



Institut für Festkörperforschung

***Magnetische Strukturen in  
[Er|Tb]-Schichtsystemen: Einfluss der  
magnetischen Nachbarschaft und konkurrierender  
Anisotropien***

*Jörg Voigt*





***Magnetische Strukturen in  
[Er|Tb]-Schichtsystemen: Einfluss der  
magnetischen Nachbarschaft und konkurrierender  
Anisotropien***

*Jörg Voigt*

**Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 4087**  
ISSN 0944-2952  
Institut für Festkörperforschung Juel-4087  
D 82 (Diss., Aachen, RWTH, 2003)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek  
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland  
☎ 02461/61-5220 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: [zb-publikation@fz-juelich.de](mailto:zb-publikation@fz-juelich.de)

# Magnetic structures in [Er|Tb]-multilayers:

## Magnetic proximity and competing anisotropies

The present work concerns the influence of the artificial superstructure and competing anisotropies on the magnetic structure in [Er|Tb] superlattices. Combining neutron diffraction and resonance x-ray magnetic scattering (RXMS) the long range magnetic ordering of localized  $4f$  states can be related to a coherent spin density wave in the conduction bands of both Er and Tb.

The direct observation of spin density wave was made possible only by the improvements of the RXMS technique, i.e., an excellent source at the beamline 6id-b of the APS at the Argonne National Lab and a very efficient polarization analysis to distinguish the magnetic signal from the much stronger charge scattering.

To understand the magnetic behavior of a superlattice a precise knowledge of the structural properties is needed. Therefore the growth process for epitaxial multilayers was optimized by in situ low energy electron diffraction and Auger electron spectroscopy. Following recipes given in literature for other rare earth systems, the growth parameters have been adjusted for Er and Tb.

In a superlattice the quality of the interfaces is particularly important. Their properties in complete multilayers have been analysed ex situ by grazing incidence x-ray diffraction. The interfaces extend over 3-4 atomic layers, but the roughness is vertically correlated, as seen by the diffuse scattering. Therefore a squared interface profile is obtained locally even for small layer thicknesses. Wide angle diffraction of neutrons and x-ray confirms the squared structure of  $[\text{Er}_{n_{\text{Er}}}|\text{Tb}_{n_{\text{Tb}}}]$  superlattices, the indices denoting the layer thickness in atomic layers, with up to 150 repetitions of one bilayer unit.

Ferromagnetic order sets in at a temperature of 230 K, if the Tb layer thickness is more than 20 atomic layers. The ferromagnetic blocks are coupled, depending on temperature and interlayer thickness. Bulk Tb undergoes a phase transition to a helical magnetic structure at this temperature. The suppression of the bulk helical structure in Tb is due to epitaxial strains within the superlattice.

In contrast the  $[\text{Er}_{20}|\text{Tb}_5]$  sample forms a modulated magnetic structure below 150 K. Additionally basal plane ferromagnetic order appears below 40 K, with an antiferromagnetic coupling of ordered layers. The RXMS results confirm the existence of a common superlattice band structure which is responsible for the magnetic proximity effects.

A common electronic band structure is found in an  $\text{Er}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}$  film, too. The comparison with the superlattice clarifies the difference between statistical lattice site occupation and an artificial superstructure. This opens the opportunity of tailored magnetic properties by a man made structure.



## Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit untersucht den Einfluss der künstlichen Strukturierung und der konkurrierenden Anisotropien auf die magnetischen Struktur in [Er|Tb] Übergittern. Durch die Kombination von Neutronenstreuung und resonanter magnetischer Röntgenstreuung (Resonance X-ray Magnetic Scattering RXMS) wird ein direkter Zusammenhang zwischen der magnetischen Ordnung der lokalisierten  $4f$ -Zustände und einer kohärenten Spindichtewelle der Leitungsbandelektronen von Er und Tb deutlich.

Ermöglicht wurde die direkte Beobachtung der Spindichtewelle durch die Weiterentwicklung der RXMS-Technik. Das bezieht sich zum einen auf die Verbesserung der Quelleigenschaften am Instrument 6id-b der APS am Argonne National Lab und zum anderen auf eine effizientere Polarisationsanalyse, die das magnetische Signal von der deutlich stärkeren Ladungsstreuung trennt.

Um das magnetische Verhalten eines Übergitter zu verstehen, müssen die strukturellen Eigenschaften der Probe exakt bekannt sein. Aus diesem Grund wurde der Wachstumsprozess für epitaktische Vielfachschichtsysteme durch in situ Beugung langsamer Elektronen und Augerelektronenspektroskopie optimiert. Basierend auf bekannten Verfahren wurden die Wachstumsparameter für Er und Tb angepasst.

In einem Übergitter ist die Qualität der Grenzflächen von besonderer Bedeutung. Ihre Eigenschaften wurden ex situ an fertigen Vielfachschichten mittels Röntgenstreuung unter streifendem Einfallswinkel untersucht. Die Grenzflächen zwischen Er und Tb erstrecken sich über 3-4 Atomlagen. Die Rauigkeit der Grenzflächen ist vertikal korreliert, wie an der diffusen Streuung gesehen werden kann. Daher wird das Rechteckprofil des Übergitters auch bei kleinen Schichtdicken lokal realisiert. Weitwinkelbeugung von Neutronen und Röntgenstrahlung an  $[\text{Er}_{n_{\text{Er}}}|\text{Tb}_{n_{\text{Tb}}}]$  Übergittern bestätigt die Rechteckstruktur. Dabei bezeichnen die Indizes die Schichtdicken in atomaren Monolagen.

Ferromagnetische Ordnung setzt in Übergittern mit einer Tb-Schichtdicke von mindestens 20 Monolagen bei einer Temperatur von 230 K ein. Die Kopplung der ferromagnetischen Tb-Lagen ist zwischenschichtdicken- und temperaturabhängig. Die Unterdrückung einer helixförmigen Phase, die in Volumenkristallen aus Tb gefunden wird, wird auf epitaktische Spannungen zurückgeführt.

Im Gegensatz dazu bildet sich in der  $[\text{Er}_{20}|\text{Tb}_5]$  Probe eine modulierte magnetische Struktur unterhalb von 150 K aus. Daneben gibt es bei Temperaturen unterhalb von 40 K eine gekoppelte Anordnung von ferromagnetisch geordneten Lagen. Die Ergebnisse der RXMS Messung bestätigen die Existenz einer gemeinsamen Übergitterbandstruktur, die für diese Effekte der magnetischen Nachbarschaft verantwortlich ist.

Eine gemeinsame Bandstruktur wird auch in einem  $\text{Er}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}$  Legierungsfilm gefunden. Der Vergleich mit der magnetischen Struktur der Übergitter verdeutlicht dabei den Unterschied zwischen statistischer Platzbesetzung und der künstlichen Überstruktur. Dadurch eröffnen sich Möglichkeiten zu maßgeschneiderten magnetischen Eigenschaften bedingt durch die vom Menschen vorgegebene Struktur.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Aufbau der Arbeit . . . . .	2
<b>2</b>	<b>Magnetismus der Seltenen Erden</b>	<b>5</b>
2.1	4 <i>f</i> -Magnetismus . . . . .	5
2.1.1	Terbium . . . . .	7
2.1.2	Erbium . . . . .	8
2.1.3	ErTb-Legierungen . . . . .	9
2.2	Übergitter aus Seltenen Erden . . . . .	10
<b>3</b>	<b>Molekularstrahlepitaxie</b>	<b>13</b>
3.1	Beugung langsamer Elektronen . . . . .	14
3.2	Auger-Spektroskopie . . . . .	15
3.3	UHV-Molekularstrahlepitaxieanlage . . . . .	16
3.3.1	Schwingquarzmethode zur Bestimmung der Schichtdicke . . . . .	17
3.3.2	LEED-/Auger-Spektrometer . . . . .	17
3.4	In situ Wachstumsanalyse . . . . .	18
<b>4</b>	<b>Grenzflächen in Schichtsystemen</b>	<b>27</b>
4.1	Theoretische Beschreibung der diffusen Röntgenstreuung . . . . .	27
4.1.1	Reflektivität . . . . .	28
4.1.2	Diffuse Streuung . . . . .	30
4.1.3	Statistische Beschreibung von Grenzflächen . . . . .	31
4.1.4	Kontrastvariation . . . . .	33
4.2	Beschreibung der Messungen . . . . .	34
4.3	Analyse und Interpretation der Reflektivität . . . . .	35
4.4	Interpretation der diffusen Streuung bei streifendem Einfall . . . . .	40
4.5	Röntgenweitwinkelbeugung . . . . .	43
4.5.1	Grundlagen des Modells . . . . .	43

<b>5</b>	<b>Magnetische Phasendiagramme</b>	<b>47</b>
5.1	Wechselwirkung von Neutronen mit Materie . . . . .	47
5.2	Das Beugungsspektrum eines Übergitters . . . . .	50
5.3	Das Drei-Achsen-Spektrometer IN12 am ILL . . . . .	56
5.4	Neutronenbeugung der Probe $[\text{Er}_{20} \text{Tb}_5]$ . . . . .	57
5.4.1	Basisebenen-Komponente . . . . .	57
5.4.2	$c$ -Achsenkomponente . . . . .	65
5.5	Die $[\text{Er}_{22} \text{Tb}_{22}]$ Probe . . . . .	72
5.5.1	Basisebenenkomponente . . . . .	73
5.5.2	$c$ -Achsenkomponente . . . . .	75
5.6	Die $[\text{Er}_5 \text{Tb}_{20}]$ Probe . . . . .	80
5.6.1	Basisebenenkomponente . . . . .	80
5.6.2	$c$ -Achsenkomponente . . . . .	87
5.7	Phasendiagramm des $\text{Er}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}$ Legierungsfilms . . . . .	90
<b>6</b>	<b>Magnetische resonante Röntgenstreuung</b>	<b>95</b>
6.1	Resonante magnetische Röntgenstreuung . . . . .	95
6.2	Der Messplatz 6ID-B an der APS . . . . .	100
6.3	Magnetisch resonante Röntgenstreuung der $[\text{Er}_{20} \text{Tb}_5]$ Probe . . . . .	101
6.3.1	Messungen an der Erbium $L_{\text{III}}$ -Kante . . . . .	101
6.3.2	Die Terbium $L_{\text{III}}$ -Kante . . . . .	106
6.4	Magnetisch resonante Beugung der Probe $[\text{Er}_{22} \text{Tb}_{22}]$ . . . . .	114
6.4.1	Messungen an der Erbium $L_{\text{III}}$ -Kante . . . . .	115
6.5	Magnetisch resonante Streuung der $\text{Er}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}$ Legierungsprobe . . . . .	121
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>127</b>
<b>A</b>	<b>Verzeichnis der verwendeten Symbole</b>	<b>135</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>137</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Der Magnetismus in eingeschränkten Dimensionen ist in den letzten Jahren eines der aktivsten Untersuchungsgebiete der Physik der kondensierten Materie. Den Startschuss gibt die Entdeckung der Zwischenschichtaustauschkopplung im Jahr 1986 [1, 2, 3]. In den Arbeiten wird die langreichweitige Ordnung von magnetischen Schichten über eine unmagnetische Zwischenschicht in künstlich hergestellten Schichtsystemen beschrieben. Diese Entwicklungen sind eng mit den Fortschritten der Dünnschichttechnologie verbunden. Sie erlaubt die Herstellung einkristalliner Schichten auf einem Substrat mit nahezu atomarer Präzision.

Die zweite Initialzündung für dieses Arbeitsgebiet erfolgt mit den Entdeckungen der Magnetwiderstandseffekte [4, 5], die eng mit der Zwischenschichtaustauschkopplung verbunden sind. Dadurch werden breite Gebiete für technische Anwendungen erschlossen. Unter dem Stichwort ‘Spinelektronik’ sucht man heutzutage nach Möglichkeiten, den Spinfreiheitsgrad in nanostrukturierten magnetischen Systemen für die Informationstechnologie nutzbar zu machen.

Majkrzak et al. [1], Salamon et al. [2] und Yafet [6] behandeln in ihren grundlegenden Arbeiten zur Zwischenschichtaustauschkopplung Übergitter aus Seltenen Erden. In ihnen wird eine Erklärung der Zwischenschichtaustauschkopplung durch eine Erweiterung der Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY) Wechselwirkung ausgearbeitet, die auch auf Systeme aus Übergangsmetallen angewendet wird. Diese Wechselwirkung sorgt in den reinen Seltenen Erdmetallen dafür, dass die lokalisierten magnetischen Momente der  $4f$ -Zustände durch eine Polarisierung der Leitungsbandelektronen langreichweitig geordnet sind. In Schichtsystemen mit einer metallischen unmagnetischen Zwischenschicht werden die Leitungsbandelektronen durch die Nachbarschaft der magnetischen Materialien ebenfalls polarisiert. Durch diese Elektronen wird die magnetische Kopplung über die Zwischenschicht vermittelt [7].

Die Untersuchung der Schichtsysteme aus Seltenen Erden führt auch zu einem besseren Verständnis des Magnetismus dieser Elemente. In den Seltenen Erden wird der Magne-

tismus durch ein empfindliches Gleichgewicht von langreichweitiger Austauschwechselwirkung, der lokalen Kristallfeldanisotropie und magneto-elastischer Energien bestimmt. Durch die Epitaxie besteht die Möglichkeit, auf dieses Gleichgewicht gezielt einzuwirken, indem Materialien mit verschiedener Anisotropie in direkter Nachbarschaft aufgedampft werden oder epitaktische Spannungen die elastischen Wechselwirkungen verändern.

In der vorliegenden Arbeit werden Übergitter aus Erbium und Terbium untersucht. Beide Materialien sind sich chemisch wie alle Seltenen Erden sehr ähnlich. Das erlaubt die Herstellung von Übergittern mit einer guten Epitaxie.

Die magnetischen Eigenschaften der beiden Elemente unterscheiden sich jedoch erheblich. Im Terbium ist nur die Komponente des magnetischen Moments, die in der Basisebene des hexagonalen Gitters liegt, geordnet. Im Gegensatz dazu ist im Erbium die langreichweitige Ordnung der  $c$ -Achsenkomponente durch die Anisotropie bevorzugt. Durch Variation des Aufbaus von verschiedenen [Er|Tb] Übergittern sollen die Einflüsse der unterschiedlichen Wechselwirkungen auf die magnetische Struktur untersucht werden. Dadurch soll das Verständnis des Magnetismus von Seltenen Erdübergittern im Speziellen und des Magnetismus der Seltenen Erden im Allgemeinen vertieft werden.

Den wesentlichen Schwerpunkt der Untersuchungen stellt die Anwendung und Weiterentwicklung der Methode der magnetischen resonanten Röntgenbeugung (RXMS) dar. Sie erlaubt die elementspezifische Analyse der magnetischen Ordnungsphänomene in einem Übergitter. Gleichzeitig liefert sie einen direkten Zugang zu den elektronischen Zuständen, die zur Ausbildung einer langreichweitigen magnetischen Ordnung führen. Durch die Messungen an einer der modernsten Quellen für Synchrotronstrahlung, der Advanced Photon Source (APS), ist die Messung eines kleinen Signals, wie es bei Experimenten mit einer geringe Materialmenge erwartet wird, möglich.

Im Rahmen dieser Arbeit wird als natürliche atomare Einheit die Längeneinheit [Å] benutzt. Der Zusammenhang zum SI-Einheitensystem lautet:

$$1\text{nm} = 10\text{Å}.$$

Die Materialien in den Schichtsystem werden in der Reihenfolge vom Vakuum hin zum Substrat angegeben.

## 1.1 Aufbau der Arbeit

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich einerseits mit der Präparation von [Er|Tb] Schichtsystemen und der strukturellen Charakterisierung und andererseits mit Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften auf der anderen Seite.

In Kapitel 2 werden die Wechselwirkungen, die die magnetische Struktur der Seltenen Erden bestimmen, vorgestellt. Diese Wechselwirkungen sind in Übergittern wesentlich

verändert, wie eine kurzer Überblick über frühere Studien an Seltenen Erdübergittern zeigt.

Ein Aspekt dieser Arbeit ist die Untersuchung der Grenzflächen in [Er|Tb] Systemen, speziell im Hinblick auf den Zusammenhang mit den magnetischen Eigenschaften. Diese Charakterisierung beginnt mit in situ Studien der Oberflächen während der Probenpräparation, beschrieben in Kapitel 3.

Ex situ durchgeführte Messungen der diffusen Röntgenstreuung unter streifendem Einfall ermöglichen Aussagen über den Zustand der Grenzflächen in einem kompletten Schichtsystem (Kapitel 4). Dazu werden zunächst die theoretischen Grundlagen zur Beschreibung der diffusen Röntgenstreuung an Grenzflächen vorgestellt, bevor auf die Messungen eingegangen wird.

Die Weitwinkelbeugung von Röntgenstrahlung an einem Schichtsystem liefert die komplementäre Information über die Struktur eines Übergitters auf der atomaren Längenskala.

Durch die Verwendung von Strahlung, die auf den magnetischen Zustand der Probe empfindlich ist, werden die Untersuchungen auf die magnetische Struktur ausgedehnt. Die Streuung von Neutronen, die in Kapitel 5 vorgestellt wird, hängt von der Ordnung der magnetischen Momente in einem Übergitter ab. Mit den Ergebnissen kann das Phasendiagramm beschrieben werden.

Die resonante magnetische Röntgenstreuung untersucht in Kapitel 6 die elektronischen Zustände, die für die langreichweitige Ordnung der magnetischen Momente verantwortlich sind. Zusammen mit den Neutronenmessungen bilden diese Untersuchungen den Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit.

