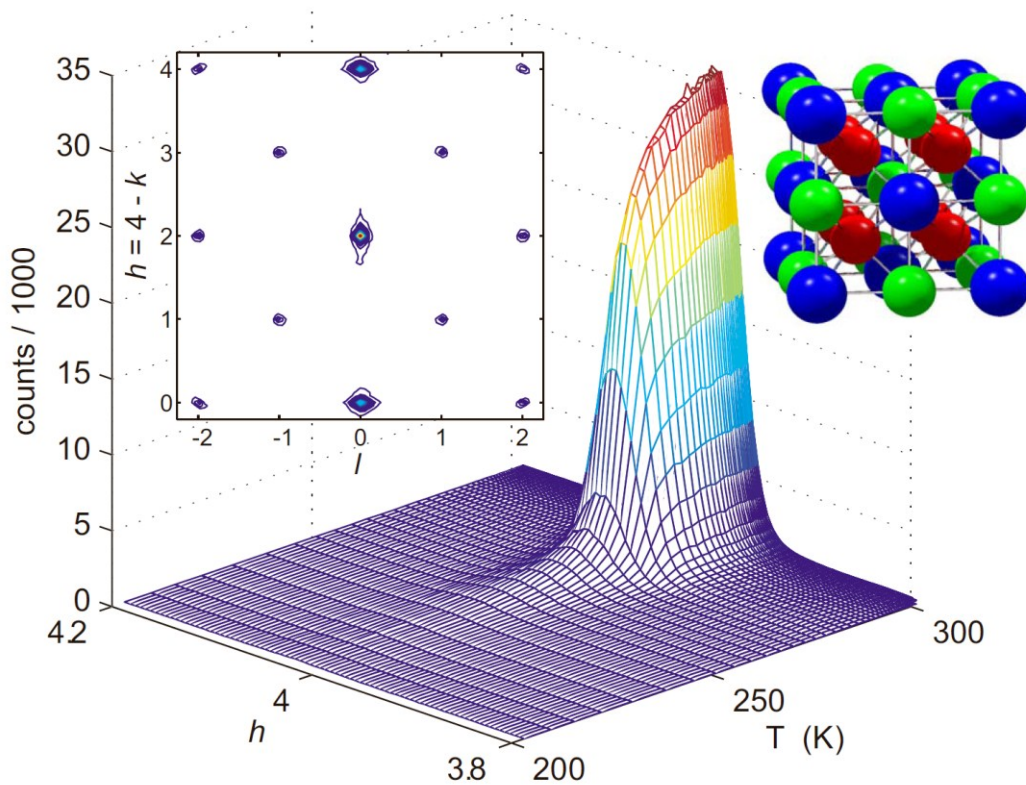


Abb. 6.1 3D Darstellung der  $(h00)$  Scans des  $(400)$  Röntgenbeugungsreflexes der Austenitphase. Die einzelnen Scans wurden bei konstanten Temperaturen durchgeführt. Das kleine Bild rechts ist eine Veranschaulichung der Gitterstruktur in der Austenit-Phase, wobei blaue Kugeln für Ga-Atome, grüne für Mn-Atome und rote für Ni-Atome stehen. Das linke Bild zeigt die zweifache Symmetrie der gestreuten Intensität. (Das Bild wurde entnommen aus Ref. [Jako2007]).

## 6.3 XAS Messungen

Die Messungen wurden an einem  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  Film auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $11\bar{2}0$ ) der Dicke  $d = 83$  nm durchgeführt. Im Folgenden wird nur auf TM-Messungen eingegangen. Die zeitgleich durchgeführten TEY-Messungen unterscheiden sich deutlich von den TM-Messungen. Diese Unterschiede und deren mögliche Gründe werden im Abschnitt 6.5 erläutert.

Der Absorptionskoeffizient  $k = (k^+ + k^-)/2$  berechnet sich mit Hilfe der Beziehung  $k^\pm(h\nu) = \mu^\pm(h\nu)d = -\ln [I^\pm(h\nu)/I_{ref}(h\nu)]$ , wobei  $I_{ref}$  auf die Vorkante des jeweiligen Elements normiert ist. Die Steigung von  $I_{ref}$  ist so angepasst, dass sich die elementspezifische Stufenfunktion nicht ändert. In Abbildung 6.2 und 6.3 sind die so erhaltenen Spektren für Ni bzw. Mn dargestellt. Es wird jeweils ein Spektrum unterhalb und eins oberhalb der Temperatur des Phasenübergangs gezeigt. Des Weiteren enthalten die Abbildungen die zu den Spektren gehörenden zirkularen Dichroismen.

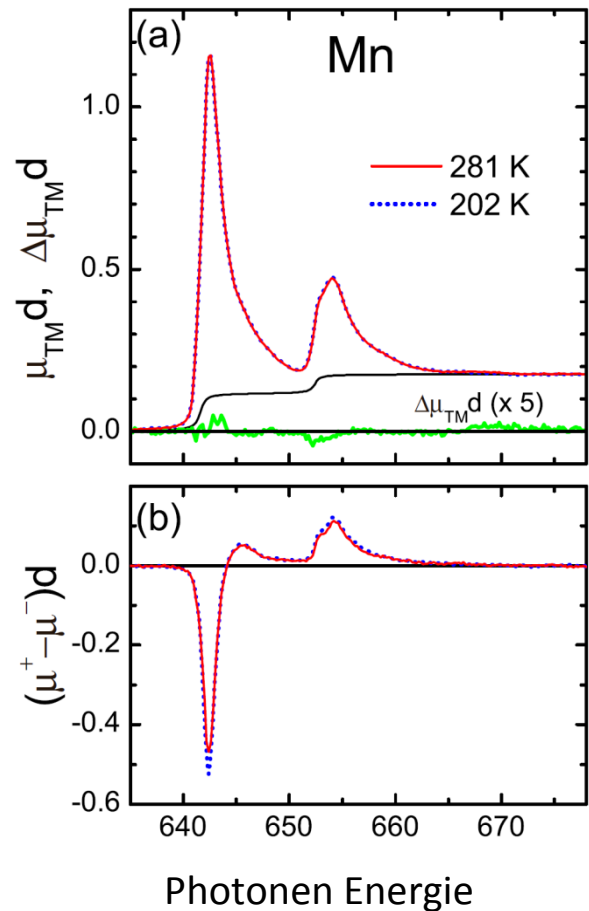
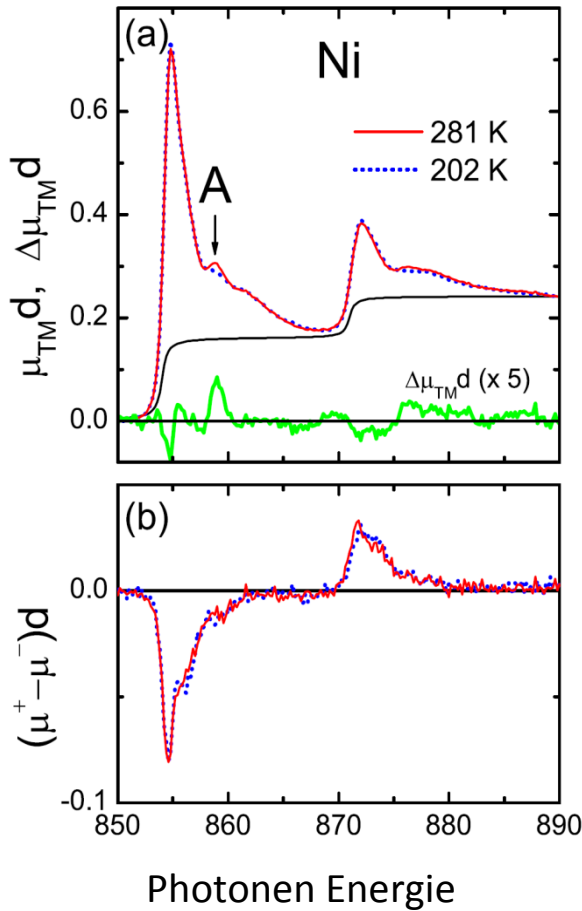


Abb. 6.2 a) Absorptionkoeffizient  $k = \frac{k^+ + k^-}{2} = \mu_{Mn} = -\ln(I/I_{ref})$  eines  $Ni_2MnGa$  Films auf  $Al_2O_3$  ( $11\bar{2}0$ ) der Dicke  $d = 83nm$ , gemessen an der  $Mn L_3$  Kante bei  $T < T_{MST}$  (gestrichelte, blaue Linie) und  $T > T_{MST}$  (durchgezogene, rote Linie). Die grüne Linie  $\Delta\mu_{Mn}d$  gibt die mit einem Faktor 5 multiplizierte Differenz beider Spektren an. b) XMCD Signal  $(\mu^+ - \mu^-)d$  bei den angezeigten Temperaturen.

Abb. 6.3 a) Absorptionkoeffizient  $k = \frac{k^+ + k^-}{2} = \mu_{Ni} = -\ln(I/I_{ref})$  eines  $Ni_2MnGa$  Films auf  $Al_2O_3$  ( $11\bar{2}0$ ) der Dicke  $d = 83nm$ , gemessen an der  $Ni L_3$  Kante bei  $T < T_{MST}$  (gestrichelte, blaue Linie) und  $T > T_{MST}$  (durchgezogene, rote Linie). Die grüne Linie  $\Delta\mu_{Ni}d$  gibt die mit einem Faktor 5 multiplizierte Differenz beider Spektren an. b) XMCD Signal  $(\mu^+ - \mu^-)d$  bei den angezeigten Temperaturen.

Die Ni-Spektren oberhalb und unterhalb von  $T_{MST}$  unterscheiden sich deutlich. Besonders markant ist ein extra Peak (durch A gekennzeichnet), der sich in der Austenit-Phase ausbildet. Dieser Peak ist an der  $L_2$ -Kante ebenso vorhanden wie an der  $L_3$ -Kante, allerdings ist er an der  $L_2$  aufgrund der Lebensdauererweiterung weniger gut sichtbar. Die Mn XAS-Spektren (Abbildung 6.3) zeigen praktisch keinen Unterschied zwischen Martensit- und Austenit-Phase.

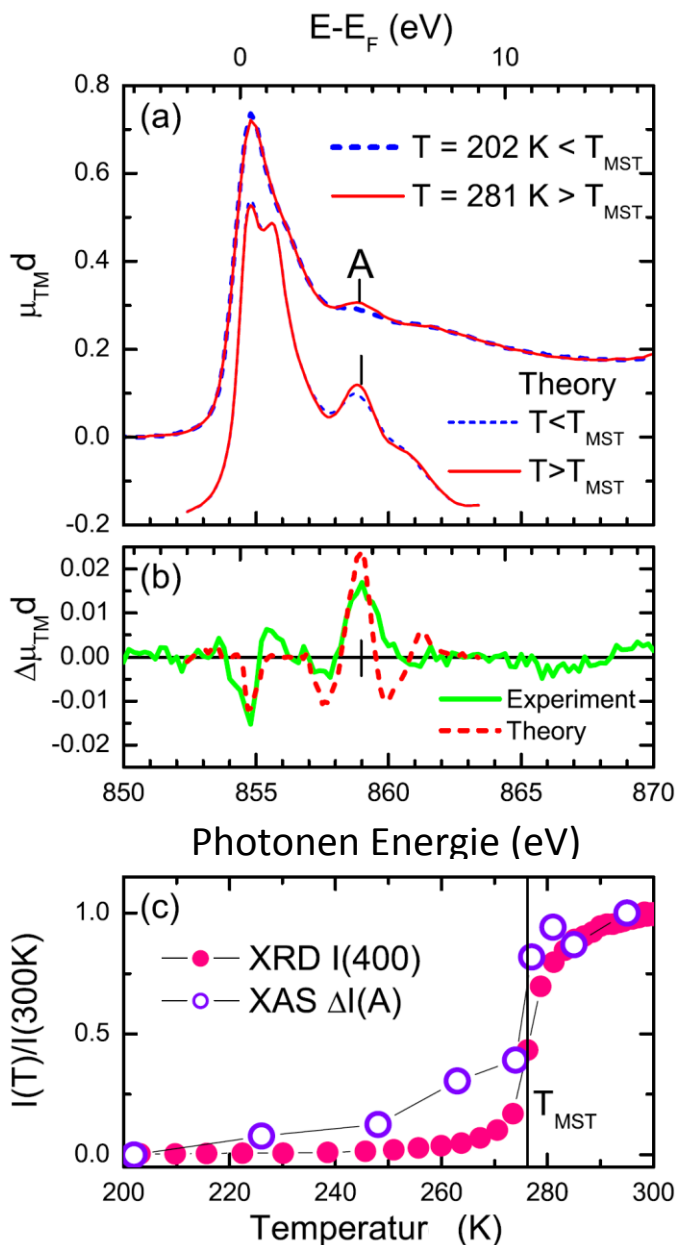


Abb. 6.4 a) Absorptionskoeffizient bei  $T < T_{MST}$  (gestrichelte blaue Linie) und  $T > T_{MST}$  (durchgezogene rote Linie). Die entsprechenden theoretischen Werte [Ayue2002] sind aus Gründen besserer Vergleichbarkeit verschoben. b) Differenzen der in a) gezeigten Daten bei  $T < T_{MST}$  und  $T > T_{MST}$ . c) Temperaturabhängigkeit der Intensität des XRD (400) Reflexes  $I(400)$  (rote Punkte) und der Intensität der Zunahme von  $\Delta I(A) = I(T) - I(202 \text{ K})$  des Peaks A (violette Kreise). Die Intensitäten sind auf ihren jeweiligen Raumtemperaturwert normiert.

Abbildung 6.4a zeigt einen Vergleich gemessener und errechneter Spektren [Ayue2002] an der  $L_3$ -Kante, oberhalb und unterhalb der Phasenübergangstemperatur. Man sieht, dass Theorie und Experiment in guter Übereinstimmung sind. Auch wird der Verlauf der Differenzen (Abbildung 6.4b) von der Theorie sehr gut wiedergegeben. Ayuela et al. [Ayue2002] beschreiben die Entstehung des Peaks A durch Hybridisierung von Ni 3 d mit Ga 2 p Zuständen, die in der Austenit-Phase entartet sind. Ihre Entartung wird durch den martensitischen Phasenübergang aufgehoben, was zu einer Reduktion der Zustandsdichte bei der entsprechenden Energie führt. Die Differenz der Ni-Spektren oberhalb und unterhalb von  $T_{MST}$  zeigt eine zweite charakteristische Änderung mit umgekehrtem Vorzeichen in der Nähe der Fermikante. Dies wird durch einen Ni 3d Zustand mit  $d_{z^2}$  Charakter verursacht, der gerade oberhalb der Fermikante liegt. In der Martensit-Phase ist der entsprechende Peak in der Ni Minoritätszustandsdichte schmaler als in der Austenit-Phase. Dies führt zu der beobachteten Zunahme im Falle von  $T < T_{MST}$  [Ayue2002]. Die Intensität von Peak A nimmt an  $T_{MST}$  rasch zu

(Abb. 6.4c). Dies bestätigt, dass die Änderung des XAS-Spektrums mit dem martensitischen Phasenübergang zusammenhängt.

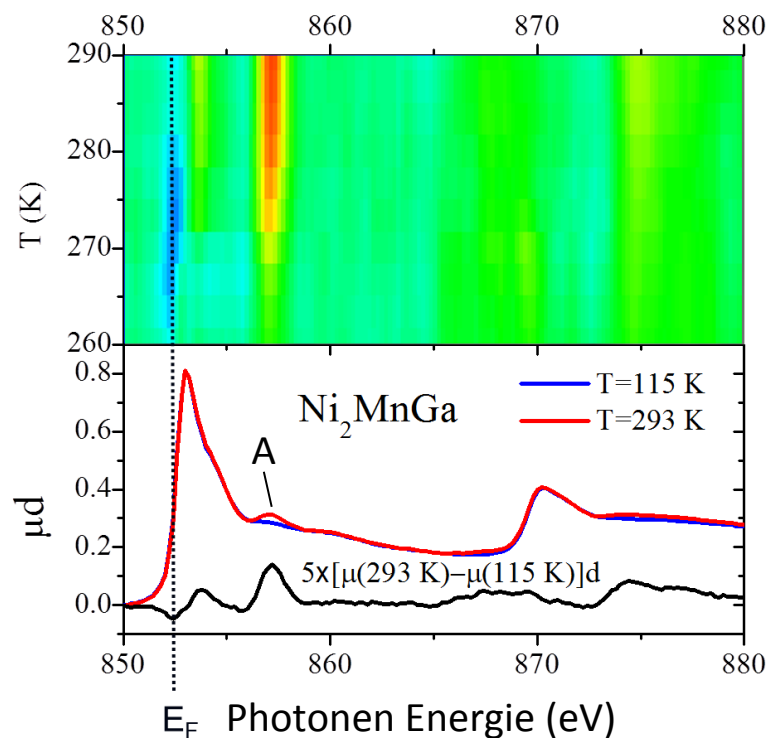


Abb. 6.5 Differenz des Ni XAS Spektrums, gemessen bei der dargestellten Temperatur und einem Spektrum bei tiefen Temperatur (115 K), angezeigt durch einen Farbcode (blau bedeutet negative Werte, gelb positive Werte). Im unteren Bildabschnitt sind die Ni-XAS-Spektren bei 115 K (blaue Linie) und 293 K (rote Linie) dargestellt, ebenso wie deren Differenz multipliziert mit dem Faktor 5 (schwarze Linie). Die gepunktete Linie  $E_F$  kennzeichnet die Fermienergie.

Um die Änderung der Ni-Spektren im Detail zu untersuchen, wurde an einem  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  Film auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $11\bar{2}0$ ), der einen Phasenübergang bei 275 K zeigte, eine Temperaturserie aufgenommen. Hierfür wurden TM-Spektren im Abstand von 3 K gemessen. In Abbildung 6.5 sind die Differenzen (Spektrum bei jeweiliger Temperatur minus Referenzspektrum bei 115 K) farbcodiert (blau steht für negative Werte, gelb für positive Werte) gezeigt. Die Fermikante ist in der Nähe des Anfangsanstiegs des  $L_3$ -Peaks. Anhand der Differenzen der Hoch- und Tieftemperaturspektren erkennt man ein Minimum in der Nähe der Fermikante und ein zusätzliches Maximum oberhalb des  $L_3$ -Peaks zu dem schon bekannten Peak A. Das Anfangsminimum der Differenzen zeigt eine Reduktion der lokalen Zustandsdichte an der Fermikante an, sobald das System in die Hochtemperatur-Austenit-Phase eintritt. Dies ist im Einklang mit theoretischen Vorhersagen [Enko2002]. Peak A erscheint in der Nähe von  $T_{\text{MST}} = 275$  K. In derselben Temperaturregion zeigt das Minimum an  $E_F$  eine leichte Verschiebung von 250 meV hin zu höheren Energien. Diese Verschiebung des Minimums zeigt eine Verschiebung von elektronischen Zuständen über die Fermikante an. Dies könnte der Ursprung des martensitischen Phasenübergangs sein.

## 6.4 Magnetische Momente im Volumen

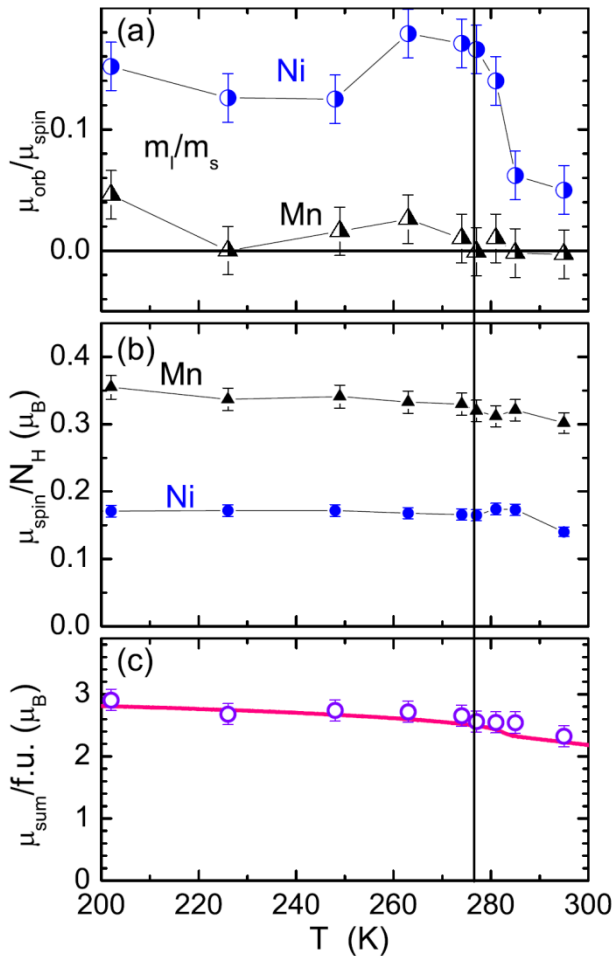


Abb. 6.6a) Verhältnis von Bahn- zu Spinmoment für Mn (schwarze Dreiecke) und Ni (blaue Kreise). b) Effektives Spinmoment pro  $d$ -Loch  $N_h$  im Fall von Mn (schwarze Dreiecke) und Ni (blaue Kreise), nicht mit eingeschlossen ist der Korrekturfaktor  $c_{jj}$  der  $jj$ -Mischung für Mn. c) Gesamtmoment pro Formeleinheit aus Spin- und Bahnmoment für Ni und Mn. Errechnet unter folgenden Annahmen:  $N_h(Ni) = 1,3$ ,  $N_h(Mn) = 4,3$  und  $c_{jj} = 1,5$ . Die Fehlerbalken beziehen sich nur auf statistische Fehler und berücksichtigen keine systematischen Fehler von  $N_h$ ,  $c_{jj}$  oder der endlichen Polarisation. Die rote Linie gibt die Sättigungsmagnetisierung der durch Magnetometrie bestimmten Daten an. Die senkrechte Linie veranschaulicht  $T_{MST}$ .

Abb. 6.6 zeigt magnetische Momente, die unter Anwendung der Summenregeln aus den in Abschnitt 6.3 beschriebenen TM-Messungen bei verschiedenen Temperaturen erhalten wurden, des Weiteren sind in Abb. 6.6c Daten gezeigt, die mit einem SQUID Magnetometer gemessen wurden. Das Mn Bahnmoment liegt nahezu bei Null (Abb. 6.6a). Daher wird die magnetische Anisotropie ausschließlich von Ni verursacht. Das Bahn- zu Spinverhältnis für Ni beträgt in der Martensitphase  $\mu_{orb}/\mu_{spin} = 0,15$  und verringert sich zu  $\mu_{orb}/\mu_{spin} = 0,05$  in der Austenitphase, während des Phasenübergangs durchläuft es ein Maximum von 0,18. Ein erhöhtes Ni Bahnmoment ist ein Anzeichen einer niedrigeren lokalen Symmetrie des betreffenden Kristallfelds. Dies ist im Einklang damit, dass die niedrigsten Werte in der Austenitphase mit kubischer Symmetrie gemessen wurden. Die niedrigste Symmetrie findet man während des Phasenübergangs, bei dem die Ni Atome ihre Position verändern. Aus dem erhöhten Bahnmoment in der Martensit-Phase folgt eine erhöhte lokale magnetische Anisotropie. Diese große magnetische Anisotropie ist grundlegend für das Auftreten des magnetischen Formgedächtniseffekts.