Im abschließenden Kapitel 7 interpretiere ich die Ergebnisse im Hinblick auf eine mikroskopische Deutung der Ordnungs- und Kopplungsphänomene.



## Kapitel 2

# Magnetismus der Seltenen Erden

### 2.1 $4f$ -Magnetismus

Das subtile Gleichgewicht der verschiedenen Wechselwirkungen zwischen den lokalisierten  $4f$ -Zuständen, den Leitungsbandelektronen und den Ionenrümpfen führt zu der Vielzahl magnetischer Strukturen, die in den unterschiedlichen Seltenen Erden beobachtet werden (s. Abbildung 2.1). Um den Magnetismus der Übergitter aus Seltenen Erden zu verstehen, müssen daher die Mechanismen vorgestellt werden, die die langreichweitige magnetische Ordnung der  $4f$ -Momente in den reinen Elementen bewirken. Diese Zustände sind sehr stark an den Ionenrümpfen lokalisiert. Daher weist der Magnetismus der Seltenen Erden Ähnlichkeiten zum Magnetismus freier Atome auf. So erreicht beispielsweise das magnetische Moment der  $4f$ -Zustände in Sättigung näherungsweise die durch die Hund'schen Regeln vorhergesagten Werte.

Langreichweitig geordnete Phasen treten auf, weil die magnetischen Momente der  $4f$ -Zustände indirekt über das  $5d$  und  $6s$ -Leitungsband wechselwirken. Die lokalen magnetischen  $4f$ -Zustände polarisieren die Elektronen des Leitungsbands. Dadurch wird die Austauschwechselwirkung mit dem magnetischen Moment an einem anderen Gitterplatz vermittelt. Diese von Rudermann, Kittel, Kasuya und Yoshida eingeführte Wechselwirkung (RKKY) ist isotrop. Da der Austausch im reziproken Raum für bestimmte Vektoren  $\vec{\tau}^*$  maximal wird [8], treten magnetische modulierte Phasen in vielen Seltenen Erden auf. Dieses Maximum hängt mit einem Maximum in der elektronischen generalisierten Suszeptibilität  $\chi(\vec{Q})$  zusammen, die für die Elemente Gd, Dy, Tb, Er, Lu und Y von Liu et al. [9] berechnet worden sind.

Die Reichweite der RKKY-Wechselwirkung wird in verdünnten Seltenen Erd-Legierungen mit unmagnetischen Yttrium deutlich, die immer noch geordnete magnetische Phasen ausbilden [10].

Der anisotrope Charakter der geordneten magnetischen Phasen stellt den Einfluss der Kristallsymmetrie heraus. In den geordneten magnetischen Phasen sind die Kristallachsen

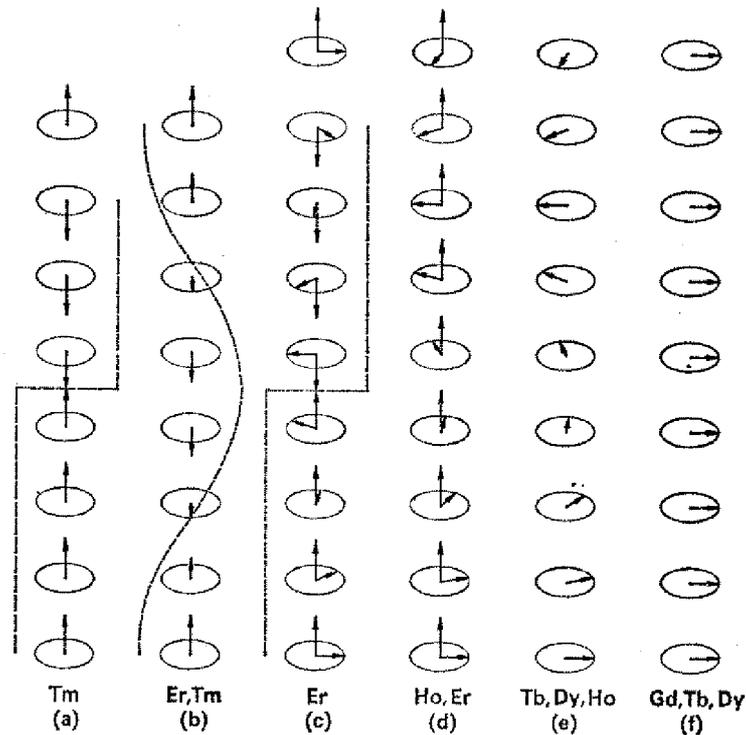


Abbildung 2.1: Unterschiedliche Spinkonfigurationen der Seltenen Erden aus [12]. Die  $c$ -Richtung des hexagonalen Gitters zeigt nach oben, die Basisebene ist perspektivisch eingezeichnet. a): Rechteckförmige magnetische Modulation der  $c$ -Achsenkomponente, b): sinusförmige magnetische Modulation der  $c$ -Achsenkomponente, c): rechteckförmige magnetische Modulation der  $c$ -Achsenkomponente + helixartige Modulation der Basisebenenkomponente, d): Konusstruktur (ferromagnetische Ordnung der  $c$ -Achsenkomponente + Helix, e): Helix der Basisebenenkomponente, f): ferromagnetische Ordnung der Basisebenenkomponente.

besonders ausgezeichnet.

In den schweren Seltenen Erden (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) richten sich die Momente innerhalb einer Basisebene des hexagonalen Gitters parallel aus. Die bevorzugte Orientierung der  $4f$ -Momente hängt von der Energie ab, die der elektronische Zustand im Feld, das durch die Kristallumgebung hervorgerufen wird, besitzt.

Die magnetischen Phasenübergänge der Seltenen Erden werden häufig von Verzerrungen des Kristallgitters begleitet [11]. Die magneto-elastische Wechselwirkung trägt folglich wesentlich zur Gesamtenergie bei. In der ferromagnetischen Phase addieren sich die Beiträge an allen Gitterplätzen, während sie sich in der modulierten Phase gegenseitig aufheben. Aus diesem Grund werden gerade bei den Übergängen in eine ferromagnetisch

Phase magnetostruktive Effekte erwartet.

### 2.1.1 Terbium

Terbium hat die Ordnungszahl  $Z=65$  und eine relative Atommasse von 159,93. Die Elektronenkonfiguration ist  $[\text{Xe}]4f^66s^2$ . Im Volumen bildet Terbium eine hexagonal dicht gepackte (hcp) Kristallstruktur aus. Die Gitterkonstanten lauten [15]:

$$\begin{aligned} a, b &= 3,604\text{\AA}, \\ c &= 5,698\text{\AA}. \end{aligned}$$

In den fünfziger und sechziger Jahren sind die magnetischen Phasen von Terbium mit Neutronenbeugung untersucht worden. Bei einer Néeltemperatur  $T_N \approx 230$  K geht Terbium in die Phase mit einer magnetischen Helixstruktur über [12] (Fall (e) Abbildung 2.1). D.h. die magnetischen Momente in einer Basisebene des hexagonalen Gitters sind ferromagnetisch geordnet, und in der benachbarten Ebene sind alle Momente um einen Winkel  $\phi$  gedreht. Das magnetische Moment liegt dabei in der Basisebene. Das magnetische Moment ist mit dem Gesamtdrehimpuls eines Ions verknüpft:

$$\vec{m} = g_J \mu_B \vec{J}.$$

Der Erwartungswert des Gesamtdrehimpulses lautet in der Helixphase für die Ebene  $l$ :

$$\langle J_{xl} \rangle = J_{ab} \cos(l\phi + \beta) = J_{ab} \cos(\tau^* \cdot \frac{c}{2} l + \beta) \quad (2.1)$$

$$\langle J_{yl} \rangle = J_{ab} \sin(l\phi + \beta) = J_{ab} \sin(\tau^* \cdot \frac{c}{2} l + \beta) \quad (2.2)$$

$$\langle J_{zl} \rangle = 0. \quad (2.3)$$

Aus dem Drehwinkel berechnet sich die Periodenlänge  $\tau = \frac{2\pi}{\phi} \cdot \frac{c}{2}$  der magnetischen Helix.  $\frac{c}{2}$  ist im hexagonalen hcp Gitter der Abstand zwischen benachbarten Atomebenen. In einem Streuexperiment misst man den entsprechenden Wellenvektorübertrag  $\tau^* = \frac{2\pi}{\tau}$ .

$\tau^*$  markiert das Maximum der im vorigen Abschnitt erwähnten  $\vec{Q}$ -abhängigen Austauschwechselwirkung. Im Existenzbereich der Helixphase zwischen 232 K und 217 K ändert sich der Drehwinkel  $\phi$  von  $18^\circ$  nach  $22^\circ$ . Gehring et al. [13] und Perry et al. [14] beschreiben die resonante Röntgenbeugung in dieser Phase. Nach Gehring et al. [13] ist die Reichweite der modulierten magnetischen Ordnung in  $c$ -Richtung auf etwa  $250 \text{\AA}$  begrenzt. Sie vermuten, dass das mit einer Kopplung der Magnetostruktion an die RKKY-Wechselwirkung zusammenhängt, die für Temperaturen unterhalb von  $T_c \approx 220$  K den Übergang in die ferromagnetische Phase bewirkt.

Aufgrund des schmalen Temperaturbereiches, in dem die antiferromagnetische Phase stabil ist, kann sich das magnetische Moment, das man aufgrund der Hund'schen Regeln

erwartet, nicht ausbilden. Für die ferromagnetische Phase misst man bei einer Temperatur von 4,2 K ein Moment von  $9,34 \mu_B$ , verglichen mit einem theoretisch erwarteten Wert von  $9,0 \mu_B$  [8]. Die Differenz erklärt sich über den Anteil der Leitungsbandelektronen zum Gesamtmoment.

Die Magnetostriktion bewirkt beim Übergang in die ferromagnetische Phase eine orthorhombische Verzerrung des hexagonalen Gitters. Die leichte Achse der Magnetisierung liegt bezogen auf die hexagonale Ausgangssituation in der gestreckten  $[10\bar{1}0]$  Richtung (Darnell [11]). Die Beschränkung der magnetischen Ordnung auf die Basisebene des hexagonalen Gitters deutet auf die bevorzugte Richtung der Kristallfeldanisotropie.

### 2.1.2 Erbium

Erbium besitzt die Ordnungszahl  $Z=68$  und eine relative Atommasse von 167,93. Die zusätzlichen Elektronen werden in der  $4f$  Schale untergebracht, so dass die Elektronenkonfiguration  $[\text{Xe}]4f^96s^2$  lautet. Die Kristallstruktur von Erbiumeinkristallen ist ebenso wie die von Terbium hcp. Die Gitterkonstanten sind [15]:

$$\begin{aligned} a, b &= 3,560\text{\AA}, \\ c &= 5,595\text{\AA}. \end{aligned}$$

Im Gegensatz zum relativ einfachen magnetischen Phasendiagramm von Terbium weist Erbium eine ganze Reihe von unterschiedlichen magnetischen Phasen auf. Bei der Néel-Temperatur  $T_N \approx 85$  K geht es in eine  $c$ -Achsen modulierte Phase (CAM-Phase) über. Die Basisebenenkomponente ist ungeordnet, während für die Komponente  $J_c$  parallel zur  $c$ -Achse in der  $l$ -ten Lage gilt:

$$\langle J_{zl} \rangle = J_c \sin(l\phi + \beta) = J_c \sin\left(\tau^* \cdot \frac{c}{2}l + \beta\right) \quad (2.4)$$

$J_c$  bezeichnet dabei den thermischen Mittelwert des magnetischen Moments parallel zur  $c$ -Achse,  $\phi$  die Phasendifferenz zwischen magnetischen Momenten in benachbarten Lagen.

Bei einer Temperatur von  $T_N = 54$  K ordnet auch die Basisebenenkomponente antiferromagnetisch. In der schematischen Darstellung von Abbildung 2.1 kann man diese Phase als geneigte Helix (**Tilted Helix**) beschreiben, wobei die Komponenten des magnetischen Moments in der Basisebene durch

$$\langle J_{xl} \rangle = J_{ab} \cos(l\phi + \beta) = J_{ab} \cos\left(\tau^* \cdot \frac{c}{2}l + \beta\right) \quad (2.5)$$

$$\langle J_{yl} \rangle = J_{ab} \sin(l\phi + \beta) = J_{ab} \sin\left(\tau^* \cdot \frac{c}{2}l + \beta\right) \quad (2.6)$$

ausgedrückt werden. Die genaue magnetische Konfiguration ist in zahlreichen Arbeiten mit Neutronen- und resonanter Röntgenstreuung untersucht worden, z.B. in [16] und

[17]. Die Existenz höherer Harmonischer in den Spektren lässt den Schluss zu, dass die entsprechenden Strukturen nicht mit einer rein sinusförmigen Modulation entlang der  $c$ -Richtung beschrieben werden können.

Beim weiteren Abkühlen ändert sich der Drehwinkel  $\phi$  von ungefähr  $51^\circ$  (dem entspricht  $\tau^* \approx 0,28$ ) so, dass die Periode kommensurabel zur Gitterstruktur ist. Der entsprechende Wellenvektorübertrag in reziproken Gittereinheiten ([r.l.u.]) rastet bei rationalen Zahlen ein. Das Verhältnis ändert sich von  $\tau^* = \frac{4}{15}$  bei 30 K in mehreren Schritten nach  $\tau^* = \frac{5}{21}$  beim Übergang in die Konusphase bei  $T_c = 18$  K. Für Temperaturen unterhalb von 18 K ordnet die  $c$ -Achsenkomponente ferromagnetisch.

$$\langle J_{zl} \rangle = J_c$$

Dieser Übergang wird durch eine sprunghafte Änderung der  $c$ -Gitterkonstante eingeleitet [11]. Die Magnetostriktion unterstützt also auch in Erbium die ferromagnetische Ordnung. Bei 4,2 K ergibt sich für  $J_c$  ein Wert von  $7,9 \mu_B$  und für  $J_{ab}$  ein Wert von  $4,3 \mu_B$ , was ein totales magnetische Moment von  $9,0 \mu_B$  bedeutet [16]. Dieser Wert stimmt wieder recht gut mit dem theoretisch erwarteten überein.

Im Gegensatz zu Terbium bevorzugt die Kristallfeldanisotropie die Orientierung des magnetischen Moments parallel zur  $c$ -Richtung. Die Beiträge der einzelnen Anisotropiekonstanten unterscheiden sich allerdings weniger deutlich. Deshalb findet man sowohl innerhalb der Basisebene als auch senkrecht dazu magnetische Ordnung.

### 2.1.3 ErTb-Legierungen

Die magnetischen Eigenschaften von verschiedenen aus Seltenen Erden bestehenden Legierungen sind kurz nach den reinen Metallen untersucht worden. Millhouse et al. [18] beschreiben das magnetische Phasendiagramm von einkristallinen  $\text{Er}_x\text{Tb}_y$ -Legierungen. Ihre Ergebnisse sind in Abbildung 2.2 zu sehen.

Auf der Terbium-reichen Seite ändert sich das Phasendiagramm bei Legierung mit Erbium nicht qualitativ. Allerdings ändern sich die Ordnungstemperaturen. Der Temperaturbereich, über den die Helixstruktur stabil ist, vergrößert sich. In der Legierung wird die Energiedifferenz der Austauschenergie zwischen der ferromagnetischen Phase und der modulierten Phase zugunsten der modulierten Ordnung verschoben. Das hängt mit dem ausgeprägten Maximum in der generalisierten Suszeptibilität  $\chi(\vec{Q})$  im Erbium zusammen [9].

Auf der Erbium-reichen Seite erhöht die Zugabe von mehr als 5% Terbium die Anisotropie in der Basisebene soweit, dass sich zunächst eine helikale magnetische Ordnung ausbildet. Erst bei einer niedrigeren Temperatur setzt auch die Ordnung der  $c$ -Achsen-Komponente ein, zunächst in einer CAM-Struktur und schließlich in einer Konusstruktur. Oberhalb von 20% Terbiumgehalt wird die modulierte Ordnung des Moments entlang der  $c$ -Achse

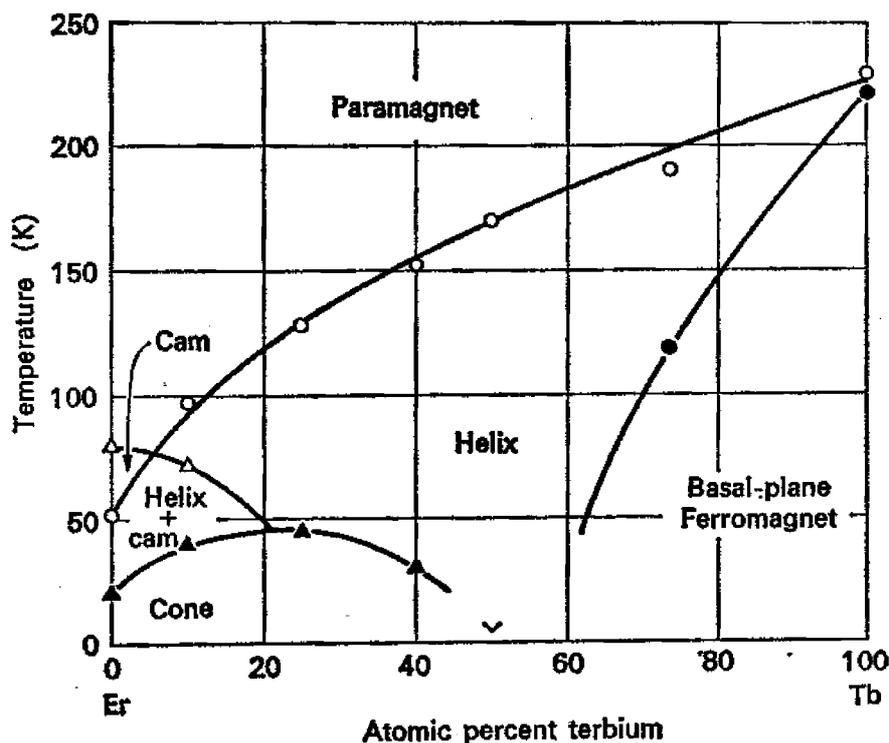


Abbildung 2.2: Phasendiagramm für ErTb-Einkristalllegierungen aus [18].

vollständig unterdrückt, oberhalb von 60% gibt es magnetische Ordnung nur noch in der Basisebene.