Das Ni Spinmoment pro  $d$ -Loch bleibt fast konstant von 200 K bis 280 K bei  $\mu_{spin}/N_h = 0,17 \mu_B$ . Für Mn beobachtet man eine Abnahme des Spinmoments von  $\mu_{spin}/N_h = 0,355 \mu_B$  bei tiefen Temperaturen zu  $\mu_{spin}/N_h = 0,302 \mu_B$  bei 295 K (Abb. 6.6b). Eine stärkere Temperaturabhängigkeit von  $m_{Mn}$  wurde ebenfalls durch Röntgenbeugung

beobachtet [Hord1997]. Man kann annehmen, dass die stärkere Temperaturabhängigkeit von  $m_{Mn}$  durch thermischen Fluktuationen hervorgerufen wird, die von Grundzustandsrechnungen nicht explizit berücksichtigt werden. Berücksichtigt man die unterschiedlichen Werte für  $N_h$  ( $N_h(Ni) = 1,3$ ,  $N_h(Mn) = 4,3$ ) und den Korrekturfaktor für die jj-Mischung von 1,5 im Falle von Mn, beträgt das Verhältnis zwischen Mn und Ni Momenten ungefähr 10. Dies ist in Übereinstimmung mit ab-initio Rechnungen [Barm2005, Ayue2002]. Allerdings können die hier vorliegenden Messungen nicht die vorhergesagte Abnahme des Ni Moments bei  $T_{MST}$  bestätigen. Die Sättigungsmagnetisierung (Abb. 6.6c) zeigt allerdings eine Abnahme bei  $T_{MST}$  in Übereinstimmung mit Messungen an Volumenproben [Pons2005] und theoretischen Vorhersagen [Ayue2002]. Die zu  $T = 0$  K extrapolierte Sättigungsmagnetisierung der XMCD Messungen beträgt  $3\mu_B/F.E.$  in Übereinstimmung mit Magnetometrie Messungen.

Obwohl die Lumineszenzlichtausbeute bei MgO Substraten viel geringer ist, zeigte die Auswertung der Daten von  $Ni_2MnGa(100)/MgO(100)$  Filmen qualitativ volle Übereinstimmung mit den Resultaten von  $Ni_2MnGa$  Filmen auf  $Al_2O_3(11\bar{2}0)$ .

## 6.5 Vergleich von Volumen- und Oberflächenmagnetisierung

Wie bereits erwähnt, beziehen sich alle in diesem Kapitel bisher gezeigten Ergebnisse auf volumensensitive TM-Messungen. Durch die oberflächensensitiveren TEY-Messungen konnten diese Ergebnisse nicht vollständig reproduziert werden. Um diese Abweichungen genauer zu beleuchten, wurde ein 100 nm dicker  $Ni_2MnGa/Al_2O_3(11\bar{2}0)$  Film nochmals temperaturabhängig untersucht. Es wurden zeitgleich TEY- und TM-Spektren aufgenommen. Der Film war unter den in 6.2 genannten Bedingungen präpariert worden. Eine 4 nm dicke Al Abdeckung war in situ aufgebracht worden, nachdem der Film auf 373 K abgekühlt war. Diese Abdecktemperatur wurde gewählt, um Interdiffusion zu vermeiden (siehe Kapitel 3). In Abbildung 6.7 sind TEY- und TM-Spektren für Ni (Abb. 6.7a) und Mn (Abb.6.7b), bei einer Temperatur unterhalb und einer Temperatur oberhalb des Phasenübergangs dargestellt. Die TEY XAS-Spektren sind auf Selbstabsorption korrigiert [Naka1999]. Die Ni TEY-Spektren sind an der Hinterkante auf die Ni-TM Spektren normiert. Um einen direkten Vergleich möglich zu machen, sind die Mn TEY-Spektren mit demselben Faktor multipliziert wie die Ni TEY-Spektren. Außerdem sind die aus den XAS-Spektren erhaltenen XMCD-Signale dargestellt.

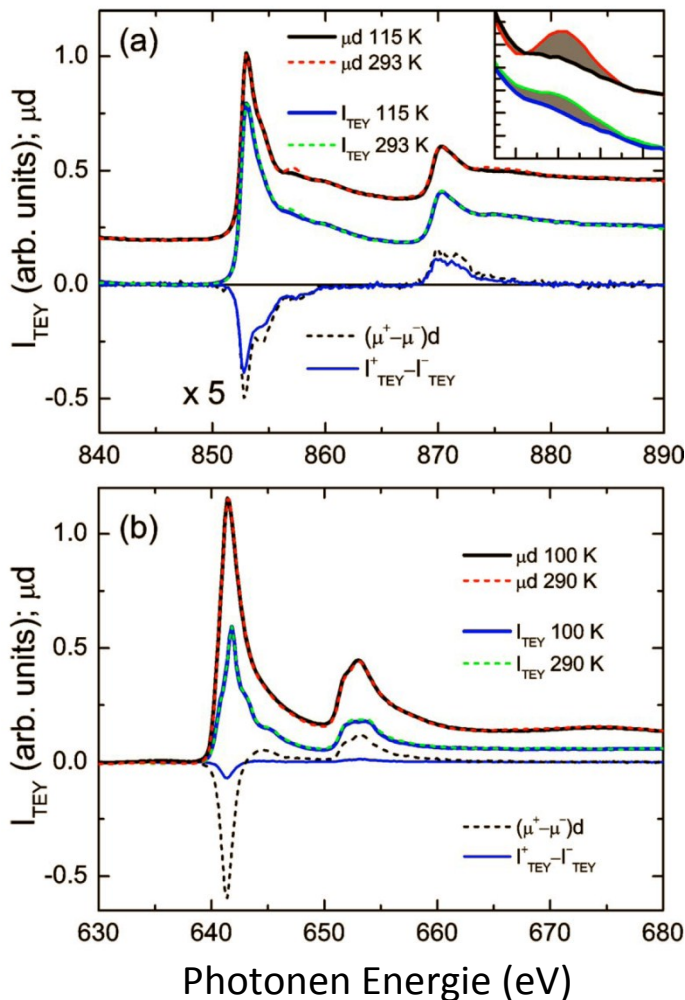


Abb. 6.7a) Vergleich von Ni XAS TEY-Spektren ( $I_{\text{TEY}}$ ) und TM-Spektren ( $\mu\text{d}$ ) bei 115 K und 293 K. Die TEY-Spektren sind auf das TM-Signal bei 890 eV normiert. Ebenfalls dargestellt sind die dazugehörigen XMCD Messungen. Das kleine Bild zeigt die vergrößerte Ansicht von Peak A. b) Entsprechende Spektren für Mn. Aus Gründen der Vergleichbarkeit, sind die Mn TEY-XAS-Spektren mit demselben Faktor, wie die Ni TEY-Spektren in a) multipliziert.

Man erkennt das Herauswachsen des 3,8 eV über der  $L_3$ -Kante gelegenen Peaks A, beim Übergang in die Austenit-Phase. Allerdings zeigt Peak A im Falle des oberflächensensitiven TEY-Spektrum eine kleinere und breitere Form (Abb. 6.7a). Auch zeigt das aus den Ni TEY-Spektren erhaltene XMCD-Signal eine weniger ausgeprägte Peak Struktur und ist kleiner im Vergleich zu den TM-Daten.

Die Mn-Spektren (Abb. 6.7b) zeigen keinen ausgeprägten Unterschied zwischen Hoch- und Tieftemperaturphase. Jedoch zeigen die Mn TEY-Spektren zwei zusätzliche Schultern oberhalb der  $L_3$ -Kante. Dies ist ein Hinweis auf das Vorhandensein von Mn-Oxid an der Oberfläche. Die Oxidation kann auf die relativ lange Zeit von zwei Stunden zurückgeführt werden, die die Probe brauchte, um die Temperatur von 370 K zu erreichen, bei der die Abdeckung mit Al durchgeführt wurde. Ein Vergleich mit Spektren von vollständig oxidiertem Mn führt zu der Abschätzung, dass 10% der Mn Atome an der Oberfläche oxidiert sind. Dadurch kann aber nicht die Reduktion des dazugehörigen XMCD-Signal vollständig erklärt werden.

Die Höhe der Stufenfunktion an der Hinterkante (bei 680 eV) der Mn TM-Spektren ist halb so groß, wie im Falle der Ni TM-Spektren, wie es aufgrund der Zusammensetzung zu erwarten ist. Das Verhältnis der Stufenfunktion von Mn und Ni im Falle der TEY-Spektren weicht stark vom dem Verhältnis der TM-Spektren ab. Auch bei Annahme eines systematischen Fehlers von 20% bei der Normierung, aufgrund des Abzuges eines linearen Untergrunds von den

TEY-Spektren, kann diese Diskrepanz nicht erklärt werden. Die beobachtete Verminderung der Mn TEY-Spektren weist auf eine Reduktion der Mn Konzentration an der Oberfläche hin.

In Abbildung 6.8 ist das Ergebnis der Summenregelauswertung für das Spinnmoment (Abb. 6.8a) und das Verhältnis von Bahn- zu Spinnmoment (Abb. 6.8b) dargestellt, außerdem ist die Fläche des Peaks A gegen die Temperatur aufgetragen (6.8c).

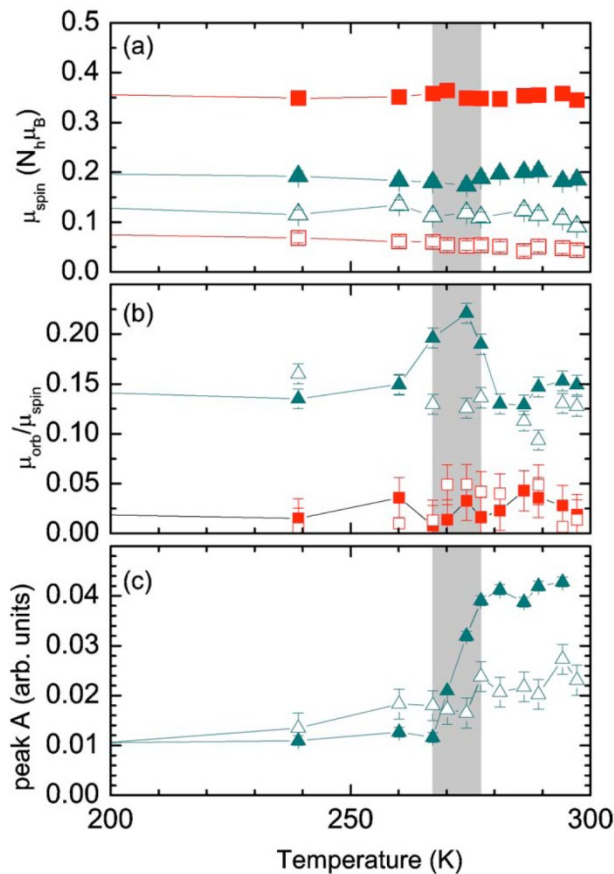


Abb. 6.8a) Effektives Spinnmoment pro  $d$ -Loch  $N_h$  im Fall von Mn (rote Quadrate) und Ni (grüne Dreiecke), nicht mit eingeschlossen ist der Korrekturfaktor der  $jj$ -Mischung für Mn. Offene Symbole stehen für TEY-Daten, geschlossene für TM. b) Verhältnis von Bahn- zu Spinnmoment für Mn (rote Quadrate) und Ni (grüne Dreiecke). c) Fläche von Peak A, nach Abzug eines linearen Untergrunds gegen Temperatur. Der schattierte Bereich zeigt die Temperaturspanne an, innerhalb der der Phasenübergang stattfindet.