## 2.2 Übergitter aus Seltenen Erden

1986 werden in [Gd|Y] Übergittern [1] und [Dy|Y] Übergittern [2] langreichweitig geordnete magnetische Strukturen gefunden. Im [Gd|Y]-System sind die ferromagnetisch geordneten Gadoliniumlagen über die nicht-magnetischen Yttrium Zwischenschichten abhängig von der Zwischenschichtdicke gekoppelt, während sich im [Dy|Y]-System eine kohärente Helixstruktur ausbildet. Sowohl in den erwähnten Übergittern als auch in Schichtsystemen aus Übergangsmetallen [3] oszilliert die Zwischenschichtkopplung in Abhängigkeit von der Zwischenschichtdicke. Die Kopplung der magnetischen Lagen bleibt selbst dann noch erhalten, wenn die Zwischenschichtdicke 40 Atomlagen und mehr beträgt [19]. Der oscillatorische Charakter und die lange Reichweite sind typisch für die RKKY-Wechselwirkung, so dass diese als Kopplungsmechanismus vorgeschlagen wird. Die Leitungsbandelektronen in der Zwischenschicht werden durch die benachbarten magnetischen Momente polarisiert und koppeln die beiden magnetischen Schichten. Bei den Proben, bei denen eine Modula-

tion des magnetischen Momentes gemessen wird, kann der Drehwinkel über die gesamte Yttriumlage bestimmt werden. Dieser Drehwinkel kann, wie in Abschnitt 2.1.1 erläutert wird, in einen reziproken Vektor  $\vec{\tau}^*$  übersetzt werden. Der so bestimmte Vektor stimmt mit dem Maximum der elektronischen Suszeptibilität  $\chi(\vec{Q})$  überein [20], [21].

Untersuchungen weiterer Schichtsysteme mit Y als Zwischenschicht zeigen ebenfalls die kohärente Fortsetzung der modulierten magnetischen Phasen. Majkrzak et al. [22] und Rhyne et al. [23] geben einen Überblick über die verschiedenen untersuchten Systeme und die zugrunde liegenden Wechselwirkungen. Der Schwerpunkt liegt dabei auf Systemen mit nicht-magnetischen Zwischenschichten wie Yttrium und Lutetium.

In vielen Systemen mit Yttrium Zwischenschicht sind die modulierten Phasen (Abbildung 2.1), die man von den Volumenkristallen kennt, stabilisiert, d.h. der Temperaturbereich wird vergrößert oder aber ferromagnetische Phasen werden ganz unterdrückt. Dieser Effekt hängt mit der epitaktischen Streckung der Seltenen Erden zusammen, da Yttrium größere Gitterkonstanten besitzt. Umgekehrt begünstigen Stauchungen den Ferromagnetismus. Beispiele dafür sind die Systeme [Dy|Y] und [Dy|Lu] [24] und [Er|Y] [25]. In diesen Arbeiten wird gezielt die magnetoelastischen Wechselwirkung variiert und damit deren Einfluss auf die magnetische Ordnung erhellt.

In den letzten Jahren werden vermehrt Systeme untersucht, die aus zwei magnetischen Materialien bestehen [26, 27, 28]. Neben der Kopplung und dem Einfluss des epitaktischen Wachstums treten dann u.U. konkurrierende magnetische Wechselwirkungen auf. Einen Überblick über eine Reihe dieser Untersuchungen gibt Cowley [29]. Die Komplexität der magnetischen Strukturen nimmt im Vergleich zu den Proben mit unmagnetischen Zwischenschichten zu. Beispielsweise koexistieren häufig langreichweitig gekoppelte Phasen und magnetische Strukturen, die sich auf einen einzelnen Block des entsprechenden Elements beschränken.



## Kapitel 3

# Molekularstrahlepitaxie

Zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von [Er|Tb] Schichtsystemen ist es notwendig, Proben mit einer sehr gut definierten kristallinen Ordnung herzustellen. Die Molekularstrahlepitaxie (Molecular Beam Epitaxy) ist das Verfahren, mit dem diese Anforderungen erfüllt werden können.

Im Rahmen meiner Diplomarbeit [30] wurden die Voraussetzungen für die systematischen Untersuchungen in dieser Arbeit geschaffen, indem der Wachstumsprozess im Institut für Streumethoden am IFF etabliert wurde. Dabei werden die Metalle in einer Ultrahochvakuumkammer verdampft und schlagen sich anschließend bei geeigneten Wachstumsbedingungen geordnet auf einem Substrat nieder. Restgasdrücke  $\leq 10^{-9}$  mbar sind Voraussetzung dafür, dass sich die Metallatome gradlinig in der Kammer ausbreiten können. Die MBE ermöglicht dadurch das einkristalline Wachstum von metallischen Schichten auf dem Substrat. Dabei kann die Struktur entlang der Wachstumsrichtung durch den Experimentator vorgegeben werden. Die typische Längenskala der so hergestellten Proben liegt zwischen 10 und 1000 Å. Schichtsysteme aus Seltenen Erden können seit Anfang der Achtziger Jahre epitaktisch hergestellt werden [31, 32]. Dazu muss zunächst ein Puffersystem auf einem Saphir Substrat aufgebracht werden, um chemische Reaktionen oder In-

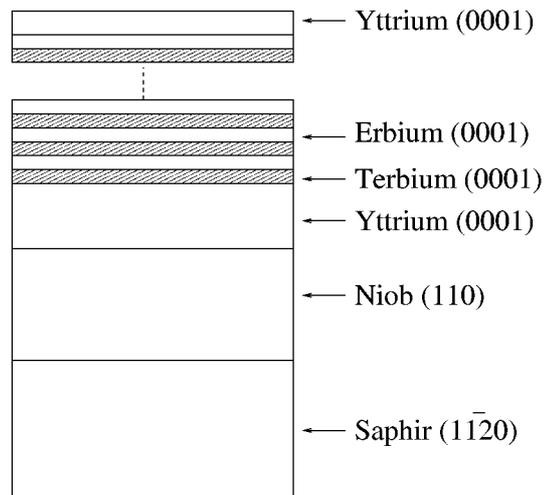


Abbildung 3.1: Schematische Ansicht des Übergitters aus Erbium und Terbium, typische Schichtdicken sind: Y: 200-300 Å, Er: 15-60 Å, Tb: 15-60 Å, Y: 600-2000 Å, Nb: 200-300 Å. In Klammern ist die jeweilige Oberflächenorientierung gegeben.

terdiffusion der Seltenen Erden zu vermeiden. In [32] wird dazu ein Niob-Film vorgeschlagen, da Niob sich mit den Seltenen Erden praktisch nicht mischt. Gleichzeitig wird diese Oberfläche von den Seltenen Erden mit einer (0001) Orientierung vollständig benetzt. BCC Niob kann epitaktisch mit einer (110) Oberfläche auf eine (11 $\bar{2}$ 0) Saphiroberfläche aufgebracht werden. Die Verspannungen nahe der Grenzfläche zweier unterschiedlicher Kristallsysteme (bcc Nb und hexagonale Seltene Erden) werden in einer mehrere hundert Å dicken Yttriumschicht abgebaut. Zum Abschluss einer Probe wird noch eine weitere Schicht zum Schutz der Seltenen Erden vor Oxidation aufgedampft. Einen schematischen Überblick über die Probenstruktur gibt Abbildung 3.1.

Im Folgenden wird der Wachstumsprozess des [Er|Tb]-System detailliert beschrieben. Die in situ Untersuchungsmethoden der Beugung langsamer Elektronen (**Low Energy Electron Diffraction**) und der Auger-Elektronen Spektroskopie (**AES**), mit denen die Oberflächen während des Wachstumsprozesses charakterisiert werden, werden außerdem kurz erläutert.

### 3.1 Beugung langsamer Elektronen

Aufgrund der geringen Eindringtiefe eignet sich die Beugung langsamer Elektronen gut zur Untersuchung von Oberflächen. Wenn die Elektronen mit einer Energie von 60 eV eingestrahlt werden, tragen etwa 90 % der gebeugten Elektronen nur Informationen über die ersten zwei Atomlagen. Insofern ist die Existenz eines LEED-Musters schon ein Beweis für eine periodisch aufgebaute Oberfläche, auf der sich vielleicht noch regelmäßig angeordnete Adsorbate befinden, aber keine amorphen Strukturen.

Vergleichbar mit anderen Streumethoden erhält man aus den Positionen der Streureflexe Informationen über die Gitterkonstanten an der Oberfläche der untersuchten Probe. Da die Beugung im Wesentlichen an zweidimensionalen Strukturen stattfindet, gibt es im Wellenvektorraum Linien parallel zur Oberflächennormalen, die bestimmten Gitterlinien in der Oberfläche zugeordnet sind (Abbildung 3.2).

Für die mathematische Beschreibung ist die Bornsche Näherung nicht ausreichend, begründet durch die starke Wechselwirkung der Elektronen mit den Oberflächenatomen. Trotzdem lassen sich aus den LEED-Bildern qualitative Informationen über die Struktur der Probenoberfläche gewinnen. Wachstumsinseln, die kleiner als die Kohärenzlänge der Elektronen ( $\sim (100\text{Å})$ ) sind, führen zum Aufweiten der Reflexe, da ihre Fouriertransformierten im reziproken Raum breiter werden. Größere Rauigkeit führt zu schwächeren Reflexen, da ein Teil der Intensität diffus gestreut wird. Der Vergleich von LEED-Bildern bei unterschiedlichen Wachstumsparametern erlaubt Aussagen über den Einfluss dieser Parameter auf die Morphologie der jeweiligen Oberfläche.

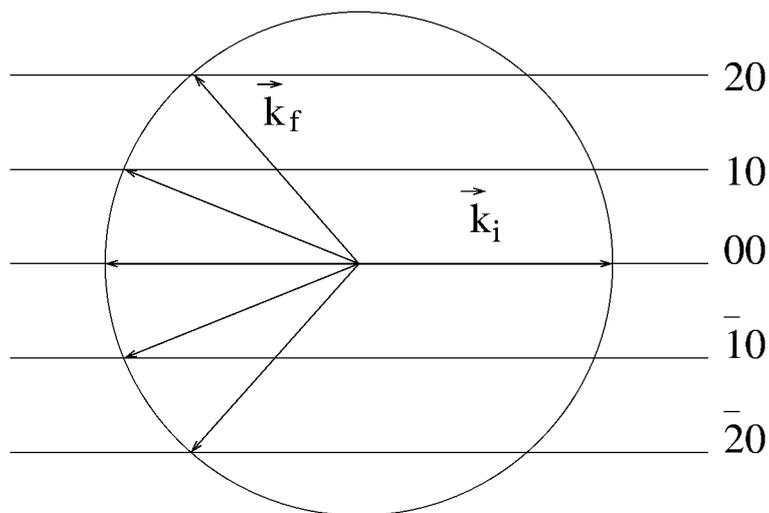


Abbildung 3.2: Ewaldkonstruktion für ein LEED-Experiment. Für eine ideale zweidimensionale periodische Struktur gibt es im reziproken Raum keine Punkte, sondern Linien parallel zur Oberflächennormalen.

## 3.2 Auger-Spektroskopie

Bei der Auger-Elektronen-Spektroskopie wird die Oberfläche mit Elektronen einer Energie von einigen keV beschossen. Diese sind in der Lage, Elektronen aus eng an den Kern gebundenen Zuständen herauszuschlagen. Die Atome können in einen Zustand niedrigerer Energie übergehen, indem ein Elektron aus einer äußeren Schale das Loch in der inneren Schale füllt. Die dabei freiwerdende Energie wird mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit dazu benutzt, ein weiteres Elektron aus dem Atomverband herauszulösen. Die kinetische Energie dieses Sekundärelektrons entspricht der Differenz zwischen verschiedenen Energieniveaus des Atoms und ist deshalb elementspezifisch.

Auf diese Weise erhält man Informationen über die chemische Zusammensetzung in oberflächennahen Bereichen, da die freie Weglänge für Elektronen mit üblichen Auger-Energien im Bereich von einigen  $10 \text{ \AA}$  liegt. An der Oberfläche kann mit dieser Methode ein Zehntel einer Monolage eines Elementes nachgewiesen werden. Bei Elementen mit einer hohen Auger-Empfindlichkeit liegt die Nachweisgrenze noch einen Faktor 10 niedriger.

Die Lage der im Sekundärelektronenspektrum auftretenden Auger-Peaks gibt Auskunft über die Elemente in der Nähe der Oberfläche und damit über deren Reinheit. Die Analyse der Intensität eines Auger-Peaks in Abhängigkeit von der Schichtdicke eines abdeckenden anderen Materials liefert Informationen über die Art des Wachstums. Dazu wird die Oberfläche durch Aufdampfen eines anderen Elements bedeckt. Die Auger-Elektronen der

unteren Lage müssen dann diese neu aufgedampfte Schicht durchdringen. Bei homogener Bedeckung führt dies zu einer Abschwächung des Auger-Signals der unteren Schicht:

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{d}{\Lambda}\right) \quad (3.1)$$

$d$  steht für die Dicke der neu aufgetragenen Schicht und  $\Lambda$  ist die mittlere Reichweite der Elektronen [33].

Nimmt die Intensität nicht exponentiell ab, oder verschwindet das Augersignal nicht bei einer Dicke, die dem Vielfachen der freien Weglänge der Augerelektronen entspricht, so deutet das darauf hin, dass in erheblichem Maß Interdiffusion oder Inselwachstum auftritt. Für diese Untersuchungen eignen sich vor allem Elektronen niedriger Energie (etwa 50 eV), da für diese Energie die mittlere Reichweite weniger als 10 Å beträgt.

### 3.3 UHV-Molekularstrahlepitaxieanlage

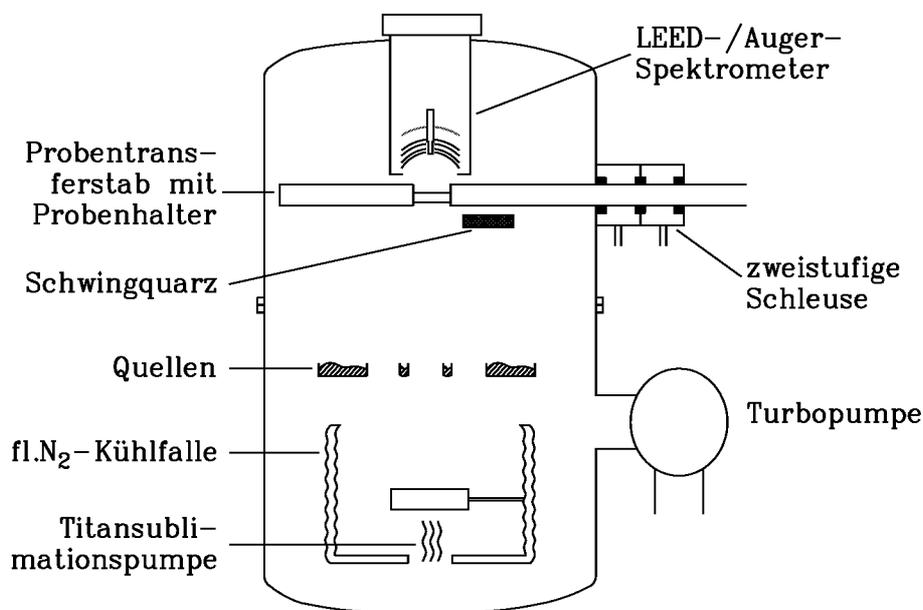


Abbildung 3.3: Schematische Abbildung der Ultrahochvakuum MBE-Anlage aus[34]

Die in dieser Arbeit untersuchten Schichtsysteme sind in der Ultrahochvakuum Molekularstrahlepitaxieanlage hergestellt worden, die im Detail bei Rücker [34] beschrieben wird. Eine schematische Übersicht über die Kammer gibt Abbildung 3.3.

Aus den Quellen werden die Materialien durch Elektronenbeschuss verdampft. Substrate können über den Probentransferstab durch eine zweistufige Schleuse in die Probenkammer

gebracht werden, ohne das Ultrahochvakuum zu brechen. Verschiedene Pumpeinrichtungen sorgen dafür, dass Restgasdrücke von bis zu  $0,8 \cdot 10^{-10}$  mbar erreicht werden.

Im Rahmen meiner Diplomarbeit [30] wurde ein Probenhalter entwickelt, der Substrattemperaturen von über  $1000^\circ\text{C}$  erlaubt. Diese Temperaturen sind notwendig, um das Substrat zu tempern und um epitaktisches Wachstum der Niobschicht zu gewährleisten. Die weiteren Einbauten, die der Analyse der aufgedampften Schichten dienen, werden nachfolgend beschrieben.