Die TM-Daten zeigen ein rasches Anwachsen von Peak A bei  $T_{MST}$ . Die Peakfläche steht in Beziehung zu der tetragonalen Symmetrie der nächsten Ga Nachbaratome, deren  $2p$  Zustände mit den Ni  $3d$  Zuständen hybridisieren und entartete unbesetzte Zustände mit einer hohen Zustandsdichte erzeugen [Ayue2002]. In der Martensitphase hebt die tetragonale Verzerrung die Entartung auf und verursacht eine nahezu komplette Unterdrückung von Peak A. Im Gegensatz dazu zeigt die Peakfläche, die aus den TEY-Daten erhalten wurde, ein fast lineares Anwachsen von 100 K zu 300 K ohne Anzeichen eines stufenartigen Anwachsens bei  $T_{MST}$ . Daher kann man annehmen, dass der martensitische Phasenübergang in der Nähe der Oberfläche unterdrückt ist.

Während das Mn Spinnmoment nahezu konstant ist, zeigt das Ni Spinnmoment eine leicht höhere Temperaturabhängigkeit unterhalb und oberhalb von  $T_{MST}$  mit einem stufenartigen Anstieg bei  $T_{MST}$  (Abb 6.8a). Im Gegensatz dazu sagen Grundzustandsrechnungen [Barm2005] eine Abnahme des Ni Moments in der Austenitphase voraus. Die Spinnmomente an der Oberfläche, die aus den TEY-Daten erhalten wurden, sind beträchtlich kleiner. Die Reduktion ist ausgeprägter für Mn im Vergleich zu Ni. Auch zeigen die Momente an der Oberfläche eine leichte Abnahme hin zu höheren Temperaturen.

Das Ni Bahnmoment, das aus den TM-Daten erhalten wurde, zeigt ein peakförmiges Anwachsen von mehr als 20% des Spinmoments am Phasenübergang (Abb. 6.8b). Dies ist bei den entsprechenden TEY-Daten nicht zu beobachten. Das peakförmige Anwachsen des Bahnmoments könnte durch eine große Zahl von Phasengrenzen zwischen martensitischen und austenitischen Gebieten, die während des Phasenübergangs existieren erklärt werden. Die niedrigere Symmetrie der Gitterplätze an diesen Grenzen führt zu einem Anwachsen des Bahnmoments.

Die reduzierte Mn Konzentration in der Nähe der Filmoberfläche kann entweder selektivem Abdampfen von Mn nach dem Sputterprozeß oder Diffusion von Mn von der Oberfläche in den Film zugeschrieben werden. Es ist gut bekannt, dass Mn eine hohe Diffusionsrate im Vergleich zu anderen Elementen besitzt. Jedoch erfordert eine Abweichung von einer konstanten Konzentration durch den ganzen Film verschiedene chemische Potentiale an der Oberfläche und im Volumen, wofür keine offensichtlichen Gründe bestehen. Der Dampfdruck von Mn ist der höchste von allen Bestandteilen und beträgt  $1,3 \times 10^{-6}$  Pa bei 773 K. Dies entspricht ungefähr einer Abdampfungsrate von  $2 \times 10^{12}$  Mn Atome/ (cm<sup>2</sup> s). Während des Sputterns ist der Effekt des Abdampfens vernachlässigbar, da die Depositionsrate von 2 nm/s  $\approx$  4 Einheitszellen/s mindestens eine Ankunftsrate von  $5 \times 10^{15}$  Mn Atome/(cm<sup>2</sup> s) zur Verfügung stellt. Auf der anderen Seite entspricht die beobachtete Mn Reduktion an der Oberfläche einem Verlust von  $1,5 \times 10^{15}$  Mn Atome/cm<sup>2</sup>. Daher kann die niedrige Kühlungsrate der Probe die Reduktion der Mn Konzentration an der Grenzfläche erklären.

Daraus folgt, dass die verminderte Mn Konzentration den martensitischen Phasenübergang an der Oberfläche unterdrückt. Die verbleibende Temperaturabhängigkeit von Peak A der TEY XAS-Spektren kann auf eine strukturelle Änderung, die von einer morphologischen Änderung der Oberfläche bei  $T_{MST}$  verursacht wird, und auf eine inhomogene Zusammensetzung in der Nähe der Oberfläche zurückgeführt werden. Eine Verminderung der Magnetisierung, bei Abnahme der Mn Konzentration wurde auch bei Volumenproben beobachtet [Khov2004, Enko2003, Albe2002] und auf die verringerte Anzahl von Mn Atomen zurückgeführt. Bei den hier vorliegenden Daten weist das sehr kleine Mn Moment zusätzlich noch auf eine gestörte lokale Ordnung und auf eine antiferromagnetische Ausrichtung der verbleibenden Mn Momente hin [Enko2003]. Die stärkere Temperaturabhängigkeit des Oberflächenmoments ist in guter Übereinstimmung mit der reduzierten Curie-Temperatur, wie sie bei Volumenproben mit verminderter Mn Konzentration beobachtet wurde [Ente2006]. Die stärkere Abnahme des Mn Oberflächenmoments im Vergleich zum Ni Oberflächenmoment (Abb. 6.8a) ist überraschend, da man hätte erwarten können, dass bei reduzierter Mn Konzentration weniger Mn Atome auf „falschen“ Gitterplätzen sitzen und somit auch weniger Mn Atome antiferromagnetisch koppeln sollten.

# 7. Kapitel

## Spinaufgelöste unbesetzte Zustandsdichte von epitaktischen Heusler-Filmen

### 7.1 Motivation

Es ist bekannt, dass z.B. Oxidation zu einer Änderung der XAS-Spektren durch sogenannte Multipleteffekte führen kann [DeGr1990]. In den vorangegangenen Kapiteln konnte gezeigt werden, dass auch aus Änderungen der Bandstruktur, Modifikationen der XAS-Spektren folgen können (Heusler Bump, Ausbildung eines extra Peaks im Ni XAS-Spektrum beim martensitischen Phasenübergang). Nun stellt sich die Frage, ob man auch Aussagen über die unbesetzte Zustandsdichte treffen kann. Von besonderem Interesse für die Co basierten Heusler-Verbindungen  $\text{Co}_2\text{YZ}$  (Übergangsmetall Y und Hauptgruppenelement Z) sind Erkenntnisse über die Bandlücke im Minoritäts-Spinkanal. Im Prinzip geben die L-Kanten Spektren für links und rechts zirkular polarisiertes Röntgenlicht die spinaufgelöste, partielle Zustandsdichte (PDOS) an dem Atom des 3d Übergangsmetall wieder [Anto2008, Eber1996]. Dies ist aber nur richtig für das sogenannte „Ein Teilchen“ Bild der Röntgenabsorption. Hierbei geht man davon aus, dass ein Elektron von einem Rumpfniveau in einen unbesetzten Zustand oberhalb der Fermienergie angeregt wird. Der Wirkungsquerschnitt  $\sigma(E_x)$  wird bestimmt durch die Zustandsdichte und die Dipol-Auswahlregeln [DeGr1990]:

$$\sigma(E_x) \sim \sum_f |\langle \phi_i | X | \phi_f \rangle|^2 \delta(E_i + E_x - E_f), \quad (\text{Gl. 5.1})$$

$E_x$  steht für die Photonenenergie,  $E_i$  für die Energie des Anfangszustands und  $E_f$  für die Energie des Endzustands. X repräsentiert die Störung, die auf das System wirkt, die in diesem Falle die Absorption eines Photons ist. Für die Photonabsorption wird die Dipol-Näherung benutzt.  $\phi_i$  und  $\phi_f$  sind die Anfangs- beziehungsweise Endzustandswellenfunktionen. Beim „Ein Teilchen“ Modell nimmt man an, dass  $\phi_i$  ein Rumpfniveau ist und  $\phi_f$  ein unbesetzter Zustand. Die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den beiden Zuständen wird durch die Dipol-Auswahlregeln bestimmt. Bei 2p Röntgenabsorption sind  $2p \rightarrow 3d$  und  $2p \rightarrow 4s$  dipol-erlaubte Übergänge. Allerdings dominieren 3d Übergänge in Vergleich zu 4s. Deshalb werden die 4s Übergänge vernachlässigt, was zu folgendem Ausdruck führt:

$$\sigma_{2p}(E_x) \sim |\langle \phi(2p) | X | \phi(3d) \rangle|^2 P_{3d}(E_x - E_{2p}), \quad (\text{Gl. 5.2})$$

wobei  $P_{3d}(E)$  die unbesetzte 3d – projizierte Zustandsdichte ist. Dieses Modell vernachlässigt Elektronenkorrelationen und Wechselwirkungen zwischen dem 2p-Loch mit den 3d-Zuständen. Diese Näherung ist, bei elektronischen Zuständen, die nicht stark an einem Atom lokalisiert sind erlaubt. In diesem Fall können schwach lokalisierte Zustände quasi umherwandern und die Multipletaufspaltung unterdrücken. Das trifft auf intermetallische Legierungen und Verbindungen [DeGr1990] zu.

Bei stark lokalisierten Zuständen, wie man sie z.B. bei Oxiden findet, verliert das „Ein Teilchen“ Bild seine Gültigkeit. Hier treten die sogenannten Multipleteffekte in den Vordergrund. Hierbei wird das XAS-Spektrum bestimmt durch sowohl 3d-3d, als auch 2p-3d Zwei-Teilchen Wechselwirkungen [DeGr1990]. Durch diese Zwei-Teilchen Wechselwirkungen wird der Grundzustand des Ions bestimmt und die XAS Endzustände werden in eine große Anzahl von möglichen Konfigurationen aufgespalten. Bei Vernachlässigung aller Festkörpereffekte, ergibt sich für den 2p XAS Wirkungsquerschnitts eines  $3d^N$  Übergangsmetallions:

$$\sigma_{2p}(E_x) \sim \sum_j |\langle \phi_G(3d^N)_{O(3)} | X | \phi_{fj}(2p^5 3d^{N+1})_{O(3)} \rangle|^2 \delta(E_G + E_x - E_f), \quad (\text{Gl. 5.3})$$

wobei  $\phi_G(3d^N)_{O(3)}$  der Grundzustand des  $3d^N$  Multiplets in sphärischer  $[O(3)]$  Symmetrie ist.  $\phi_{fj}(2p^5 3d^{N+1})_{O(3)}$  ist der  $j$ -te Zustand in dem atomaren Endzustands Multiplet-Spektrum. Wenn noch Festkörpereffekte betrachtet werden sollen, muss ein Kristallfeldterm zu der Hamiltonfunktion hinzugefügt werden [DeGr1990].