### 3.3.1 Schwingquarzmethode zur Bestimmung der Schichtdicke

Die Kontrolle der Aufdampfraten und der Schichtdicken erfolgt mit einem Quarzoszillator. Diese Technik beruht auf der Eigenschaft eines Schwingquarzkristalls, seine Eigenfrequenz proportional zu seiner Massenbelegung zu ändern. Mit der Information über die Dichte  $\rho$  des aufgedampften Materials kann man aus der Frequenzänderung pro Zeiteinheit die Aufdampfrate auf den Kristall bestimmen, bzw. mittels Integration die Schichtdicke. Bis zu einer Schichtdicke von  $10000 \text{ \AA}$  ist die Änderungsrate der Frequenz in guter Näherung proportional zur Aufdampfrate.

Wie in Abbildung 3.3 dargestellt, ist unmittelbar neben der Probenhalterung ein Schwingquarz eingebaut. Während des Einregelns der Aufdampfrate kann die Probe abgeschirmt werden, so dass nur der Quarzkristall vom Molekularstrahl getroffen wird. Der leicht unterschiedlichen Anordnung von Kristall und Probe bezüglich der Position der Quelle wird bei der Bestimmung der Schichtdicke durch einen Geometriefaktor Rechnung getragen.

### 3.3.2 LEED-/Auger-Spektrometer

Zur in situ Schichtcharakterisierung existiert ein kombiniertes Elektronenspektrometer, mit dem LEED- und AES-Analysen möglich sind. Es besteht aus vier Elektronengittern, die konzentrisch über der Probe angeordnet sind, und einer Elektronenkanone, die durch die Gitter hindurchstrahlt. Wie Abbildung 3.3 zeigt, muss die Probe nach dem Bedampfen um  $180^\circ$  gedreht werden, um sie mit dem Spektrometer betrachten zu können.

Im LEED -Modus emittiert die Kanone Elektronen geringer Energie, die an der Probenoberfläche gebeugt werden. Mit den Gittern wird ein verzögerndes Feld derart angelegt, dass nur Elektronen passieren können, die an der Probe ohne Energieverlust gestreut werden. Sekundärelektronen geringerer Energie werden abgeschirmt. Die Elektronen, die die Gitter passiert haben, werden auf einen Fluoreszenzschirm beschleunigt und erzeugen dort Leuchtpunkte. Die Positionen und Intensitäten der Reflexe lassen Rückschlüsse über die Struktur der Oberfläche zu. Eine Videokamera nimmt die Bilder vom Leuchtschirm auf, stellt sie auf einem Monitor vergrößert dar und bietet mittels des Programms AIDA (Automatic Image and Data Acquisition) [35] die Möglichkeit der Abspeicherung der Aufnahme auf Festplatte.

Im Auger-Modus emittiert die Elektronenkanone mit einer Energie  $E_{max} \approx 2800\text{eV}$ . Die

Optik ist als 'Retarding Field'-Analysator geschaltet, so dass nur Sekundärelektronen oberhalb einer bestimmten Energie gesammelt und als Strom zur externen Messung herausgeführt werden. So erhält man eine Information über die Intensität der sekundären Elektronen oberhalb einer Energie, die sich aus der eingestellten Spannung  $U$  ergibt:

$$I(U) \sim \int_{eU}^{E_{max}} N(E) dE$$

Mittels einer Lock-in-Schaltung wird dieses Signal zweimal differenziert. So erhält man die Ableitung der Intensität der Elektronen  $N(eU)$ :

$$\frac{dN(eU)}{dU}$$

Man betrachtet die Ableitung, um die Augerpeaks von dem hundertmal größeren kontinuierlichen Spektrum der Sekundärelektronen zu trennen. Hier treten die elementspezifischen Strukturen deutlicher hervor, da das relativ konstante kontinuierliche Spektrum herausdifferenziert wird.

Für die Elemente des Periodensystems sind diese Ableitungen bereits kartografiert [36]. Durch Vergleich mit Referenzspektren ist so eine chemische Analyse der Oberfläche möglich.

### 3.4 In situ Wachstumsanalyse

Das Verfahren zur Herstellung der Übergitter beruht auf dem Verfahren, das von Majkrzak et al. in [22] beschrieben wird. Für die in situ Analyse muss allerdings noch ein weiterer Arbeitsschritt eingeführt werden. Bei der LEED- und Auger-Analyse der Oberfläche werden Elektronen auf das isolierende Substrat geschossen. Dadurch kommt es zu Aufladungen, die eine Analyse unmöglich machen. Daher wird auf die Substrate vor dem Einschleusen in die MBE-Kammer ein schmaler Platinstreifen aufgesputtert, über den die Probe geerdet wird [37].

Um chemische Reaktionen mit dem Sauerstoff des Saphir-Substrats zu verhindern, wird zunächst eine Pufferschicht aus Niob aufgedampft. Nach [31] ordnet sich bcc Niob epitaktisch auf einer Saphir (11 $\bar{2}$ 0) Oberfläche in einer (110) Orientierung an. Dazu muss das Substrat auf eine Temperatur von 900 °C geheizt werden. Zur Reinigung der Oberfläche wird es vor dem Beginn der Bedampfung für ca. 20 Minuten bei noch leicht höheren Temperaturen getempert.

Das epitaktische Wachstum wird durch das LEED-Muster der (110) Oberfläche bestätigt (Abbildung 3.4). Üblicherweise beträgt die Schichtdicke der Niobpufferschicht 250-300 Å. Die Wachstumsraten liegen bei 0.5 Ås<sup>-1</sup>.

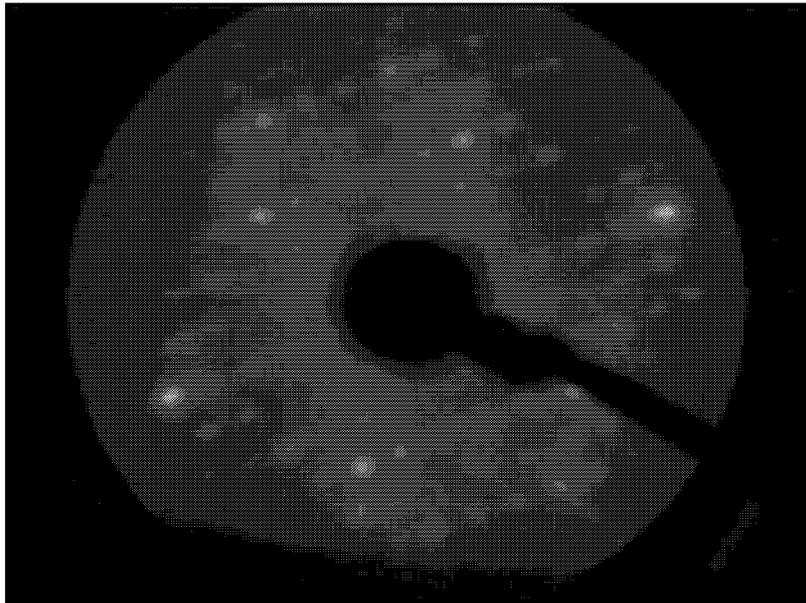


Abbildung 3.4: LEED-Aufnahme einer Niob (110) Oberfläche. Die Probe wurde nach der Bedampfung weitere 10 Minuten bei 910° C getempert. Die Primärelektronenenergie beträgt 81 eV.

Die hexagonale Kristallstruktur der Seltenen Erden wird in das Schichtsystem durch eine weitere Pufferschicht aus Yttrium eingeführt. Eine Yttrium (0001) Oberfläche benetzt eine Niob (110) Oberfläche vollständig [32]. Bei Wachstumstemperaturen von 500-700° C findet man sehr gutes epitaktisches Wachstum. Wir dampfen Yttrium bei einer Temperatur von 580° C auf und tempern anschließend für 10 Minuten bei 700° C. Die Wachstumsraten betragen üblicherweise ca.  $1\text{Ås}^{-1}$ . Dieses Verfahren führt zu gut kristallin geordneten Oberflächen, wie die LEED-Aufnahme Abbildung 3.5 zeigt. Die hexagonale Symmetrie des Yttriums ist deutlich zu erkennen. Die wesentliche Aufgabe dieser zweiten Pufferschicht ist die Relaxierung des Grenzflächenstress zwischen den unterschiedlichen Kristallsystemen. Daher sind Schichtdicken von einigen 100 Å notwendig. Bei der direkten Aufdampfung von Erbium oder Terbium auf Niob sind die Anteile von Erbium und Terbium in einer Multilagenprobe nicht ausschließlich durch die Struktur des Übergitters bestimmt, was die Interpretation der magnetischen Messungen erschwert.

Zur Bedampfung mit Erbium und Terbium müssen die Wachstumstemperaturen deutlich reduziert werden. Bei Temperaturen von 380° C und darüber tritt deutliche Interdiffusion zwischen den unterschiedlichen Materialien mit einer hexagonalen Gitterstruktur auf [30]. Diese Beobachtung stützt sich auf die Analyse der Augerspektren einer 'vergrabenen' Lage abhängig von der Schichtdicke des zuletzt aufgedampften Materials (Abbildung 3.6). Für den Übergang Tb|Y wird die Intensität des charakteristischen Signals bei 77 eV

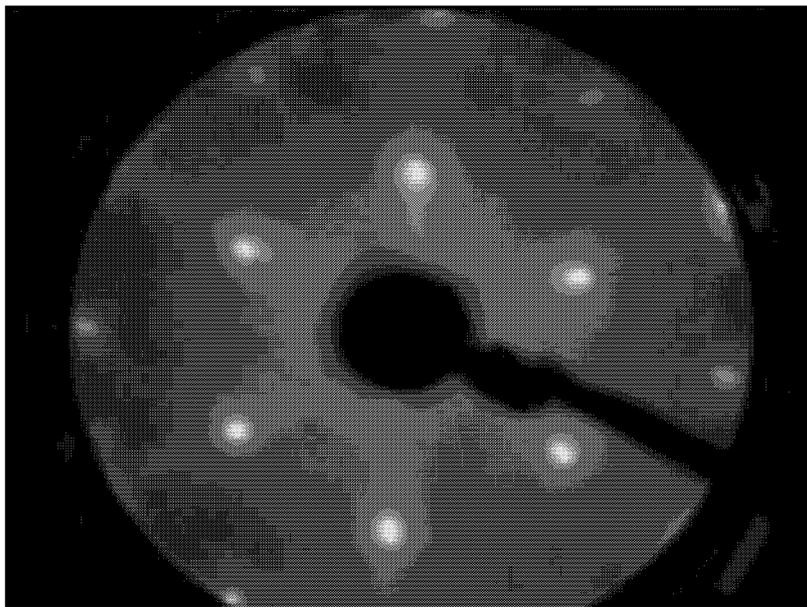


Abbildung 3.5: LEED-Aufnahme einer Yttrium (0001) Oberfläche. Die Probe wurde nach der Bedampfung weitere 10 Minuten bei 700°C getempert. Die Primärelektronenenergie beträgt 81 eV. Die hexagonale Symmetrie ist deutlich erkennbar. Die gut aufgelösten und intensiven Reflexe deuten auf eine gut geordnete Oberfläche.

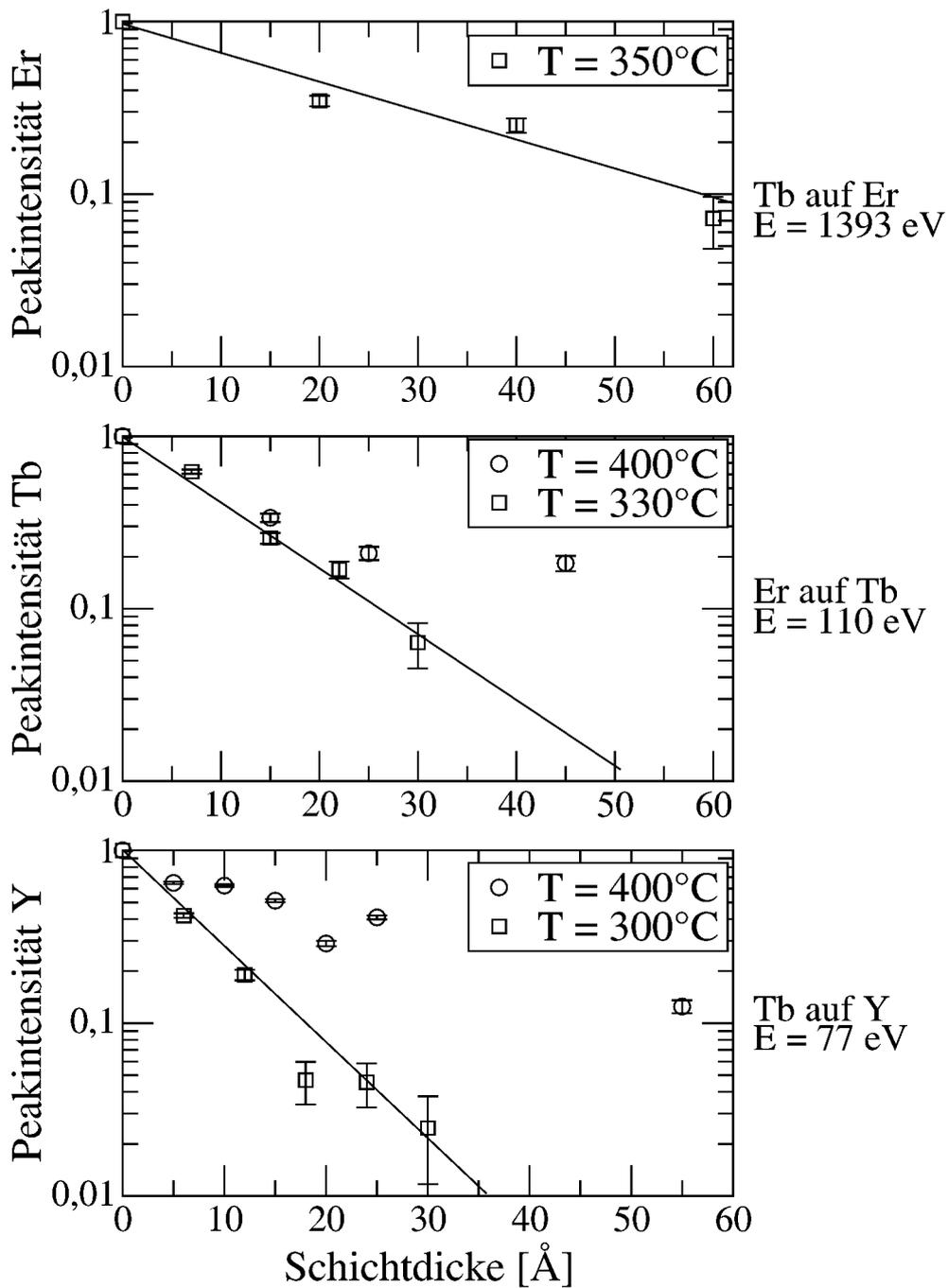


Abbildung 3.6: Peak to Peak Höhe des charakteristischen Signals im Augerspektrum in Abhängigkeit von der Schichtdicke der neu aufgedampften Schicht. Die Daten sind jeweils auf das Signal der reinen Oberfläche des Ausgangsmaterials normiert. Die durchgezogene Linie dient zur Orientierung.

untersucht, für den Übergang Er|Tb bei 110 eV. Für den Tb|Er-Übergang gibt es nur ein charakteristisches Signal bei 1393 eV. Die Grenzflächenempfindlichkeit ist aufgrund der großen mittleren Reichweite der Augerelektronen gering.

Die Wachstumstemperatur ist nach unten durch die Oberflächenbeweglichkeit der Adsorbatotope beschränkt. Bei Wachstumstemperaturen zwischen 330 °C und 350 °C bilden sich gut geordnete Erbium- und Terbiumoberflächen, wie die Abbildungen 3.7 und 3.8 zeigen. Die Wachstumsrate liegt für die Seltenen Erden zwischen 0,3 und 0,5 Ås<sup>-1</sup>. Die LEED-Reflexe sind für die beiden Materialien ähnlich scharf wie für die Yttriumschicht. Das lässt auf eine ähnliche Oberflächenstruktur innerhalb der Kohärenzlänge des Elektronenstrahls schließen.

Die LEED-Aufnahmen der Oberflächen ändern sich während des Wachstumsprozesses eines Übergitters, der sich über mehrere Tage erstreckt, nicht qualitativ. In dieser Phase der Präparation ist der Basisdruck in der MBE-Kammer kleiner als 10<sup>-10</sup> mbar. Wenn die Arbeiten an der Probe für mehrere Stunden unterbrochen werden, genügt ein 10 minütiges Anlassen der Probe bei der Wachstumstemperatur, um die Verunreinigungen wieder von der Oberfläche zu entfernen.