## 7.2 Beschreibung der verwendeten Proben

Epitaktische  $\text{Co}_2\text{FeAl}$ ,  $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Al}_{0,3}\text{Si}_{0,7})$  und  $\text{Co}_2(\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4})\text{Al}$  Filme wurden unter Einsatz einer  $\text{MgO}$  Puffer-Schicht auf  $\text{MgO}(100)$  mittels RF-Sputterns aufgebracht [Herb2009]. Gepulste Laserablation wurde benutzt, um epitaktische  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ ,  $\text{Co}_2(\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{Si}$  und  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  Filme auf  $\text{Cr}/\text{MgO}(100)$  zu präparieren [Schn2009]. Die Dicke der Filme beträgt 60-100 nm. Die Proben sind mit 4 nm Al abgedeckt, um sie vor Oxidation zu schützen. Die Filme wurden mittels Röntgenbeugung (XRD), Reflexion hochenergetischer Elektronen (RHEED), Rastertunnel Mikroskopie (STM) und Vibrationsmagnetometrie (VSM) charakterisiert. Filme mit  $Z=\text{Si}$  zeigen eine teilweise  $L2_1$  Ordnung, während Filme mit  $Z=\text{Al}$   $B2$  Ordnung aufweisen. Die  $B2$  Ordnung bedeutet, dass Y- und Z-Atome zufällig untereinander ihre Positionen tauschen. Details über die Filmeigenschaften sind in den Referenzen [Herb2009] und [Schn2009] zu finden.

## 7.3 Bestimmung der spinaufgelösten partiellen unbesetzten Zustandsdichte

Damit man von den XAS und XMCD Spektren auf die PDOS schließen kann, müssen folgende Bedingungen erfüllt sein.

1. Wie bereits erwähnt, müssen Multipleteffekte vernachlässigt werden können, da sie die Bandstruktur überdecken und man nicht zwischen Multipleteffekten und echter Bandstruktur unterscheiden kann. Telling et al. [Tell2008] haben zwar gezeigt, dass auch bei Heusler-Verbindungen, durch die Existenz von lokalen Momenten an der Y Position, Multipleteffekte in den XAS-Spektren auftreten können. Allerdings weisen die Messungen, die in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt wurden, klare Strukturen in den XAS-Spektren auf, die mit der PDOS verbunden sind. So findet man an der Co-Kante bei gut geordneten Heusler-Verbindungen einen zusätzlichen Peak (Heuslerbump). Ebenso erscheint an der Ni-Kante beim martensitischen Phasenübergang ein extra Peak.

2. Die Übergangsmatrixelemente müssen bei jedem Energieintervall gemittelt werden können. Das bedeutet, dass 3d-Zustände mit unterschiedlichen magnetischen Quantenzahlen unabhängig von der Energie gleichberechtigt zu der Spektraldichte beitragen. Wäre dies nicht der Fall, würde nicht die wahre PDOS abgebildet werden. Statt dessen würde man durch eine Übergewichtung bzw. Unterbewertung einzelner Übergänge ein verzerrtes Abbild erhalten.

3. Das Bahnmoment muss im Vergleich zum Spinnmoment vernachlässigbar sein. Da bei den vorliegenden Proben das Bahnmoment nur 6% des Spinnmoments beträgt, ist das eine erlaubte Annahme.

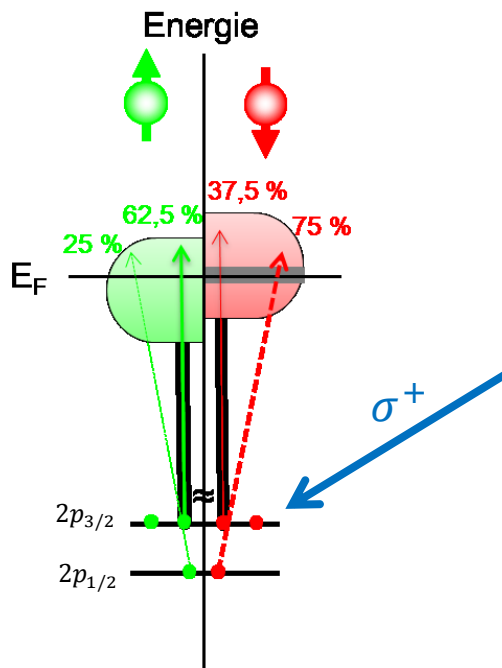


Abb. 5.1 Symbolische Darstellung der Übergangswahrscheinlichkeiten für Majoritäts- (grün) bzw. Minoritätselektronen (rot) bei Anregung mit rechtszirkular polarisiertem Röntgenlicht (blauer Pfeil). Die Bandlücke im Minoritätsspin kanal ist durch eine graue Fläche angedeutet.

Sind diese Voraussetzungen erfüllt, kann man sich die Röntgenabsorption von zirkular polarisiertem Licht in einem zwei Stufen Modell unter Berücksichtigung der Dipol Matrixelemente vorstellen. Im ersten Schritt wird ein Elektron von einem Spin-Bahn aufgespaltenem  $2p_{3/2}$  oder  $2p_{1/2}$  Niveau ( $L_{3,2}$ -Kante) angeregt und hat den Drehimpuls des Photons teilweise zu seinem Spin aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung aufgenommen [Stöh1999]. Da die  $L_3$ - und  $L_2$ -Kante entgegengesetzte Spin-Bahn-Kopplungen besitzen, unterscheidet sich die Spinpolarisation an beiden Kanten im Vorzeichen. Im zweiten Schritt dienen die unbesetzten Valenzbandzustände als Detektor für die Spin- und Bahn polarisation. Allerdings kann man die Bahn polarisation aufgrund der sehr kleinen Bahnmomente vernachlässigen.

In Abbildung 5.1 sind die Übergangswahrscheinlichkeiten für Majoritäts- bzw. Minoritätselektronen dargestellt. Für 2p nach 3d Übergängen an der  $L_3$ -Kante sind angeregte Elektronen zu 25% spinpolarisiert. An der  $L_2$ -Kante erhält man eine Spinpolarisation von -50% [Stöh1995].

Übergänge von 2p nach 4s sind weitgehend unterdrückt infolge des kleinen Übergangsmatrixelements. Auch werden Effekte von anisotropen Ladungs- und Spindichten aufgrund der hohen Kristallsymmetrie vernachlässigt. Da das radiale Matrixelement nur eine kleine Energieabhängigkeit zeigt, kann man die Absorptionsspektren als ein direktes Abbild der spinaufgelösten PDOS oberhalb der Fermienergie interpretieren [Kune2003].

Damit lässt sich die spinaufgelösten, unbesetzte PDOS  $D^{\uparrow(\downarrow)}(1 - f_F)$  (Fermi Funktion  $f_F$ ) aus den XAS-Spektren  $\mu^+$  und  $\mu^-$  bestimmen:

$$D^{\uparrow(\downarrow)}(1 - f_F) \propto \mu_{iso} - +(-) \frac{1}{P_j} \frac{\mu^+ - \mu^-}{2}. \quad (\text{Gl. 5.4})$$

Hierbei gibt  $\mu_{iso}$  den isotropen Absorptionskoeffizienten  $(\mu^+ + \mu^-)/2$  an,  $s$  ist die Stufenfunktion und  $P_j$  ist die Spinpolarisation der angeregten Photoelektronen, in diesem Fall  $P_{L3} = 0,25$  und  $P_{L2} = -0,5$ . In Abbildung 5.2 sind die Absorptionskoeffizienten am Beispiel von  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  dargestellt. Zur Auswertung wurden ausschließlich die TEY-Daten herangezogen.

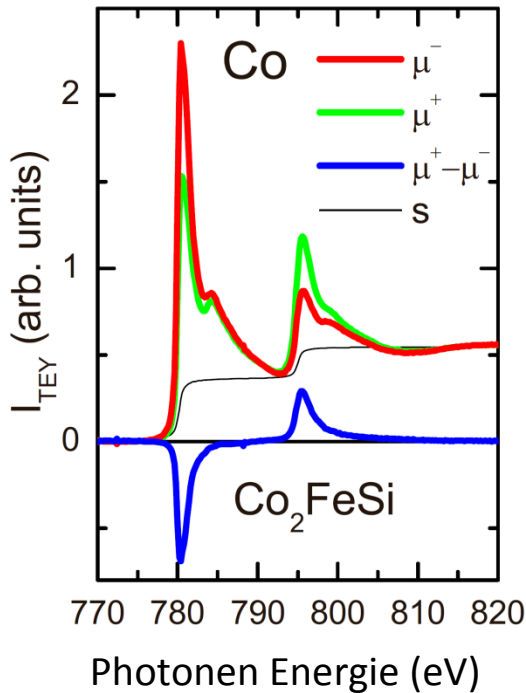


Abb. 5.2 XAS/XMCD Spektren, gemessen an der  $\text{Co } L_{3,2}$ -Kante von  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ .

Allerdings muss noch berücksichtigt werden, dass die Co Zustände in den Heusler-Verbindungen Zustände zwischen stark und sehr schwach lokalisierten Zuständen annehmen. Daher muss man Wechselwirkungen mit dem Rumpfloch zumindest in der niedrigsten Ordnung berücksichtigen. Dies bedeutet, dass das Rumpfloch im Endzustand das angeregte Elektron anzieht, was dazu führt, dass die Energie, die zur Anregung benötigt wird, im Vergleich zu dem entsprechenden Grundzustandswert vermindert ist. Prinzipiell geschieht diese Änderung des Energiemaßstabs bei allen Röntgenabsorptions-Spektren. Sie wird für gewöhnlich vernachlässigt, da die Energie der Absorptionsenergie für alle Zustände um einen konstanten Wert verschoben wird. Bei Heusler-Verbindungen jedoch werden die elektronischen Zustände in der Nähe der Fermikante von zwei unterschiedlichen Typen elektronischer Zustände dominiert. Da sind einerseits stark lokalisierte  $3d - e_g$  Zustände, andererseits schwach lokalisierte  $3d - t_{2g}$  Zustände. Im Fall von  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  dominiert das schwach lokalisierte Band die unbesetzten Majoritätszustände in der Nähe von  $E_F$  [Fels2007], während die Minoritätszustände in der Nähe von  $E_F$  durch lokalisierte Zustände dominiert werden. Dies ist für die meisten Co-basierten Heusler-Verbindungen der Fall. Das Rumpfloch im Endzustand zieht das Elektron in dem lokalisierten  $3d$  Zustand in einem größeren Ausmaß an. Dies führt zu einer Verminderung der für einen Übergang benötigten Photonenenergie. Bei einem schwach lokalisiertem Zustand ist die Energieverminderung kleiner, da die Elektronen von Nachbaratomen das Rumpfloch bis zu einem gewissen Ausmaß abschirmen

[Weij1990, Ban1982]. Im Falle von freien Elektronenzuständen würde dieser Endzustandseffekt komplett verschwinden und die Anregungsenergie würde den Wert annehmen, der aus dem „Ein Teilchen“ Bild folgt. Die unterschiedliche Rumpfniveauabschirmung erzeugt stattdessen eine Energieverschiebung  $\Delta E_c$  zwischen schwach und stark lokalisierten Zuständen [Weij1990, Bian1982]. Dieser Sachverhalt ist nochmals in Abbildung 5.3 veranschaulicht.