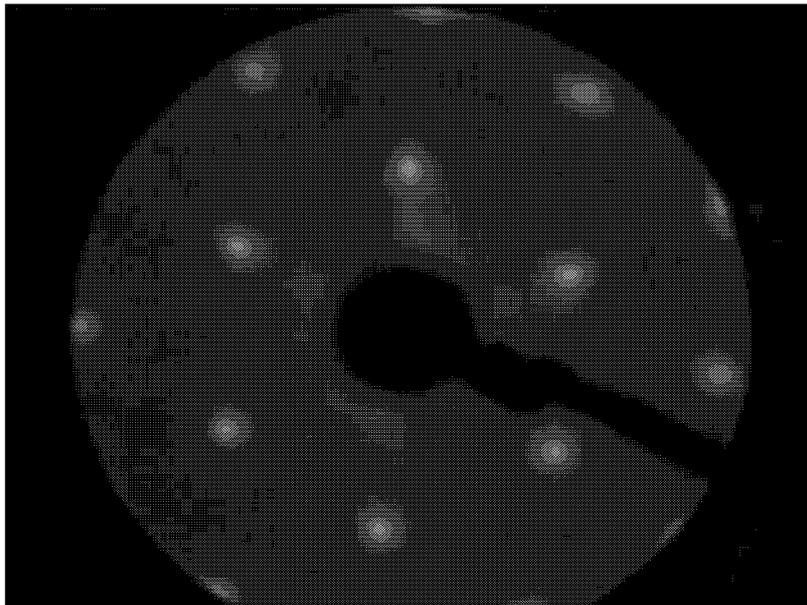


Abbildung 3.7: LEED-Aufnahme einer Terbium (0001) Oberfläche. Es handelt sich um die 75. Terbiumlage in einer [Er<sub>20</sub>|Tb<sub>20</sub>] Probe. Die Wachstumstemperatur beträgt 350 °C. Die Primärelektronenenergie beträgt 81 eV.

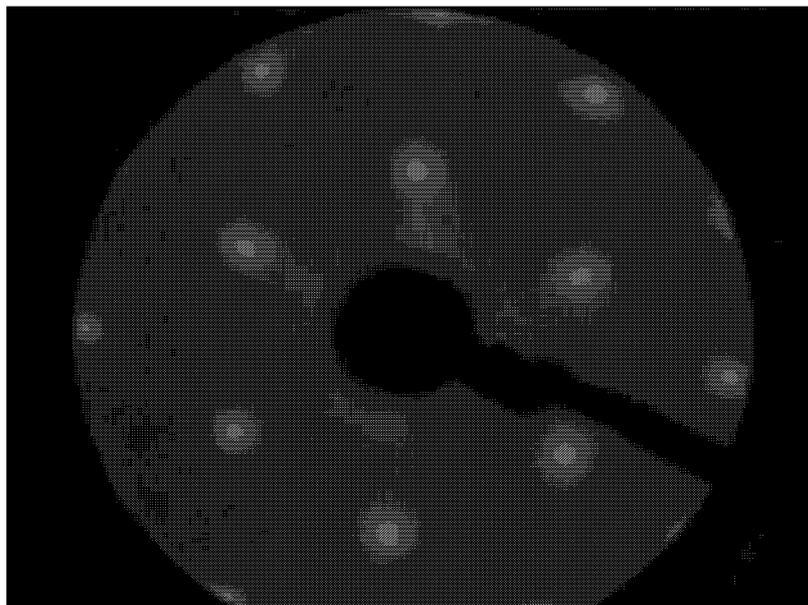


Abbildung 3.8: LEED-Aufnahme einer Erbium (0001) Oberfläche. Es handelt sich um die 80. Erbi-  
umlage in einer  $[Er_{20}|Tb_{20}]$  Probe. Die Wachstumstemperatur beträgt  $350^{\circ}C$ . Die Primärelektronen-  
energie beträgt  $81\text{ eV}$ .

Um den Einfluss der Übergitterstruktur auf die magnetische Ordnung zu untersuchen, werden Vergleichsmessungen an einer  $Er_{0,8}Tb_{0,2}$  Legierung durchgeführt, die als  $6000\text{ \AA}$  dicker Film auf einem Saphirsubstrat mit einer Niobpufferschicht aufgedampft wird. Erbium und Terbium werden gleichzeitig aufgedampft, dabei wird die Gesamtaufdampfrate und die Terbiumaufdampfrate aufgezeichnet. Das Substrat wird während der gesamten Bedampfung bei einer Temperatur von  $580^{\circ}C$  gehalten, um eine optimale Durchmischung der beiden Elemente zu gewährleisten. Aus dem gleichen Grund wird die Probe anschließend noch 15 Minuten bei  $700^{\circ}C$  getempert. Diese Probe zeichnet sich durch eine sehr schmale Mosaikverteilung aus, die Halbwertsbreite beträgt  $0,1^{\circ}$  verglichen mit  $0,2^{\circ}$  bzw.  $0,25^{\circ}$  in den Übergitterproben. Die exakte Zusammensetzung der Probe wird vom Zentralinstitut für chemische Analysen des Forschungszentrums Jülichs durch Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt. Demnach handelt es sich um eine  $Er_{0,82(1)}Tb_{0,18(1)}$  Legierung, wobei die Indices die Massenanteile angeben. Für ein unverändertes atomares Volumen und eine homogene Schicht lautet die Zusammensetzung  $Er_{0,8}Tb_{0,2}$ . In diesem Fall geben die Indices die Atomanteile an.

Um die Oberfläche der Probe vor Oxidation zu schützen, wird abschließend noch eine weitere Schicht aufgedampft. Im Rahmen dieser Arbeit werden entweder  $SiO$  Filme oder eine weitere Yttriumschicht verwendet. Die Verwendung der Yttriumschicht beruht auf

[38]. Es wurde gezeigt, dass die Oxidation der Yttriumschicht auf die obersten 100Å beschränkt ist. Für die Übergitter verwende ich daher eine 200-300 Å dicke Schutzschicht. Bei den Experimenten mit Röntgenstreuung unter streifendem Einfall im Rahmen von [30] traten unter anderem Probleme mit der oxidierten Schicht auf, da die Dicke a priori unbekannt und die Streukraftdichte nicht gut definiert ist. Deshalb werden Proben mit einem SiO-Film einer Dicke von 50 Å bei Raumtemperatur hergestellt. Dieses Material wird technisch in großem Maß als Schutzschicht verwendet, z.B. zur Beschichtung von Reflektoren, Spiegeln, Linsen und optischen Gittern. Die Morphologie einer SiO-Oberfläche wird von Babik [39] mittels diffuser Röntgenstreuung unter streifendem Einfall untersucht. Der Autor berichtet von wohldefinierten Filmen auf einem Saphirsubstrat mit einer Rauigkeit zwischen 2 und 12 Å, wobei ein Aufrauen des Films in Bezug auf die Rauigkeit des Substrats festgestellt wird.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass epitaktische Übergitter aus Erbium und Terbium auf einem Saphirsubstrat mit einem Niob- und Yttriumpuffer hergestellt werden können. Um eine gute Grundlage für das Wachstum zu bilden, sollte Niob bei einer Substrattemperatur von mindestens 900 °C aufgedampft werden. Da die Interdiffusion zwischen Niob und Yttrium nicht kritisch ist, erhält man eine sehr gute Oberfläche mit einer hcp Struktur, wenn mehrere hundert Å Yttrium bei einer Temperatur von ca. 600 °C aufdampft und anschließend getempert werden.

Die konkurrierenden Anforderungen an die Oberflächenbeweglichkeit und die Unterdrückung der Interdiffusion schränken die Wachstumstemperaturen für die Erbium- und Terbiumschichten auf den Bereich von 330 bis 350 °C ein. Die Wachstumsraten liegen dabei im Bereich von 0,5 Ås<sup>-1</sup>.

Die optimalen Wachstumsparameter sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

In diesem Kapitel werden die freien Oberflächen während des Wachstumsprozesses untersucht. Um die Grenzflächen in einer abgeschlossenen Probe zu untersuchen, benötigt man Sonden, die 100-10000 Å tief in die Proben eindringen. Daher wird im folgenden Kapitel die Untersuchung der Grenzflächen durch Röntgenstreuung beschrieben.

Material	$T_W$ [°C]	Rate [ $\text{\AA s}^{-1}$ ]	Tempern	Bemerkungen
SiO	RT	0,5		Schutzschicht
Y	200	1		Schutzschicht
Er	330-350	0,5		
Tb	330-350	0,5		
Y	580	1	15 min bei 700 °C	Einführung der hcp Struktur
Nb	900	0,5	10 min bei 900 °C	Verhindern von Reaktionen der Seltenen Erden mit Saphir
Saphir			20 min bei 915 °C	Substrat

*Tabelle 3.1: Wachstumsparameter: Die Wachstumstemperaturen  $T_W$  werden am Substrathalter gemessen, daher können sie von der tatsächlichen Substrattemperatur leicht abweichen. Die Wachstumsrate wird durch den Schwingquarz bestimmt.*



## Kapitel 4

# Grenzflächen in Schichtsystemen

Auch wenn die Herstellung epitaktischer Schichtsysteme aus Seltenen Erdmetallen schon lange bekannt ist, existieren wenige Arbeiten, die sich mit der exakten Morphologie der Grenzflächen beschäftigen. Im Wesentlichen werden die Proben über in situ Methoden wie die Beugung von hochenergetischen oder niederenergetischen Elektronen (RHEED und LEED) an der Oberfläche charakterisiert.

Daneben wird häufig die Weitwinkelbeugung eines Schichtsystems mit Röntgenstrahlung untersucht. Dazu wird das Beugungsspektrum entlang der Wachstumsrichtung des Schichtsystems gemessen. Im Fall von regelmäßigen Übergittern können aus der Analyse dieses Spektrums die Gitterkonstanten der einzelnen Konstituenten, die Doppellagendicke und die vertikale Ausdehnung der Grenzflächen bestimmt werden. Da der Wellenvektorübertrag auf die Wachstumsrichtung beschränkt ist, können keine Aussagen über die Eigenschaften der Grenzfläche in der Ebene gemacht werden.

In dieser Arbeit werden die Grenzflächen mit der Methode der diffusen Röntgenstreuung bei streifendem Einfall untersucht. Der Wellenvektorübertrag passt in diesem Fall zu den Dimensionen des Übergitters. Die diffuse Streuung erlaubt speziell die Untersuchung von Korrelationen in der Wachstumsebene, so dass eine vollständige statistische Beschreibung der Grenzflächen möglich ist.

Im Folgenden werden zunächst die theoretischen Grundlagen zur diffusen Streuung kurz dargelegt. Nach der Beschreibung der Experimente diskutiere ich die Ergebnisse im Rahmen der skizzierten Theorie.

### 4.1 Theoretische Beschreibung der diffusen Röntgenstreuung

Eine vollständige theoretische Beschreibung der diffusen Röntgenstreuung geben z.B. [40, 41]. In dieser Arbeit sollen nur die grundlegenden Überlegungen wiedergegeben werden, um die Ergebnisse der Probencharakterisierung zu erläutern. Im Wesentlichen folge ich dabei dem Ansatz von [41]. Die Streugeometrie zur Messung der diffusen Röntgenstreuung zeigt Abbildung 4.1. Zur Berechnung der gestreuten Intensität unterscheidet man zwei

Fälle

- Die Reflektivität wird durch das eindimensionale Streukraftdichteprofil in Richtung der Oberflächennormalen bestimmt. Für die Winkel der einfallenden und auslaufenden Welle mit der Probenoberfläche gilt  $\alpha_i = \alpha_f$ .
- Die diffuse Streuung unter beliebigen Winkeln  $\alpha_i$  und  $\alpha_f$  berücksichtigt auch die laterale Struktur der Streukraftdichte.

Für den Wellenvektorübertrag gilt:

$$\begin{aligned} Q_{\parallel} &= k(\cos \alpha_f - \cos \alpha_i) \\ Q_{\perp} &= k(\sin \alpha_f + \sin \alpha_i). \end{aligned} \quad (4.1)$$

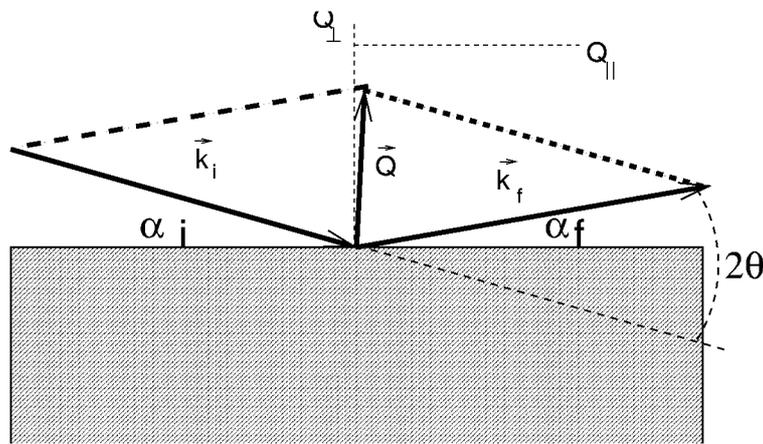


Abbildung 4.1: Streugeometrie:  $\alpha_i$  ist der Winkel zwischen einfallendem Strahl und der Probenoberfläche, entsprechend  $\alpha_f$  für den auslaufenden Röntgenstrahl. Der Wellenvektorübertrag  $\vec{Q}$  kann in eine Komponente senkrecht zur Probenoberfläche  $Q_{\perp}$  und in eine Komponente in der Probenoberfläche  $Q_{\parallel}$  zerlegt werden. In den Messungen bei streifendem Einfall gilt:  $Q_{\perp} \gg Q_{\parallel}$

### 4.1.1 Reflektivität

Die Reflektivität von Röntgenstrahlung an einer Grenzfläche zwischen unterschiedlichen Medien wird erstmals von Parrat [42] beschrieben. Die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit beschränken sich auf die Messung der Reflektivität für Streuwinkel  $2\theta \leq 15^\circ$  bei einem Betrag des Wellenvektors  $k \approx 4 \text{ \AA}^{-1}$ . Das Spektrum erstreckt sich nach Gleichung 4.1 über einen Bereich  $0 < Q_{\perp} < 0,8 \text{ \AA}^{-1}$ . Damit sind die Wellenvektorüberträge so klein, dass nicht die Atomabstände aufgelöst werden. Stattdessen wird das Streuvermögen

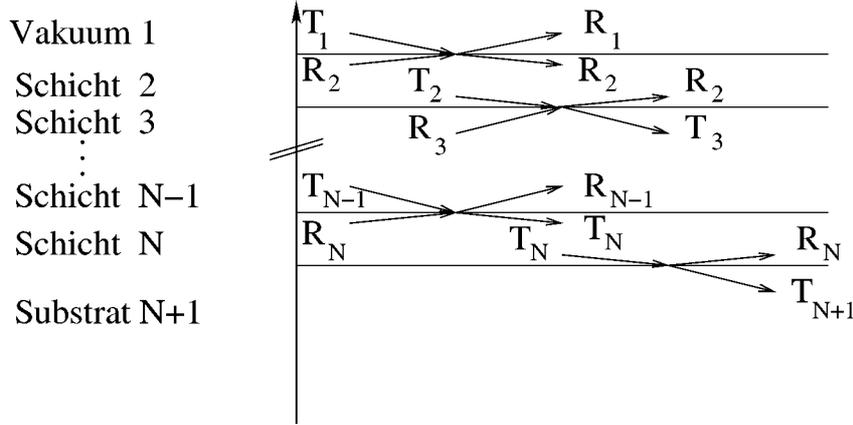


Abbildung 4.2: Koordinatensystem und Bezeichnungen eines Schichtsystems. Die Amplituden der jeweils reflektierten und transmittierten Wellen  $R_j$  bzw.  $T_j$  werden den Wellenvektoren zugeordnet.

einer ganzen Schicht in der Kontinuumsnäherung durch ihren Brechungsindex  $n_j$  charakterisiert. Für ideal glatte Grenzflächen wird der Röntgenstrahl aufgrund der Änderung des Brechungsindex beim Übergang in ein anderes Medium gebrochen und reflektiert. Im speziellen tritt an der Grenzfläche zum Vakuum Totalreflexion für  $\alpha_i < \theta_c$  (Grenzwinkel der Totalreflexion) auf, da das Vakuum für Röntgenstrahlung mit einer Energie von  $\approx 10$  keV optisch dichter als die kondensierte Materie ist. Da bei gleichem Einfallswinkel nur Wellenvektorüberträge in Richtung der Oberflächennormalen vorkommen, gilt für eine linear polarisierte elektromagnetische Welle  $\mathcal{E}$  eine eindimensionale Wellengleichung:

$$\frac{d^2 \mathcal{E}}{dz^2} + k_z^2 n^2(z) \mathcal{E} = 0 \quad (4.2)$$

Um die reflektierte Intensität zu bestimmen, löst man die Wellengleichung für die elektromagnetische Welle rekursiv unter Berücksichtigung der Stetigkeitsbedingungen an den Grenzflächen. Die Amplituden der an einer Grenzfläche  $j$  transmittierten und reflektierten ebenen Welle  $T_j$  und  $R_j$  stehen in dem Verhältnis

$$X_j = \frac{R_j}{T_j} = e^{-2ik_{z,j}z_j} \frac{r_{j,j+1} + X_{j+1}e^{2ik_{z,j+1}z_j}}{1 + r_{j,j+1}X_{j+1}e^{2ik_{z,j+1}z_j}} \quad (4.3)$$

Die  $k_{z,j}$  bezeichnen die Komponenten der Wellenvektoren senkrecht zur Oberfläche. Im spekulären Fall gilt:

$$k_{z,j} = k_{z,j}^i = k_{z,j}^f = k_1 \sqrt{n_j^2 - 1} \cos \alpha_i^2, \quad k_1 : \text{Vakuumwellenvektor} \quad (4.4)$$

$$r_{j,j+1} = \frac{k_{z,j} - k_{z,j+1}}{k_{z,j} + k_{z,j+1}} \quad (4.5)$$

sind die sogenannten Fresnelkoeffizienten für den Übergang von der Schicht  $j$  in die Schicht  $j + 1$ . Da die Röntgenstrahlung mit den verwendeten Energien das Substrat nicht durchdringen kann, verschwindet die reflektierte Amplitude für die untere Grenzfläche des Substrats  $R_N + 1 = 0$ , womit sich die übrigen Koeffizienten berechnen lassen. In die Berechnung der Reflektivität geht die lateral gemittelte Grenzflächenposition  $z_j$  ein, wodurch die Schichtdicken bestimmt sind.

Die Annahme von ideal glatten Grenzflächen kann in einer realen Probe nicht mehr aufrecht gehalten werden. Effekte wie Grenzflächenrauhigkeit oder Interdiffusion führen dazu, dass das Brechungsindexprofil nicht mehr durch eine Stufenfunktion beschrieben werden kann. Wenn der Abstand der tatsächlichen Grenzfläche von der gemittelten Grenzflächenposition als eine Gaussverteilung der Breite  $\sigma_j$  angenommen wird, ergibt sich ein Brechungsindexprofil in der Form

$$n_j(z) = \frac{n_j + n_{j+1}}{2} - \frac{n_j - n_{j+1}}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{z - z_j}{\sqrt{2}\sigma_j}\right) \quad (4.6)$$

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-t^2) dt.$$

Durch diesen Ansatz werden die Fresnelkoeffizienten in der Form

$$\tilde{r}_{j,j+1} = r_{j,j+1} \exp(-2\sigma_j^2 k_{z,j} k_{z,j+1}) \quad (4.7)$$

modifiziert. Die Aufweitung der Grenzflächen wird also über die Größen  $\sigma_j$  berücksichtigt.

### 4.1.2 Diffuse Streuung

In Abbildung 4.1 tritt nicht nur die bis jetzt behandelte spekuläre Reflektivität auf. Messungen unter beliebigen Winkeln  $\alpha_i$  und  $\alpha_f$  untersuchen die diffuse Streuung. Im Fall von epitaktisch gewachsenen Schichtsystemen verursachen Abweichungen von der ideal glatten Struktur von Grenzflächen diffuse Streuung, wie nachstehend noch dargelegt wird. Da die Komponente  $Q_{\parallel}$  des Wellenvektorübertrags nicht verschwindet, enthält die diffuse Streuung die Information über die laterale Struktur der Probe.

Da die Wellengleichung 4.2 dieselbe formale Struktur wie die Schrödinger Gleichung hat, kann der Formalismus der zeitunabhängigen Störungstheorie analog übertragen werden. Die im vorigen Kapitel hergeleitete Wellengleichung für ein Schichtsystem mit ideal glatten Grenzflächen stellt das ungestörte System dar. Die Abweichungen der realen Grenzfläche von der idealen Grenzfläche definieren die Störung (s. Abb. 4.3). Diese Beschreibung der diffusen Streuung wird in der Literatur als 'distorted wave Born approximation' (DWBA) bezeichnet. Sie berücksichtigt, dass im Bereich der Totalreflexion nicht mehr von einer schwachen Wechselwirkung zwischen Wellenfeld und Probe ausgegangen werden kann. Daher ist die einfache kinematische Näherung, in der die ungestörten Wellenfunktionen ebene Wellen sind, nicht mehr ausreichend.

Das Streubild im Experiment hängt nicht direkt von der Funktion  $\phi_j(\vec{\rho})$  ab, die die Abweichungen der realen Grenzfläche von der idealen beschreibt. Stattdessen wird die Intensität in erster Näherung von Paarkorrelationen bestimmt, die den Grenzflächenpunkt  $\vec{\rho}$  mit einem Punkt  $\vec{\rho} + \vec{R}$  in Beziehung setzen. Dabei ist  $\vec{\rho}$  ein zweidimensionaler Vektor in der gemittelten Grenzfläche  $j$ .

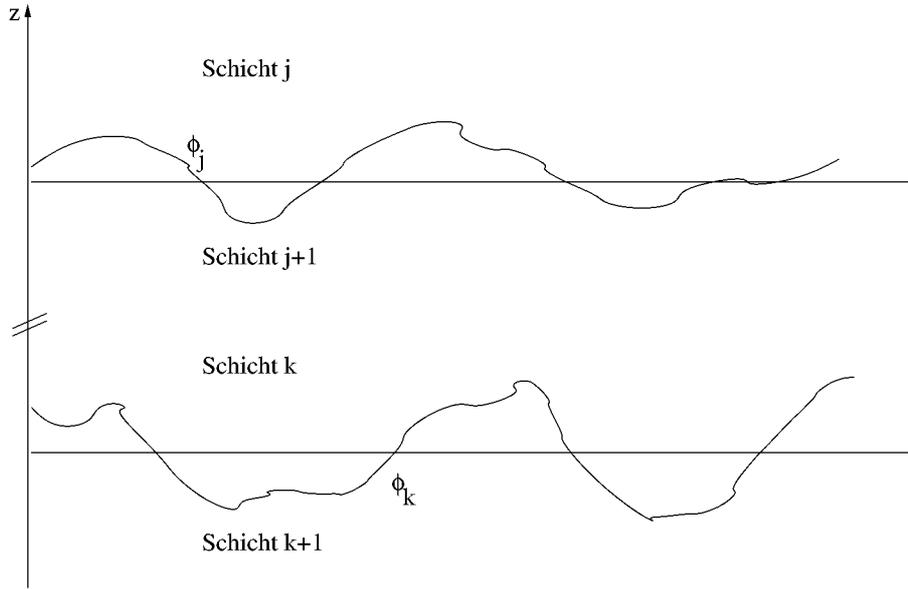


Abbildung 4.3: Veranschaulichung der Grenzflächenkorrelationsfunktionen. Der Verlauf der Grenzfläche zwischen der Schicht  $j$  und der Schicht  $j + 1$  wird durch die Funktion  $\phi_j(|\vec{\rho}|)$  beschrieben.

### 4.1.3 Statistische Beschreibung von Grenzflächen

Nach dem zuvor Gesagten sind die Größen, die die diffuse Streuung bestimmen, die Korrelationsfunktionen der Grenzflächen. Für die Korrelationen innerhalb einer Grenzfläche definiert man die *Höhen-Höhen-Autokorrelationsfunktion* (AKF) [41]

$$C_j(\vec{R}) = C_{jj}(\vec{R}) = \langle \phi_j(\vec{\rho}) \phi_j(\vec{\rho} + \vec{R}) \rangle . \quad (4.8)$$

Den Zusammenhang zwischen unterschiedlichen Grenzflächen gibt die *Kreuz-Korrelationsfunktion* [41]

$$C_{jk}(\vec{R}) = \langle \phi_j(\vec{\rho}) \phi_k(\vec{\rho} + \vec{R}) \rangle \quad (4.9)$$

wieder. Dabei verläuft der Mittelungsprozess über die Grenzflächenkoordinate  $\vec{\rho}$ . Die Annahme einer normalverteilten, in  $\vec{\rho}$  isotropen Funktion  $\phi_j(|\vec{\rho}|)$  zusammen mit der fraktalen Beschreibung einer Grenzfläche führt auf die Form

$$C_j(R) = \sigma_j^2 e^{-(R/\xi_j)^{2h_j}} \quad (4.10)$$

für die AKF [41]. In dieser Gleichung tauchen die RMS Rauigkeit  $\sigma_j$  auf, der sogenannte Hurst-Parameter  $h_j$  und die laterale Korrelationslänge  $\xi_j$ .  $\sigma_j$  ist aus der Analyse der Reflektivität schon bekannt. Sie ist ein Maß dafür, welche Abweichungen von der idealen Grenzfläche überhaupt auftreten können. Der Hurst Parameter beschreibt, wie zerklüftet eine Grenzfläche auf einer gegebenen Längenskala aussieht (s. Abb. 4.4). Die laterale Korrelationslänge gibt an, auf welcher Längenskala typische Strukturen zu erkennen sind.

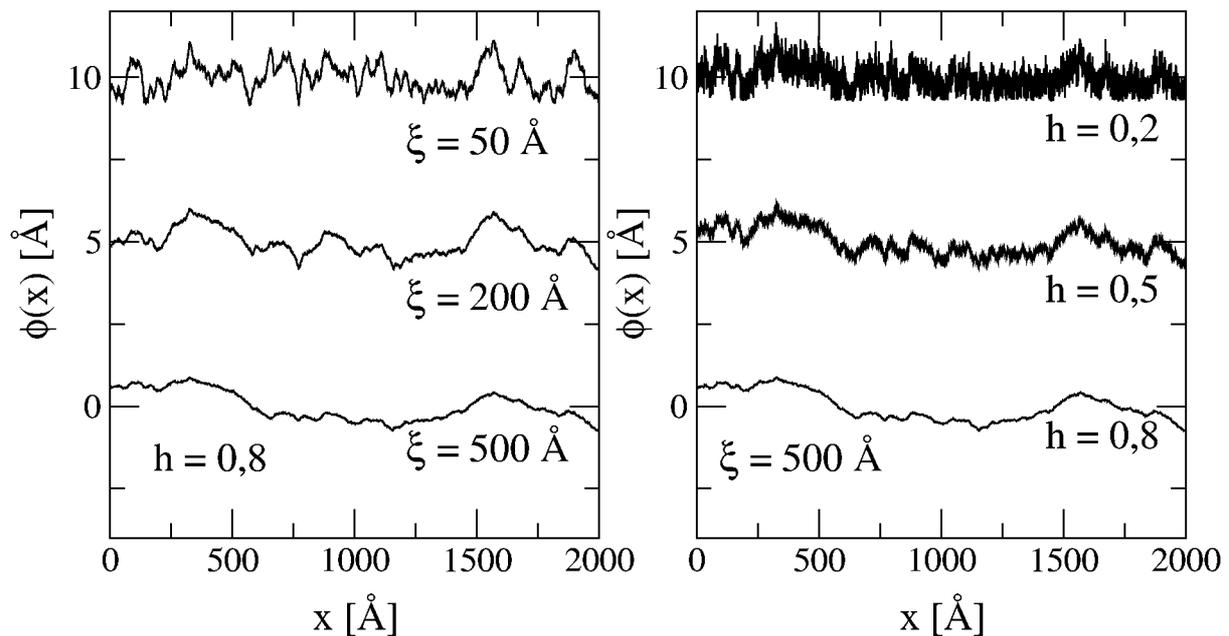


Abbildung 4.4: Eindimensionale Höhenverläufe für verschiedene Hurstparameter  $h$  und Korrelationslängen  $\xi$ . Die Kurven werden für eine Grenzflächenrauigkeit  $\sigma = 1 \text{ \AA}$  berechnet. Sie sind aus Gründen der Übersichtlichkeit vertikal versetzt. Nach [39]

Die bisherigen Ausführungen beziehen sich nur auf die Korrelationen innerhalb einer gegebenen Grenzfläche. In einem Vielschichtsystem können aber auch verschiedene Grenzflächen korreliert sein. Ein Maß dafür ist die senkrechte Korrelationslänge  $\xi_{\perp}$ . Die genaue Herleitung und Definition dieser Größe wird in [41] gegeben. Im diffusen Streuspektrum bewirkt eine starke Korrelation, dass die diffuse Streuung in  $Q_{\perp}$ -Richtung stark strukturiert ist. Es kommt zur Bildung sogenannter ‘Braggsheets’, was bedeutet, dass die Beiträge verschiedener Grenzflächen konstruktiv interferieren. Dahingegen führt eine schwache Korrelation zu einer im gesamten Winkelraum gleichmäßig verteilten Intensität.

#### 4.1.4 Kontrastvariation

Für die Röntgenstrahlung sind die Grenzflächen in einer Probe nur sichtbar, wenn sich der Brechungsindex beim Übergang von einem Medium in ein anderes ändert. Der Brechungsindex eines Mediums ist gegeben durch [43]:

$$n = 1 - \frac{N_A}{2\pi} r_0 \lambda^2 \sum_j \rho_j \cdot f_j \quad (4.11)$$

$$\equiv 1 - \delta - i\beta. \quad (4.12)$$

Hierbei steht  $\rho_j$  für die molaren Dichten der beteiligten Elemente und  $f_j$  für die atomaren Formfaktoren.  $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$  ist die Avogadrozahl,  $r_0 = 2,818 \cdot 10^{-13}$  cm der klassische Elektronenradius und  $\lambda$  die Wellenlänge. Den atomaren Formfaktor in Vorwärtsrichtung kann man näherungsweise darstellen als:

$$f_j = Z_j + f'_j(E) + i f''_j(E). \quad (4.13)$$

$Z_j$  ist die Ordnungszahl des Elements und  $E$  die Energie der Röntgenphotonen.  $f'(E)$  und  $f''(E)$  sind Dispersionskorrekturen, die berücksichtigen, dass die im Atom gebundenen Elektronen ein schwingungsfähiges System darstellen, das von einem elektromagnetischen Strahlungsfeld angeregt werden kann. Die Ordnungszahlen von Erbium ( $Z_{Er} = 68$ ) und Terbium ( $Z_{Tb} = 65$ ) und die molaren Dichten ( $\rho_{Er} = 0,054 \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $\rho_{Tb} = 0,052 \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$  [44]) unterscheiden sich kaum. Deshalb existiert nur ein schwacher Kontrast an den entsprechenden Grenzflächen. Allerdings werden die Dispersionskorrekturen bedeutend, wenn die Photonenenergie nahe der Absorptionskante eines Elements liegt, so dass es zur Resonanz kommen kann. Entsprechend kann durch die Wahl einer geeigneten Röntgenenergie der Kontrast zwischen zwei Schichten vergrößert werden. Dadurch trägt diese Grenzfläche stärker zum Spektrum bei. Ebenso kann der Einfluss einer Grenzfläche verkleinert werden, wenn die Brechungsindices aneinander angepasst werden.

## 4.2 Beschreibung der Messungen

Die Messungen zur Untersuchung der diffusen Streuung von [Er|Tb]-Schichtsystemen wurden am Instrument C1 des Hamburger Synchrotronstrahlungslabors (HASYLAB) durchgeführt. Das Instrument nutzt die Synchrotronstrahlung eines Ablenkmagneten. Der Fluss beträgt  $10^9$  Photonen  $\cdot$  mm $^{-2}$ s $^{-1}$ . Ein fokussierender Spiegel und zwei Blendensysteme definieren den Strahl vor der Probe. Durch einen Silizium (1 1 1)-Doppel-Monochromator wird die Energie der Photonen festgelegt. Der erste Kristall ist über eine dünne Indium-Folie thermisch an eine wasserdurchflossene Kupferplatte angekoppelt. Die Feineinstellung des Beugungswinkels erfolgt über ein Goniometer, das von einer Piezokeramik angetrieben wird. Das Goniometer stellt das Stellglied einer Regelstrecke dar, welches die Strahlintensität am Ausgang des Monochromators konstant hält (Monochromatorstabilisierung MOSTAB). Zwei Zählkammern, eine hinter dem Monochromatorblendensystem, und eine zweite hinter dem zweiten Blendensystem direkt vor der Probe, dienen als Monitor. Als Detektor wird ein NaJ-Szintillations-Detektor mit integriertem Photomultiplier verwendet. Da der dynamische Bereich des Detektors nicht den Bereich abdeckt, über den die Reflektivität und diffuse Streuung gemessen wird, schwächt ein Absorberrad, das mit Al-Folien unterschiedlicher Dicke bestückt ist, die einfallende Intensität ab. Die Probe wird horizontal in eine Probenkammer eingebaut, die mit Helium geflutet wird. Dadurch wird die Oxidation an der Probenoberfläche während des Experiments verhindert. Die Messungen werden nur in der vertikalen Streuebene durchgeführt, da der vom Synchrotron kommende Strahl in dieser Richtung sehr gut definiert ist. Die Auflösung in Richtung von  $Q_{\perp}$  beträgt dadurch bei geeigneten Blendeneinstellungen etwa  $10^{-3}$  Å $^{-1}$ . Vertikale Strukturen können also aufgelöst werden, so lange die entsprechende Längenskala kleiner als 1000 Å ist.

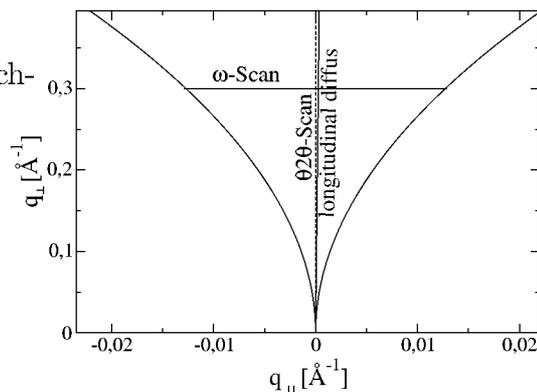


Abbildung 4.5: Verlauf der unterschiedlichen Messungen im reziproken Raum. Der Probenhorizont schränkt den Bereich der erreichbaren  $Q_{\parallel}$  ein. Bei kleinen  $2\theta$ -Winkeln können daher nur langreichweitige laterale Korrelationen untersucht werden.

Die unterschiedlichen Messungen zur Untersuchung der Streuung unter streifendem Einfall sind in Abbildung 4.5 dargestellt. Zur Messung der Reflektivität werden  $\theta 2\theta$ -Scans durchgeführt, d.h., wenn die Probe um den Winkel  $\theta$  verkippt wird, dann wird der Detektor um den Winkel  $2\theta$  nachgefahren. Es gilt also  $\alpha_i = \alpha_f = \theta$ .