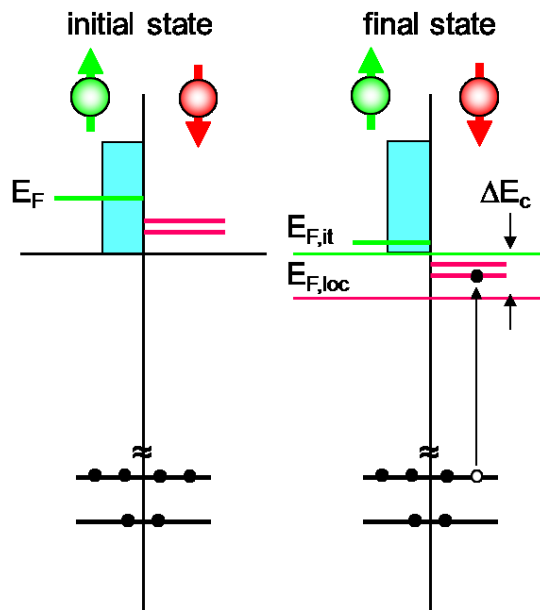


Abb. 5.3 Schematische Beschreibung des Absorptionsprozesses. Die unterschiedlichen Referenzenergien für stark bzw. schwach lokalisierte  $3d$  Endzustandskonfigurationen sind hervorgehoben, hierbei bezieht sich  $E_{F,it}$  auf schwach lokalisierte Zustände, während  $E_{F,loc}$  sich auf stark lokalisierte Zustände bezieht.

## 7.4 Ergebnisse

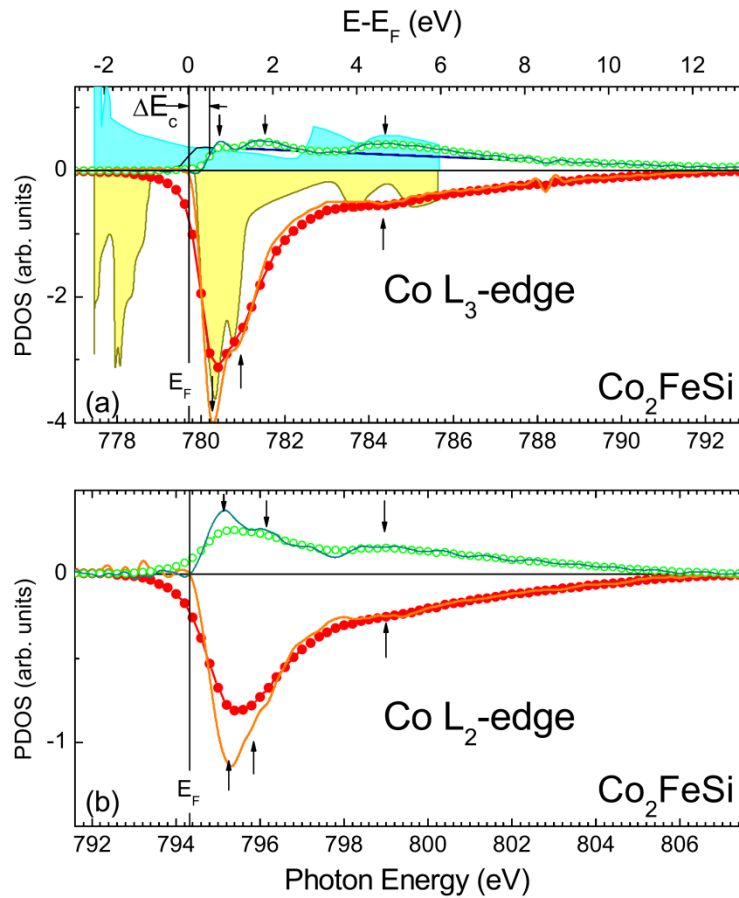


Abb. 5.4 a) Spinaufgelöste PDOS, die aus XAS/XMCD Daten an der  $L_3$ -Kante errechnet wurde. Die Majoritäts-PDOS (grüne Kreise) und Minoritäts-PDOS (rote Kugeln) sind auf der positiven bzw. negativen y-Achse dargestellt. Die durchgezogenen Linien stellen die entfalteten Daten da, die mit Hilfe einer Lorentzfunktion (0,4 eV Breite) erhalten wurden. Theoretische Daten aus Referenz [Kand2006] sind als schattierte Gebiete dargestellt. Dünne schwarze und graue (blaue) Linien deuten die Majoritäts-PDOS an, die von schwach lokalisierten Bändern mit und ohne Berücksichtigung des Rumpflocheffektes stammt, an. b) Spinaufgelöste PDOS, die aus Daten von der  $L_2$ -Kante erhalten wurde. Die Daten wurden mit Hilfe einer Lorentzfunktion von 0,8 eV Breite entfaltet. Besonders auffällige Merkmale der PDOS sind mit Pfeilen markiert.

In Abbildung 5.4 sind die mit Hilfe von Gl. 5.4 erhaltenen Daten dargestellt. Die Ergebnisse, die unabhängig voneinander an beiden L-Kanten berechnet wurden, sind in Abb. 5.4 im Vergleich mit theoretischen Vorhersagen dargestellt. Das von der  $L_2$ -Kante erhaltene  $D^{\uparrow(\downarrow)}$  zeigt eine Verbreiterung im Vergleich zu dem aus der  $L_3$ -Kante berechneten  $D^{\uparrow(\downarrow)}$ , dies wird durch den sogenannten Coster-Kronig-Zerfall verursacht [DeGr1990]. Abgesehen von dieser Verbreiterung weist die spinaufgelöste PDOS an beiden Kanten eine sehr große Ähnlichkeit auf. Daher kann man ausschließen, dass es sich bei den beobachteten Strukturen um Multipletteffekte handelt. Multipletteffekte führen in der Regel zu erheblichen Unterschieden bei den  $L_3$ - und  $L_2$ -Spektren.

Die Minoritätszustände spiegeln deutlich die ab-initio Rechnungen wieder. Dem großen Maximum bei  $E-E_F = 0,9$  eV folgt eine schwache Schulter bei  $E-E_F = 2,5$  eV, danach erscheint bei  $E-E_F = 5$  eV ein zweiter Peak. Dieser zweite Peak wird durch einen Co-Si Hybridisierungszustand verursacht und erscheint ebenso in der Majoritätszustandsdichte. Die Majoritätszustandsdichte setzt erst 0,5 eV oberhalb von  $E_F$  ein, statt direkt bei  $E_F$ . Dies ist eine Konsequenz der Tatsache, dass im Fall von  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  ein schwach lokalisiertes  $3d - t_2$  Band die unbesetzten Majoritätszustände in der Nähe von  $E_F$  dominiert [Fels2007]. Das Einsetzen der Majoritäts-PDOS zeigt die Fermikante an, da die Minoritäts-PDOS eine Bandlücke bei  $E_F$  aufweist. Um die Energieskala für die stark lokalisierten  $3d$  Zustände zu korrigieren, wurde  $\Delta E_c = 0,5$  eV aus einem Vergleich mit theoretischen Daten für  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  bestimmt. Im Folgenden wird derselbe Wert bei allen Proben angenommen. Man kann einen konstanten Wert für  $\Delta E_c$  bei Co-basierten Heusler-Verbindungen annehmen, da in diesem Fall der Grad der Lokalisierung der Co  $3d$  Bänder ähnlich ist, während lediglich ihre Bindungsenergie variiert. Allerdings verdient dieser Punkt aufgrund seiner Auswirkung für die Rückschlüsse von Halbmetallischen Eigenschaften sicherlich weitere Untersuchungen.

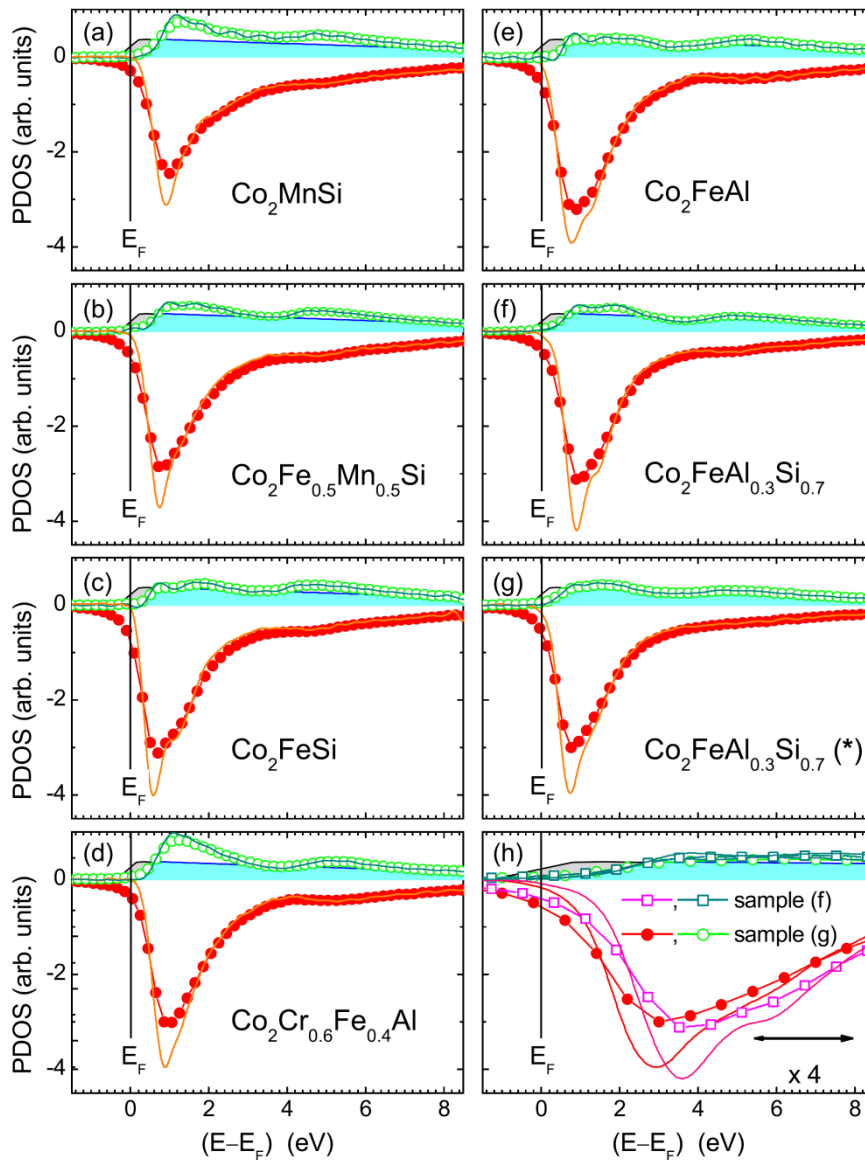


Abb. 5.5 Spinaufgelöste PDOS, errechnet aus XAS und XMCD Daten, die an der  $L_3$ -Kante gemessen wurden. Die jeweiligen Verbindungen sind in den Abbildungen aufgeführt. Die Darstellung ist analog zu Abb. 5.4 a. Schattierungen geben eine Näherung des schwach lokalisierten Bandes wieder. h) Vergrößerter Vergleich der in f) und g) gezeigten Daten.