In die Intensität geht natürlich auch die diffuse Streuung mit ein. Diese wird näherungsweise absepariert, indem man eine weitere Messung durchführt für die nicht  $\alpha_i = \alpha_f$  gilt,

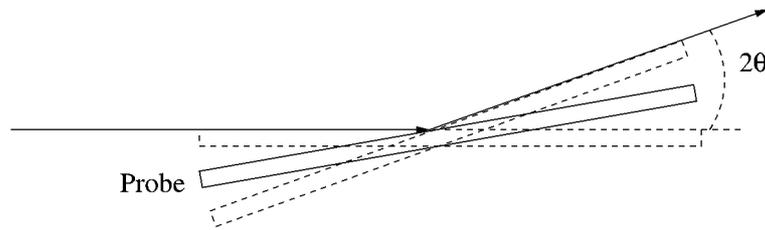


Abbildung 4.6: Bei einem gegebenen  $2\theta$  Winkel wird der Bereich der  $\alpha_i$  und  $\alpha_f$  Winkel durch den Probenhorizont eingeschränkt.

sondern  $\alpha_i = \alpha_f + \Delta$ , sogenannte longitudinal diffuse Messungen.

$\Delta$  wird so klein gewählt, dass die wahre Reflektivität in guter Näherung durch Subtraktion der beiden Messungen gewonnen wird. Übliche Werte für  $\Delta$  sind  $0,05^\circ$ . Die longitudinal diffusen Messungen beinhalten aber noch mehr Information. Vertikale Korrelationen in der Probe führen dazu, dass Maxima in der Reflektivität und der longitudinalen Messung bei gleichem  $Q_\perp$  auftreten. Ein Beispiel für die Reflektivität und einen longitudinal diffusen Scan zeigt Abbildung 4.8. Auffallend ist, dass für alle untersuchten Proben die diffuse Streuung selbst bei großen Streuwinkeln wenigstens eine Größenordnung kleiner als die Reflektivität bleibt. In MBE-hergestellten Schichtsystemen aus Übergangsmetallen fällt die Reflektivität schon für  $Q_\perp > 0,5 \text{ \AA}^{-1}$  auf das Niveau der diffusen Streuung ab.

Messungen, bei denen die Proben bei einem festen Streuwinkel  $2\theta$  gedreht werden -sogenannte  $\omega$ -Scans-, geben Auskunft über die lateralen Korrelationen, da die Komponente  $Q_\perp$  des Streuvektors näherungsweise unverändert bleibt. Der Bereich der erreichbaren  $\alpha_i$  und  $\alpha_f$  liegt bei gegebenem  $2\theta$  Winkel zwischen  $0$  und  $2\theta$  (s. Abb. 4.6). Der Probenhorizont schränkt die erreichbaren Werte für  $Q_\parallel$  je nach gegebenem  $Q_\perp$  ein, d.h. mit Röntgenstrahlung können bei den verwendeten Energien nur positive Winkel  $\alpha_i$  und  $\alpha_f$  gemessen werden.

### 4.3 Analyse und Interpretation der Reflektivität

Im Rahmen meiner Diplomarbeit [30] wurde ebenfalls die Reflektivität von [Er|Tb] Schichtsystemen untersucht. Damals konnten keine befriedigenden Anpassungen der Messungen gefunden werden. Da die Vorkenntnisse über die Grenzflächen zu gering waren, lieferten die Anpassungen mit 4 Parametern pro Schicht keine eindeutigen Ergebnisse. In der vorliegenden Arbeit werden daher systematisch die Eigenschaften der einzelnen Pufferschichten untersucht.

Die Abbildung 4.7 zeigt die Reflektivität einer Tb|Er|Tb-Dreifachschicht einschließlich des Puffers Y|Nb-Puffers und der SiO-Oxidationsschutzschicht. Die Reflektivität wird von

Proben in verschiedenen Phasen des Wachstumsprozesses gemessen: Zunächst das reine Puffersystem Y|Nb|Saphir, dann eine Terbiumlage auf diesem Puffer, dann Er|Tb und schließlich die vollständige Dreifachschicht.

In dieser Probe existieren die selben Grenzflächen wie in einem Übergitter. Bei den letzten beiden Proben wird die Methode der Kontrastvariation angewendet. Die Grenzfläche zwischen Erbium und Terbium trägt aufgrund der ähnlichen Ordnungszahl weit entfernt von den Absorptionskanten der Elemente nur schwach zur Reflektivität bei. Gleichzeitig sind die Realteile der Brechungsindices von Yttrium und Terbium in der Terbium  $L_{III}$ -Kante fast identisch.

Die Reflektivität wird im Bereich  $Q_{\perp} > 0.3 \text{ \AA}^{-1}$  in allen Proben von den Eigenschaften des Puffersystems bestimmt, da dort die Kontraste zwischen den einzelnen Lagen am größten sind. Dadurch sind die Modellparameter der entsprechenden Lagen gut definiert.

Die Messdaten werden mit dem Programm 'fitspecref' von Emmanuel Kentzinger angepasst. Es verwendet den oben beschriebenen Formalismus zur Berechnung der Reflektivität. Neben den Modellparametern, die die Eigenschaften der einzelnen Lagen berücksichtigen, gehen mehrere Korrekturterme in die Berechnung der Intensität ein.

1. Die Reflektivität hängt von der Anzahl der Photonen ab, die auf die Probe treffen. Bei kleinen Winkeln deckt die Probe aber nur einen Teil des vom Synchrotron kommenden Strahls ab. Daher wird das Totalreflexionsplateau erst bei einem endlichen Winkel erreicht.
2. Die instrumentelle Auflösung geht über die Faltung der berechneten Intensität mit einer Gaussfunktion ein. Die Breite der Gaussfunktion beträgt  $0,001 \text{ \AA}^{-1}$ .
3. Zur berechneten Intensität wird ein konstanter Untergrund addiert. Für alle Proben liegt dieser Untergrund deutlich unter dem Niveau der diffusen Streuung.

Für die Messungen mit Kontrastvariation können die Messungen bei unterschiedlichen Energien simultan angepasst werden. Die Modellparameter der Anpassungen sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. Die Startwerte für die Brechungsindices stammen aus der Datenbank des Berkeley Laboratory [45].

Probleme treten bei der Anpassung der Messungen mit SiO-Schicht auf. Die einzelnen Anpassungen zeigen deutliche Abweichungen in Bezug auf den Brechungsindex, die Schichtdicken und die Grenzflächenaufweichung. Die Summe aus  $\sigma$  und  $D$  liegt allerdings immer im Bereich der nominell aufgedampften Schichtdicke.

Die Substratrauhigkeiten sind bei allen Proben sehr gering. Mit Ausnahme der Dreifachschicht (die Zusammensetzung dieser Probe lautet SiO|Tb|Er|Tb|Y|Nb|Saphir) gilt das auch für die Grenzfläche Y|Nb. Im weiteren Verlauf des Wachstums werden die Bereiche, in denen der Übergang stattfindet, größer. Das wesentliche Augenmerk liegt auf den Eigenschaften der Erbium- und Terbiumschichten. Der Übergang von einem Material

---

in das benachbarte vollzieht sich auf einer Länge von 8-12 Å. Das entspricht etwa 3-4 Atomlagen. Ähnliche Werte werden auch für andere Schichtsysteme aus Seltenen Erden mittels Weitwinkelbeugung gefunden [21] [46].

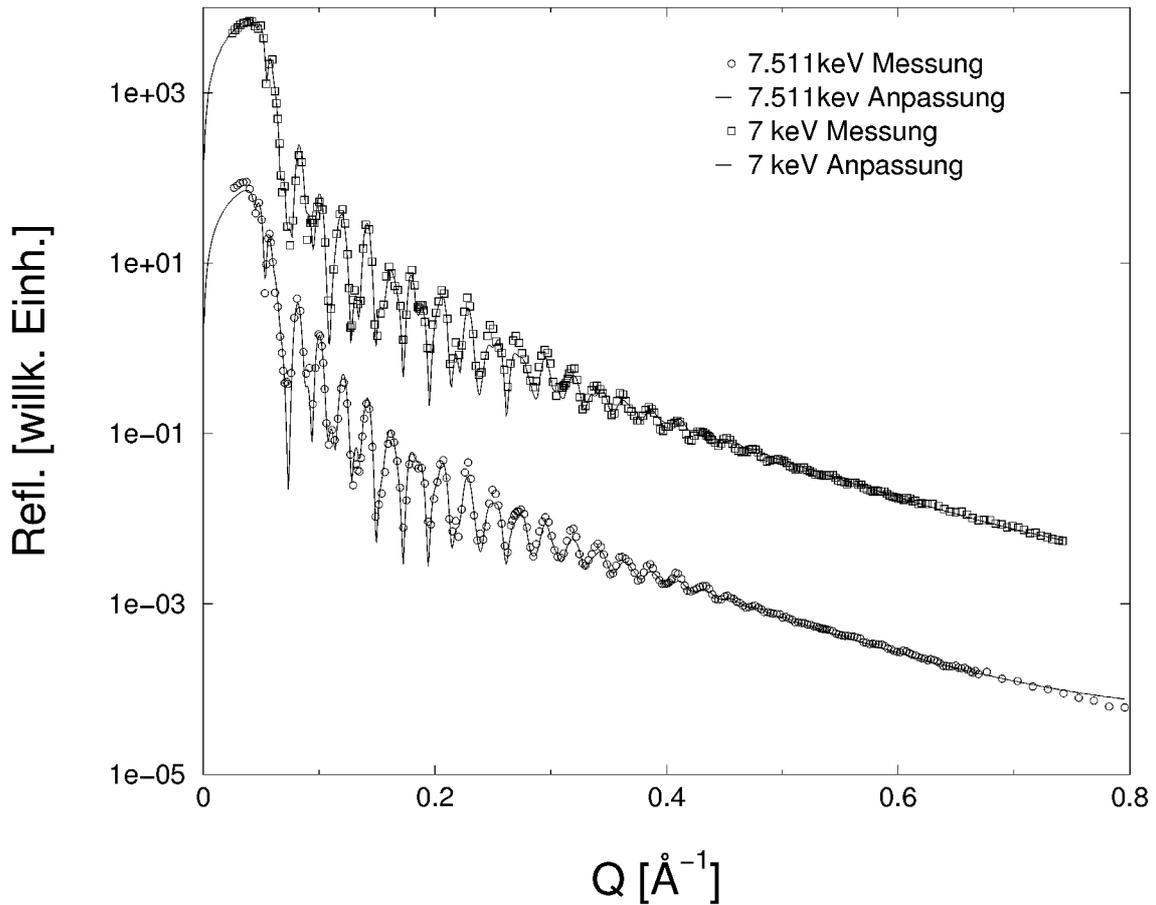


Abbildung 4.7: Reflektivität der SiO|Tb|Er|Tb|Y|Nb|Saphir Probe. Die bei unterschiedlichen Energien gemessenen Datensätze werden simultan angepasst. Die deutlich ausgeprägten Oszillationen für  $Q_{\perp} > 0,2 \text{ \AA}^{-1}$  hängen mit der Niobpufferschicht zusammen. Die Positionen der Maxima und Minima dieser Oszillation sind bei beiden Energien identisch, weil sich die Kontrastverhältnisse zwischen Niob und Yttrium, bzw. Niob und Saphir kaum ändern. Die Details des eigentlichen [Er|Tb]-Schichtsystems bestimmen die Reflektivität bei kleinem  $Q_{\perp}$ . Die Änderung der Kontrastverhältnisse spiegelt sich in den Verschiebungen der Oszillationen wider.

Probe	$D_{\text{nom}}[\text{Å}]$	$D[\text{Å}]$	$\delta \cdot 10^{-6}$	$\delta/\beta$	$\sigma[\text{Å}]$
Y Nb					
Y	161	165,56	15,4(4)	13,2	6,1(2)
Nb	250	258,97(7)	31,7(2)	14,49	0,44(7)
Saphir			16,78	76,9	2,56(6)
SiO Tb Y Nb					
SiO	50	6(3)	16,7(2)	55,6	38(2)
Tb	28	52,3(3)	22,9(1)	12,4	4,35(9)
Y	200	208,17(7)	17,81(5)	11,46(4)	3,34(7)
Nb	250	251,47(3)	31,15(7)	13,8(8)	3,47(2)
Saphir			17,6(1)	76	0,69(2)
SiO Er Tb Y Nb					
SiO	50	31,2(3)	11,6(6)	55,6	9,7(4)
			9,9(4)	55,5	
Er	34	43,5(3)	26,8(3)	12,1	8,4(2)
			22,9(2)	13,2	
Tb	29	36,1(4)	23,2(2)	13,7	8,0(3)
			15,0(1)	10,1	
Y	200	210,0(1)	19,0(1)	13,2	3,7(1)
			15,5(1)	12,7	
Nb	255	231,73(2)	31,0(2)	13,8	2,07(2)
			27,0(1)	12,3	
Saphir			21,5(2)	66	0,61(3)
			17,8(2)	76	
SiO Tb Er Tb Y Nb					
SiO	50	30,6(4)	6,0(7)	55,6	7,7(5)
			3,9(4)	55,5	
Tb	40	61,6(7)	23,6(4)	13,7	15,4(5)
			16,6(2)	10,1	
Er	34	36(1)	27,9(4)	12,1	10,4(5)
			23,3(3)	13,2	
Tb	29	31,5(8)	23,7(3)	13,7	12,9(9)
			16,4(2)	10,1	
Y	200	206,3(3)	17,8(2)	14,7	6,5(3)
			15,0(1)	12,7	
Nb	250	270,0(1)	30,8(2)	13,8	6,43(8)
			26,6(1)	12,3	
Saphir			19,0(2)	66	1,88(3)
			15,6(2)	76	

Tabelle 4.1: Modellparameter für die Reflektivität.  $\delta$  und  $\frac{\delta}{\beta}$  sind bei den ersten beiden Proben bei einer Energie von 7 keV bestimmt. Bei den beiden anderen Proben wird die Kontrastvariation angewendet. In der ersten Zeile stehen die Ergebnisse bei einer Energie von 7 keV, in der zweiten Zeile die bei einer Energie von 7,511 keV. Die angegebenen Fehler sind Standardabweichungen und berücksichtigen keine systematischen Fehler.

## 4.4 Interpretation der diffusen Streuung bei streifen- dem Einfall

Aus der Analyse der Reflektivität in Abschnitt 4.3 ist das vertikale Streukraftdichteprofil bekannt. Die diffuse Streuung soll darüber hinaus eine statistische Beschreibung der lateralen Struktur der Grenzflächen liefern.

Messungen der diffusen Streuung der SiO|Er|Tb|Y|Nb|Saphir Probe zeigen die Abbildungen 4.8 und 4.9. Charakteristisch ist für alle Proben, dass die diffuse Streuung auch für große Winkel um mehrere Größenordnungen kleiner als die Reflektivität ist. Gleichzeitig sieht man in den longitudinal diffusen Messungen deutliche Oszillationen. Nach den Ausführungen in Abschnitt 4.1.3 sind in dieser Probe korrelierte Grenzflächen vorhanden. Die Abstände zwischen den korrelierten Grenzflächen können aus den Knoten der Oszillationen bestimmt werden, es gilt näherungsweise[43]:

$$D = \frac{2\pi}{\Delta Q_{\perp}}$$

Die Oszillationen mit kleiner Periode, die vor allem bei größeren  $2\theta$ -Winkeln deutlich auftreten, hängen mit der Niobschichtdicke oder der Yttriumschichtdicke zusammen. Bei kleineren Winkeln treten auch Oszillationen mit einer größeren Periode auf. Für die Messung an der Terbium  $L_{III}$  Kante entspricht die Schichtdicke in etwa der Schichtdicke der Erbiumlage. Die Strahlen, die an den beiden Grenzfläche der Erbiumschicht gestreut werden, interferieren in diesem Fall konstruktiv. Die Grenzflächen zwischen Terbium und Yttrium tragen wegen des geringen Kontrastes nur schwach zur diffusen Streuung und Reflektivität bei.

Aus diesem Ergebnis folgt direkt, dass die Grenzflächen der Erbiumschicht korrelierte Rauigkeit aufweisen. Aus der Messung bei  $E = 7$  keV wird ein Abstand zwischen korrelierten Grenzflächen bestimmt, der in etwa der Summe der Erbium- und Terbiumschichtdicke entspricht. Folglich sind auch die Rauigkeiten zwischen der unteren Grenzfläche der Terbiumlage und der oberen Grenzfläche der Erbiumlage korreliert. Für diese Photonenenergie ist der Kontrast zwischen Erbium und Terbium klein. Entsprechende Schlüsse können auch für die longitudinal diffusen Messungen der anderen Proben gezogen werden.

Die  $\omega$ -Scans sind nicht so eindeutig zu interpretieren. In Abbildung 4.9 ist die Intensität direkt gegen die Komponente  $Q_{\parallel}$  des Streuvektors aufgetragen. Man erkennt die Yonedastrukturen, d.h. die Verstärkung der diffusen Streuung, wenn entweder  $\alpha_i$  oder  $\alpha_f$  den Wert für den kritischen Winkel der Totalreflexion annehmen. Daneben treten vor allem für kleine  $2\theta$  Winkel weitere dynamische Effekte auf.