Abbildung 5.5 zeigt die spinaufgelöste PDOS für verschiedene Heusler-Verbindungsreihen. Die Darstellung ist analog zu Abbildung 5.4 gewählt. Im Falle der  $\text{Co}_2(\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x})\text{Si}$  Filmserie zeigt die spinaufgelöste Co-PDOS (Abb. 5.4 a-c) ein Minoritätsmaximum bei  $E_{v,\text{max}}$ , das mit zunehmendem  $x$  in Richtung zu  $E_F$  verschoben ist (dies ist nochmals in Abb. 5.6 genauer ausgewertet). Ab-initio Rechnungen haben diesen Trend vorhergesagt, allerdings variieren absolute Werte aufgrund der Modellannahmen und der verwendeten Rechnungsschemata [Fech2007, Anto2008, Kand2006, Özdo2007, Balk2006, Chad2009]. LDA+U Rechnungen [Kand2006] passen jedoch besser zu den hier gezeigten Daten, obwohl der Wert von  $U$  im Falle von  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  überschätzt zu sein scheint. Die beste Übereinstimmung mit dem Experiment ist bei LDA+DMFT Rechnungen [Chad2009] zu finden. Die rasche Abnahme der Minoritäts PDOS in der Nähe von  $E_F$  bestätigt die vorhergesagten halbmetallischen Eigenschaften. Ein Minoritäts Co-Fe Hybridisierungszustand bildet sich mit zunehmendem Eisengehalt aus und führt zu einer weiteren Schulter bei  $E-E_F = 1$  eV. Die Majoritäts-PDOS nimmt wie erwartet mit zunehmendem Eisengehalt ab, was das ansteigende magnetische Moment am Co widerspiegelt. Die PDOS von  $\text{Co}_2(\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{Si}$  kann nicht durch eine gewichtete Mittelung der  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  und  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  PDOS nachgebildet werden. Dies schließt eine Phasenseparation aus und bestätigt die Idee, die Bandstruktur durch quaternäre Verbindungen maßzuschneidern.

$\text{Co}_2(\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4})\text{Al}$  zeigt die größte Trennung  $\Delta E_{\text{max}} = E_{v,\text{max}} - E_F$  und ein steiles Anwachsen der Co-PDOS in der Nähe von  $E_F$ . Im Gegensatz dazu ist  $\Delta E_{\text{max}}$  bei  $\text{Co}_2\text{FeAl}$  stark reduziert und nimmt in der Nähe von  $E_F$  weniger steil ab. Ab-initio Rechnungen weisen auch auf eine zunehmende Separation mit abnehmendem  $x$  bei  $\text{Co}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$  hin [Fech2005]. Dazu passt auch, dass große TMR Effekte und eine entsprechend hohe Spinpolarisation bei  $\text{Co}_2(\text{Cr}_{0,6}\text{Fe}_{0,4})\text{Al}$  gefunden werden [HeAr2009].

Die Co-PDOS von  $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Al}_{0,3}\text{Si}_{0,7})$  ist sehr ähnlich zu der von  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  mit einem erhöhten  $\Delta E_{\text{max}}$ . Dieser Trend wurde von LDA+U Rechnungen vorhergesagt [Fech2007]. Allerdings zeigten die gleichen Rechnungen einen noch höheren Wert bei  $\text{Co}_2\text{FeAl}$ , was nicht in Übereinstimmung mit den hier gezeigten Ergebnissen ist, aber mit B2 Unordnung bei dem Film erklärt werden kann.

Ebenso wurde ein zweiter  $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Al}_{0,3}\text{Si}_{0,7})$  Film untersucht (Abb. 5.5g), der mit niedrigerer Temperatur getempert wurde ( $450^\circ\text{C}$  anstatt  $550^\circ\text{C}$ ). Dieser Film wies eine B2 Struktur auf, anstatt der bei dem Film in Abb. 5.5f beobachteten  $L2_1$  Struktur. In diesem Fall ist  $\Delta E_{\text{max}}$  reduziert und der Minoritäts-PDOS Peak erscheint breiter im Vergleich zu dem  $L2_1$  geordneten Film.

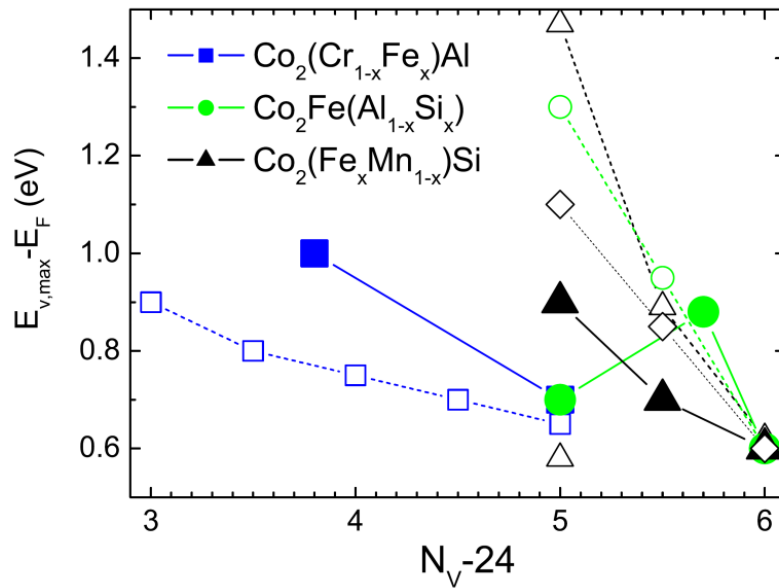


Abb. 5.6 Separation des Minoritäts-PDOS Maximums und der Fermienergie  $E_{v,max} - E_F$  für die jeweiligen Heusler-Verbindungen (geschlossene Symbole) im Vergleich mit Rechnungen (offene Symbole). Die theoretischen Daten wurden mit Hilfe von LDA [Fech2005] (Quadrate), [Özdo2007] (Dreiecke), LDA+U [Balk2006] (Dreiecke), [Fech2007] (Kreise) und LDA+DMFT [Chad2009] (Dreiecke) errechnet.  $N_v$  gibt die Anzahl der Valenzelektronen pro Formeleinheit an.

Abbildung 5.6 zeigt eine Auswertung der in Abbildung 5.5 dargestellten Daten. Es wurde der Abstand von dem Minoritätsmaximum  $E_{v,max}$  zur Fermikante gebildet und gegen die Anzahl der Valenzelektronen pro Formeleinheit aufgetragen. Dieser Abstand wurde auch bei theoretischen Daten gebildet und ist ebenfalls in der Abbildung dargestellt.



# 8. Kapitel

## Zusammenfassung

Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit wurde eine Apparatur entwickelt, mit deren Hilfe XAS- und XMCD-Messungen an dünnen Heusler-Filmen durchgeführt werden können. Der Vorteil des verwendeten experimentellen Aufbaus liegt darin, dass gleichzeitig Volumen und Oberflächeneigenschaften untersucht werden können. Dies liefert wichtige Rückschlüsse auf die für Anwendungen besonders wichtigen Grenzflächeneigenschaften dieser dünnen Filme.

So konnte mit Hilfe von XAS-Messungen gezeigt werden, dass sich die chemischen Eigenschaften an der Grenzfläche mancher Filme von denen im Volumen des Films unterscheiden (Oxidation bzw. Interdiffusion der Abdeckschicht). Auch konnten stöchiometrische Unterschiede zwischen Oberfläche und Volumen gefunden werden.

Mit Hilfe von XMCD-Messungen können elementspezifische magnetische Momente bestimmt und mit theoretischen Vorhersagen verglichen werden. Auch hier liefern oberflächen- und volumensensitive Messungen wertvolle Hinweise auf Grenzflächeneigenschaften. So konnte unter Verwendung einer Schichtserie die Anzahl der Totlagen an beiden Grenzflächen bestimmt werden. All diese Untersuchungen liefern wichtige Informationen, die zur Verbesserung der Qualität dünner Filme beitragen können.

Des Weiteren war es auch möglich, temperaturabhängige Änderungen in der  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  Zustandsdichte, die von der Theorie vorhergesagt wurden, in den XAS-Spektren nachzuweisen. Schließlich wird eine Methode vorgestellt, mit deren Hilfe es möglich ist, unter bestimmten Voraussetzungen auf die PDOS zu schließen. Dies liefert wichtige Hinweise auf Lage und Breite der bisher nur theoretisch vorhergesagten Bandlücke. Es ist mit der hier vorgestellten Methode nicht möglich die PDOS für alle Elemente zu bestimmen, doch können so relativ leicht vielversprechende Kandidaten für weitere Untersuchungen gefunden werden.

Im Rahmen der Diplomarbeit von Herrn Dipl.-Phys. Peter Klaer wurde die Apparatur mit einer Brechvorrichtung und einem Probentransfer erweitert. In Zukunft können so reine, nicht abgedeckte Oberflächen gemessen werden. Dadurch verbessert sich das Signal-Rausch Verhältnis der TEY-Messungen drastisch, was eine noch genauere Auswertung ermöglicht. Ebenfalls können nun Daten von dünnen Filmen direkt mit Daten von Volumenproben derselben Zusammensetzung verglichen werden.



# Literaturverzeichnis

- Albe2002 F. Albertini, L. Pareti, A. Paoluzi, L. Mrellon, P. A. Algarabel, M. R. Ibarra und L. Righi 2002 Appl. Phys. Lett. **81**, 4032.
- Anto2005 V. N. Antonov, H. A. Dürr, Y. Kucherenko, L. V. Bekenov und A. N. Yaresko 2005 Phys. Rev. B **72**, 054441.
- Anto2008 V. N. Antonov, D. A. Kukusta, A. P. Shpak und A. N. Yaresko 2008 Condens. Matter Phys. **11**, 627.
- Ayue2002 A. Ayuela, J. Enkovaara und R. M. Nieminen 2002 J. Phys.: Condens. Matter **14**, 5325.
- Balk2006 B. Balke, G. H. Fecher, H. C. Kandpal, C. Felser, K. Kobayashi, E. Ikenaga, J.-J. Kim und S. Ueda 2006 Phys. Rev. B **74**, 104405.
- Barm2005 S. R. Barman, S. Banik und A. Chakrabarti 2005 Phys. Rev. B **72**, 184410.
- Berg2006 A. Bergmann, J. Grabis, A. Nefedov, K. Westerholt und H. Zabel 2006 J. Phys. D: Appl. Phys. **39**, 842.
- Bian1982 A. Bianconi 1982 Phys. Rev. B **26**, 2741.
- Block2003 T. Block, C. Felser, G. Jakob, J. Ensling, B. Mühling, P. Gütlich und R. J. Cava 2003 J. Solid State Chem. **176**, 646.
- Bott1996 G. A. Botton, G. Y. Guo, W. M. Temmerman und C. J. Humphreys 1996 Phys. Rev. B **54**, 1682.
- Brun1989 P. Bruno 1989 Phys. Rev. B **39**, 865.
- Chad2009 S. Chadov, G. H. Fecher, C. Felser, J. Minar, J. Braun und H. Ebert 2009 J. Phys. D **42**, 084002.
- Chan2000 Y. K. Chang, K. P. Lin, W. F. Pong, M.-H. Tsai, H. H. Hsei, J. Y. Pieh, P. K. Tseng, J. F. Lee und L. S. Hsu 2000 J. Appl. Phys. **87**, 1312.
- Chio2008 L. Chioncel, Y. Sakuraba, E. Arrigoni, M. I. Katsnelson, M. Oogane, Y. Ando, T. Miyazaki, E. Burzo und A. I. Lichtenstein 2008 Phys. Rev. Lett. **100**, 086402.
- CoJo2007 A. Conca, M. Jourdan und H. Adrian 2007 J. Phys. D **40**, 1534.
- Conc2005 A. Conca, S. Falk, G. Jakob, M. Jourdan und H. Adrian 2005 J. Magn. Magn. Mater. **290**, 1127.
- Conc2007 A. Conca, M. Jourdan, C. Herbort und H. Adrian 2007 J. Cryst. Growth **299**, 299.

- DeGr1990 F. M. F. de Groot, J. C. Fuggle, B. T. Thole und G. A. Sawatzky 1990 Phys. Rev. B **42**, 5459.
- Eber1996 H. Ebert 1996 Rep. Prog. Phys. **59**, 1665.
- Elme2003 H. J. Elmers, G. H. Fecher, D. Valdaitsev, S. A. Nepijko, A. Gloskovskii, G. Jakob, G. Schönhense, S. Wurmehl, T. Block, C. Felser, P.-C. Hsu, W.-L. Tsai und S. Cramm 2003 Phys. Rev. B **67**, 104412.
- ElWu2003 H. J. Elmers, S. Wurmehl, G. H. Fecher, G. Jakob, C. Felser und G. Schönhense 2003 J. Magn. Mater. **272**, 758.
- Enko2002 J. Enkovaara und R. M. Nieminen 2002 J. Phys.: Condens. Matter **14**, 5325.
- Enko2003 J. Enkovaara, O. Heczko, A. Ayuela und R. M. Nieminen 2003 Phys. Rev. B **67**, 212405.
- Ente2006 P. Entel, V. D. Buchelnikov, V. V. Khovailo, A. T. Zayak, W. A. Adeagbo, M. E. Gruner, H. C. Herper und E. F. Wassermann 2006 J. Phys. D: Appl. Phys. **39**, 865.
- Fech2005 G. H. Fecher, H. C. Kandpal, S. Wurmehl, J. Morais, H. Lin, H. J. Elmers, G. Schönhense und C. Felser 2005 J. Phys.: Condens. Matter **17**, 7237.
- Fech2007 G. H. Fecher und C. Felser 2007 J. Phys. D **40**, 1582.
- Fels2005 C. Felser, H. J. Elmers und G. H. Fecher 2005 The properties of  $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$  compounds Half-metallic Alloys (Lecture Notes in Physics vol 676) ed I Galanakis und P. Dederichs (Berlin: Springer) p 113.
- Fels2007 C. Felser, G. Fecher und B. Balke 2007 Angew. Chem., Int. Ed. **46**, 668.
- Gala2002 I. Galanakis, P. H. Dederichs und N. Papanikolaou 2002 Phys. Rev. B **66**, 174429.
- Gala2006 Persönliche Mitteilung von Galanakis.
- GaMa2006 I. Galanakis, P. Mavropoulos und P. H. Dederichs 2006 J. Phys. D: Appl. Phys. **39**, 765.
- Goer2001 E. Goering, S. Gold, A. Bayer und G. Schuetz 2001 J. Synchrot. Radiat. **8**, 434.
- Grab2005 J. Grabis, A. Bergmann, A. Nefedov, K. Westerholt und H. Zabel 2005 Phys. Rev. B **72**, 024438.
- HanZ2006 Z. D. Han, D. H. Wang, C. L. Zhang, S. L. Tang, B. X. Gu und Y. W. Du 2006 Appl. Phys. Lett. **89**, 182507.
- Hash2005 M. Hashimoto, J. Herfort, H-P. Schönherr und K. H. Ploog 2005 Appl. Phys. Lett. **87**, 102506.

- HeAr2009 C. Herbort, E. Arbelo Jorge und M. Jourdan 2009 Appl. Phys. Lett. **94**, 142504.
- Hecz2008 O. Heczko, M. Thomas, J. Buschbeck, L. Schultz und S. Fähler 2008 Appl. Phys. Lett. **92**, 072502.
- Herb2009 C. Herbort, E. Arbelo Jorge und M. Jourdan 2009 J. Phys. D **42**, 084006.
- Heus1901 Fr. Heusler 1901 Verh. Dtsch. Phys. Ges **12**, 219.
- Hord1997 Ch. Hordequin, E. Lelievre-Berna und J. Pierre 1997 Physica B **234-236**, 602.
- Inom2003 K. Inomata, S. Okamura, R. Goto und N. Yezuka 2003 Jpn. J. Appl. Phys., Part 2 **42**, L419.
- Inom2006 K. Inomata, S. Okamura, A. Miyazaki, M. Kikuchi, N. Tezuka, M. Wojcik und E. Jedryka 2006 J. Phys. D: Appl. Phys. **39**, 816.
- Jako2005 G. Jakob, F. Casper, V. Beaumont, S. Falk, H. J. Elmers, C. Felser und H. Adrian 2005 J. Magn. Magn. Mater. **290-291**, 1104.
- Jako2006 G. Jakob und H. J. Elmers 2006 J. Magn. Magn. Mater. **310**, 2779.
- Jako2007 G. Jakob, T. Eichhorn, M. Kallmayer und H. J. Elmers 2007 Phys. Rev. B **76**, 174407.
- KaEl2006 M. Kallmayer, H. J. Elmers, B. Balke, S. Wurmehl, F.Emmerling, G. H. Fecher und C. Felser 2006 J. Phys. D: Appl. Phys. **39**, 786.
- Kall2006 M. Kallmayer, A. Conca, M. Jourdan, H. Schneider, G. Jakob, B. Balke, A. Gloskovskii und H. J. Elmers 2006 J. Phys. D: Appl. Phys. **40**, 1539.
- Kand2006 H. C. Kandpal, G. H. Fecher, C. Felser und G. Schönhense 2006 Phys. Rev. B **73**, 094422.
- Kand2007 H. C. Kandpal, G. H. Fecher und C. Felser 2007 J. Phys. D **40**, 1507.
- KaSc2006 M. Kallmayer, H. Schneider, G. Jakob, H. J. Elmers, K. Kroth, H. Kandpal, U. Stumm und C. Cramm 2006 Appl. Phys. Lett. **88**, 072506.
- Kele2005 R. Kelekar und B. M. Clemens 2005 Appl. Phys. Lett. **86**, 232501.
- Khov2004 V. V. Khovailo, V. Novosad, T. Takagi, D. A. Filippov, R. Z. Levitin und A. N. Vasil'ev 2004 Phys. Rev. B **70**, 174413.
- Klae2008 P. Klaer 2008: Röntgenzirkulardichroismus an Heusler-Volumenproben, Universität Mainz, Diplomarbeit.
- Kuch2002 W. Kuch 2002: Abbildende magnetische Mikrospektroskopie, Universität Halle-Wittenberg, Habilitation.

- Kübl1983 J. Kübler, A. R. Williams und C. B. Sommers 1983 Phys. Rev. B **28**, 1745.
- Kune2003 J. Kunes und P. M. Oppeneer 2003 Phys. Rev. B **67**, 024431.
- Lee2004 Y. S. Lee, C. H. Lee, K. W. Kim, H. J. Shin und Y. P. Lee 2004 J. Magn. Magn. Mater. **272-276**, 2151.
- Maru2005 T. Marukame, T. Kasahara, K. Matsuda, T. Uemura und M. Yamamoto 2005 Jpn. J. Appl. Phys., Part 2 **44**, L521.
- MiNa2004 Y. Miura, K. Nagao und M. Shirai 2004 J. Appl. Phys. **95**, 7225.
- Miur2004 Y. Miura, K. Nagao und M. Shirai 2004 Phys. Rev. B **69**, 144413.
- Mori2007 H. Morito, A. Fujita, K. Oikawa, K. Ishida, K. Fukamichi und R. Kainuma 2007 Appl. Phys. Lett. **90**, 062505.
- Naka1999 R. Nakajima, J. Stöhr und Y. U. Idzerda 1999 Phys. Rev. B **59**, 6421.
- Özdo2007 K. Özdoğan, B. Aktas, I. Galanakis und E. Sasioglu 2007 J. Appl. Phys. **101**, 073910.
- Pank2001 D. A. Pankhurst, G. A. Botton und C. J. Humphreys 2001 Phys. Rev. B **63**, 205117.
- Pons2005 J. Pons, R. Santamaria, V. A. Chernenko und E. Cesari 2005 J. Appl. Phys. **97**, 083516.
- Prin1998 G. A. Prinz 1998 Science **282**, 1660.
- Scherz2004 A. Scherz, H. Wende und K. Baberschke 2004 Appl. Phys. A **78**, 843.
- Schn2006 H. Schneider, G. Jakob, M. Kallmayer, H. J. Elmers, M. Cinchetti, B. Balke, S. Wurmehl, C. Felser, M. Aeschlimann und H. Adrian 2006 Phys. Rev. B **74**, 174426.
- Schn2009 H. Schneider, E. Vilanova, B. Balke, C. Felser und G. Jakob 2009 J. Phys. D **42**, 084012.
- Sibl1968 W. A. Sibley, C. M. Nelson und Y. Chen 1968 J. of Chem. Phys. Vol. 48 **10**, S4582.
- Söde2005 O. Söderberg, Y. Ge, A. Sozinov, S.-P. Hannula und V. K. Lindroos 2005 Smart Mater. Struct. **14**, S223.
- Sozi2002 A. Sozinov, A. A. Likhachev, N. Lanska und K. Ullakko 2002 Appl. Phys. Lett. **80**, 1746.
- Stöh1995 J. Stöhr 1995 J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **75**, 253.
- Stöh1999 J. Stöhr 1999 J. Magn. Magn. Mater. **200**, 470.

- Stöh2006 J. Stöhr, H. C. Siegmann 2006 Magnetism, Springer-Verlag.
- Tell2008 N. D. Telling, P. S. Keatley, G. van der Laan, R. J. Hicken, E. Arenholz, Y. Sakuraba, M. Oogane, Y. Ando, K. Takanashi, A. Sakuma und T. Miyazaki 2008 Phys. Rev. B **78**, 184438.
- Tezu2006 N. Tezuka, S. Okamura, A. Miyazaki und M. Kikuchi 2006 J. Appl. Phys. **99**, 314.
- Ulla1996 K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, R. C. OHandley und V. V. Kokorin 1996 Appl. Phys. Lett. **69**, 1966.
- Wagn1997 K. Wagner, N. Weber, H. J. Elmers und U. Gradmann 1997 J. Magn. Magn. Mater. **167**, 21.
- Wang2005 W. H. Wang, M. Przybylski, W. Kuch, L. I. Chelaru, J. Wang, Y. F. Lu, J. Barthel, H. L. Meyerheim und J. Kirschner 2005 Phys. Rev. B **71**, 144416.
- Wang2008 W. Wang, H. Sukegawa, R. Shan und K. Inomata 2008 Appl. Phys.Lett. **93**, 122506.
- Weij1990 P. J. W. Weijs, M. T. Czyzyk, J. F. van Acker, W. Speier, J. B. Goedkoop, H. van Leuken, H. J. M. Hendrix, R. A. de Groot, G. van der Laan, K. H. J. Buschow, G. Wiech und J. C. Fuggle 1990 Phys. Rev. B **41**, 11899.
- Wurm2005 S. Wurmehl, G. H. Fecher, H. C. Kandpal, V. Ksenofontov und C. Felser 2005 Phys. Rev. B **72**, 184434.
- Wurm2006 S. Wurmehl *et al.* 2006 Electronic structure and spectroscopy of quaternary Heusler alloy  $\text{Co}_2\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Al}$ , J. Phys. D: Appl.Phys. **39**, 803.
- WurS2006 S. Wurmehl 2006: Spin Polarised Heusler Compounds, Universität Mainz, Dissertation.
- Ziet2000 Ch. Ziethe, O. Schmidt, G. K. L. Marx, G. Schönhense, R. Frömter, J. Gilles, J. Kirschner, C. M. Schneider und O. Gröning 2000 J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **107**, 261.