Prinzipiell steckt die Information über laterale Korrelationen in der Breite der diffusen Streuung. Allerdings sind die Beiträge der einzelnen Grenzflächen nicht deutlich voneinander getrennt. Die Breite (FWHM) der diffusen Streuung im Bereich von  $0,05 < Q_{\parallel} < 0,5$ , die wesentlich von den Seltenen Erdgrenzflächen bestimmt wird, deutet über die

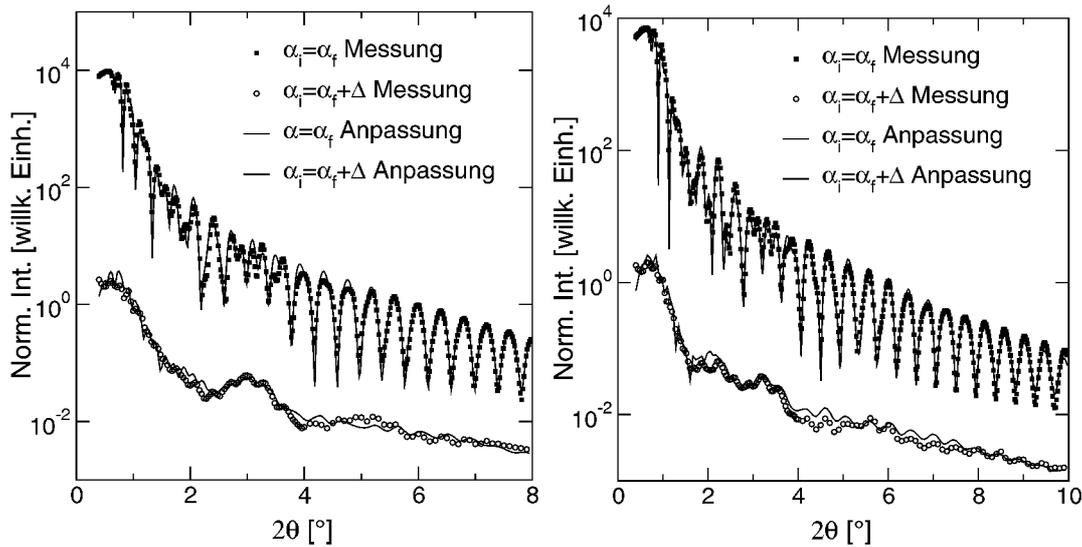


Abbildung 4.8:  $\alpha_i = \alpha_f$  Messung und  $\alpha_i = \alpha_f + \Delta$  Messung bei einer Energie von 7,511keV (links) und 7 keV (rechts). Im linken Fall (Tb  $L_{III}$ -Kante) gibt es einen deutlichen Kontrast zwischen Erbium und Terbium, rechts ist der Kontrast relativ gering.

Beziehung  $\xi \cdot \Delta Q \approx 2\pi$  auf eine Korrelationslänge  $\xi_{lateral} \approx 1000(300) \text{ \AA}$ . Einfluss auf den konkreten Verlauf hat auch der Hurstparameter [41]. Die Beiträge der einzelnen Grenzflächen können auch hier nicht voneinander abgetrennt werden. Aus diesem Grund stellen die Anpassungen, die mit durchgezogenen Linien dargestellt sind, keine eindeutigen Lösungen dar.

Da die Anpassungen zumindest für kleine und mittlere  $2\theta$ -Winkel die Messungen sehr gut beschreiben, habe ich versucht, die diffuse Streuung der übrigen Proben mit den Parametern, die sich aus der Analyse der Reflektivität ergeben, und den Grenzflächenparametern dieser Probe zu modellieren. Wegen der weitgehend identischen Wachstumsbedingungen sollten auch die Grenzflächen eine ähnliche statistische Beschreibung haben. Allerdings lässt sich keine brauchbare Übereinstimmung finden.

Aus der Untersuchung der diffusen Streuung der Weitwinkelbeugung von [Ho|Y] Übergittern leiten Swaddling et al.[47] für dieses System einen Hurstparameter von 0.85 her. Jedoch führt auch ein Ansatz mit diesen Werten nicht zu einer passenden Modellierung der Daten.

Ein eindeutiges Ergebnis der qualitativen Analyse der diffusen Streuung ist die ver-

tionale Korrelation der Seltenen Erdgrenzflächen. Die quantitative Analyse der diffusen Streuung ist dagegen bis jetzt noch nicht abgeschlossen. Die Korrelationslänge  $\xi_{lateral}$  kann für die Erbium und Terbiungrenzflächen nur sehr grob abgeschätzt werden. Ebenso kann der fraktale Charakter der Grenzflächen über den Hurstparameter nicht festgelegt werden.

Das niedrige Niveau der diffusen Streuung zusammen mit den großen RMS Rauigkeiten  $\sigma_j$  legt die Vermutung nahe, dass im Grenzflächenbereich merkliche Interdiffusion auftritt. Interdiffusion und Rauigkeit können in der Reflektivität nicht unterschieden werden. Gleichzeitig verursacht Interdiffusion aber keine strukturierte diffuse Streuung. In diesem Fall ist zu überlegen, unterschiedliche RMS-Rauigkeiten für die Reflektivität und die diffuse Streuung zu definieren.

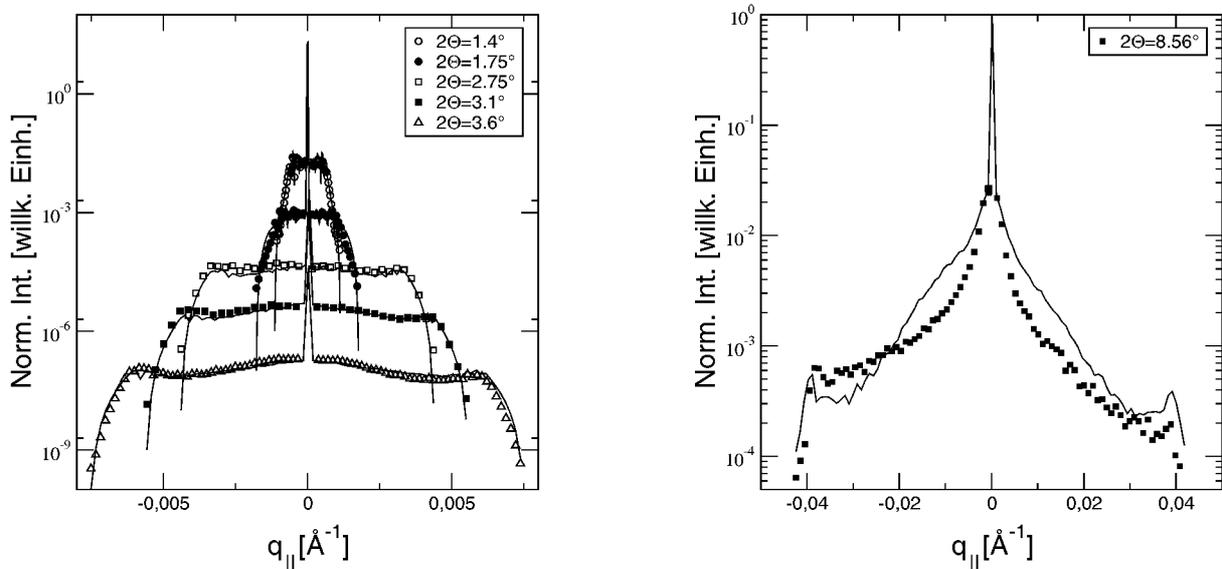


Abbildung 4.9:  $\omega$  Messungen für verschiedene  $2\theta$ -Werte, gemessen an der Probe  $\text{SiO}|\text{Er}|\text{Tb}|\text{Y}|\text{Nb}|\text{Saphir}$ , links:  $E=7.511 \text{ keV}$ , rechts:  $E=7.0 \text{ keV}$ . In der rechten Abbildung werden größere Werte von  $Q_{||}$  erreicht

## 4.5 Röntgenweitwinkelbeugung

Durch die bisher vorgestellten Messungen sind die Eigenschaften der Oberflächen während des Wachstums und der Grenzflächen in einer abgeschlossenen Probe bekannt. Sowohl die in situ Messungen als auch die Messungen unter streifendem Einfallswinkel sind allerdings nicht sehr sensitiv auf die kristalline Ordnung im Inneren der einzelnen Schichten. Das Röntgenbeugungsspektrum eines regelmäßigen Übergitters  $[\text{Er}_{n_{\text{Er}}}|\text{Tb}_{n_{\text{Tb}}}] \times N$  hängt bei einem großen Streuwinkel  $2\theta$  stark von der Ordnung auf einer atomaren Längenskala ab. Dabei bezeichnen  $n_{\text{Er}}$  und  $n_{\text{Tb}}$  die Anzahl der Atomlagen in einer Doppelschicht und  $N$  gibt die Anzahl der Wiederholungen dieser Doppelschicht an. Aufgrund der guten Auflösung und der hohen Intensitäten sind die strukturellen Eigenschaften durch diese Methode besser bestimmt als durch die Neutronenmessungen, die im Wesentlichen der magnetischen Charakterisierung dienen.

### 4.5.1 Grundlagen des Modells

Die Anpassung der Messdaten beruht auf der Beschreibung der Beugung eines Übergitters nach Fullerton et al. [48]. Die zusätzlich eingeführte Periodizität des Übergitters verursacht Satellitenreflexe im Beugungsspektrum, deren Positionen durch die gemittelte Gitterkonstante des Übergitters und die Schichtdicke bestimmt werden (Abbildung 4.11). Wenn als Wachstumsrichtung die  $c$ -Achse gewählt wird, lauten die reziproken Gittervektoren

$$Q_z = \frac{2\pi}{d} \pm \frac{2\pi l}{D} = d^* \pm lD^*. \quad (4.14)$$

Für das hexagonale Gitter ist  $c = 2d$  entsprechend also  $c^* = \frac{d^*}{2}$ . Deutlich erkennt man in Abbildung 4.11 die Satelliten in der Umgebung des (0004) Reflexes bis zu Werten von  $l = 6$ , die als  $(0004)^{l\pm}$  indiziert werden.

Die Autoren von [48] beschreiben ein Übergitter als einen Stapel von Lagen  $X$  und  $Y$ , die durch ihren Strukturfaktor  $F_X$  und  $F_Y$  charakterisiert sind (s. Abbildung 4.10). In diese Strukturfaktoren gehen die kristallinen Eigenschaften wie atomare Formfaktoren und Gitterkonstanten der einzelnen Lagen bei der Berechnung des Streuquerschnitts ein.

An der Grenzfläche der Lagen können sich aufgrund der veränderten Umgebung unterschiedliche Abstände zur nächsten Atomlage ergeben. Daher wird für die Grenzflächen ein Grenzflächenabstand  $a_X$  bzw.  $a_Y$  definiert. Die Doppellagenschichtdicke in diesem Modell ist  $D = \langle t_{Xj} + a_{Xj} + t_{Yj} + a_{Yj} \rangle$ . Fluktuationen in den Schichtdicken und Grenzflächenabständen werden berücksichtigt, indem die Schichtdicken und Grenzflächen gaussverteilt angenommen werden.

Zur strukturellen Charakterisierung werden  $\theta 2\theta$  Messungen an der  $[\text{Er}_{20}|\text{Tb}_5]$  Probe und der  $[\text{Er}_{20}|\text{Tb}_{20}]$  am Reflektometer AX8 der Firma Bruker durchgeführt. Die ebenfalls

mit Neutronenbeugung untersuchte  $[\text{Er}_5|\text{Tb}_{20}]$  Probe ist im Rahmen vorheriger Experimente beschädigt worden, so dass sie für diese Messungen nicht mehr verwendet werden konnte. Die Proben werden horizontal auf dem Probentisch platziert.  $\alpha_i$  und  $\alpha_f$  werden variiert, indem der Detektorarm und der Röntgenröhrenarm bewegt werden. Der einfallende Strahl wird durch einen Göbelspiegel parallelisiert, ein weiterer Göbelspiegel ist vor dem Detektor montiert. Durch die Göbelspiegel wird das Spektrum der Kupferröntgenröhre teilweise monochromatisiert, nur die Kupfer  $K_\alpha$  Linien werden transmittiert. Daher besteht das einfallende Spektrum aus den Linien  $K_{\alpha 1}$  und  $K_{\alpha 2}$ . Die Winkelauflösung des Instruments beträgt in etwa  $0,05^\circ$ .

Zur Messung der Eigenschaften auf atomarer Längenskala eignen sich Messungen mit größtmöglicher Wellenvektorübertrag. Daher werden die Messungen in der Umgebung des (0004) Reflexes durchgeführt. Diese Messungen sind nicht sehr empfindlich auf die Grenzflächeneigenschaften, daher kann ein einfaches Modell zur Beschreibung der Grenzflächenregion verwendet werden. Im Programm 'Suprex' von Eric E. Fullerton erstreckt sich der Grenzflächenbereich über maximal 6 Atomlagen, in dem die Gitterkonstanten und Streukraftdichten von Werten in der Schicht  $X$  auf die Werte in der Schicht  $Y$  übergehen. Dabei wird ein exponentieller Abfall vom Wert an der Grenzfläche auf den Wert im Inneren einer Schicht angenommen. Dies ist im Rahmen der Ergebnisse der Reflektivitätsmessungen (vgl. Tabelle 4.1) eine sinnvolle Annahme.

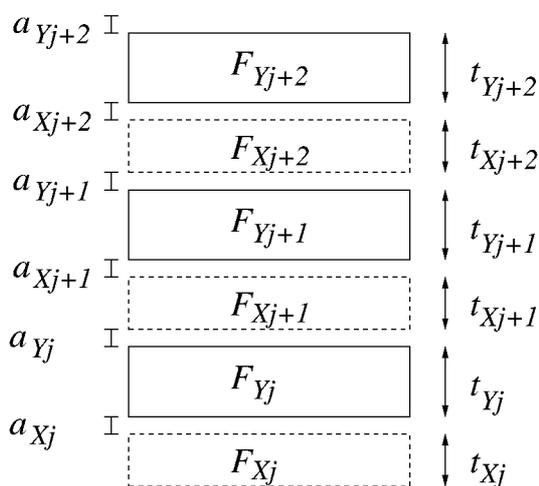


Abbildung 4.10: Modell eines Übergitters nach [48]. Die Strukturfaktoren der Schichten  $X$  und  $Y$  hängen von der chemischen Zusammensetzung und Ordnung ab.

Die Ergebnisse der Anpassungen für die beiden untersuchten Proben sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Zusätzlich sind die Angaben über die Mosaikverteilung aufgeführt, die sich aus der Breite von  $\alpha_i$  Messungen am zentralen Reflex ergeben. Die Anpassungen ergeben weiter, dass die Fluktuationen der Grenzflächenabstände und der einzelnen Schichtdicken klein sind, weil die Übergitterreflexe bis zu hohen Ordnungen gut aufgelöst sind.

Durch den in Kapitel 3 beschriebenen Wachstumsprozess lassen sich gut definierte Übergitter mit über 100 Doppellagen herstellen. Das Röntgenspektrum bestätigt die langreichweitige Überstruktur. Die vollständige Beschreibung der Proben, deren magnetische Ordnung in den folgenden Kapiteln detailliert beschrieben wird, ist in Tabelle 4.3 gegeben.

Probe	$\bar{n}_{\text{Er}}$	$\bar{n}_{\text{Tb}}$	$D[\text{Å}]$	$d_{\text{Er}}[\text{Å}]$	$d_{\text{Tb}}[\text{Å}]$	Mosaik FWHM [°]
[Er <sub>22</sub>  Tb <sub>22</sub> ]	22,2(3)	22,0(3)	124,5(5)	2,778(1)	2,857(2)	0,20
[Er <sub>20</sub>  Tb <sub>5</sub> ]	21,2(3)	5,0(3)	73,5(5)	2,795(1)	2,86(1)	0,21
[Er <sub>5</sub>  Tb <sub>20</sub> ]			73(2)			0,20

Tabelle 4.2: Strukturelle Eigenschaften der untersuchten Übergitter [Er<sub>n<sub>Er</sub></sub>|Tb<sub>n<sub>Tb</sub></sub>]

Da die Reflektivitätsmessungen ergeben, dass sich die Grenzflächenbereiche über 3 bis 4 Atomlagen erstrecken, wird der Vergleich der magnetischen Strukturen der Übergitterproben [Er<sub>20</sub>|Tb<sub>5</sub>] und [Er<sub>5</sub>|Tb<sub>20</sub>] der Legierungsprobe Er<sub>0,8</sub>Tb<sub>0,2</sub> wichtig, da nur dadurch der Einfluss der Übergitterstruktur eindeutig bestimmt werden kann.

Probe	Puffer	$n_{\text{Er},\text{nom}}$	$n_{\text{Tb},\text{nom}}$	$\bar{n}_{\text{Er},\text{exp}}$	$\bar{n}_{\text{Tb},\text{exp}}$	$N$ bzw. $D$	Deckschicht
[Er <sub>22</sub>  Tb <sub>22</sub> ]	Nb <sub>250Å</sub>  Y <sub>1000Å</sub>	20	20	22,2(3)	22,0(3)	80	Y <sub>200Å</sub>
[Er <sub>20</sub>  Tb <sub>5</sub> ]	Nb <sub>1100Å</sub>  Y <sub>600Å</sub>	20	5	21,2(3)	5,0(3)	150	Y <sub>250Å</sub>
[Er <sub>5</sub>  Tb <sub>20</sub> ]	Nb <sub>1100Å</sub>  Y <sub>700Å</sub>	5	20			120	Y <sub>250Å</sub>
Er <sub>0,8</sub> Tb <sub>0,2</sub>	Nb <sub>250Å</sub>	80%	20%	82(1)%	18(1)%	6000 Å	Y <sub>220Å</sub>

Tabelle 4.3: Vollständige Beschreibung der mit Neutronen- und resonanter Röntgenstreuung untersuchten Übergitter. Die nominellen Schichtdicken ergeben sich aus der Schwingquarzsichtdickenbestimmung, die experimentellen aus den Anpassungen der Weitwinkelbeugung eines Schichtsystems. Für das Puffersystem und die Oxidationsschutzschicht sind die nominellen Schichtdicken als Index gegeben. Die Zusammensetzung der Legierung wurde experimentell durch Röntgenfluoreszenanalyse bestimmt.

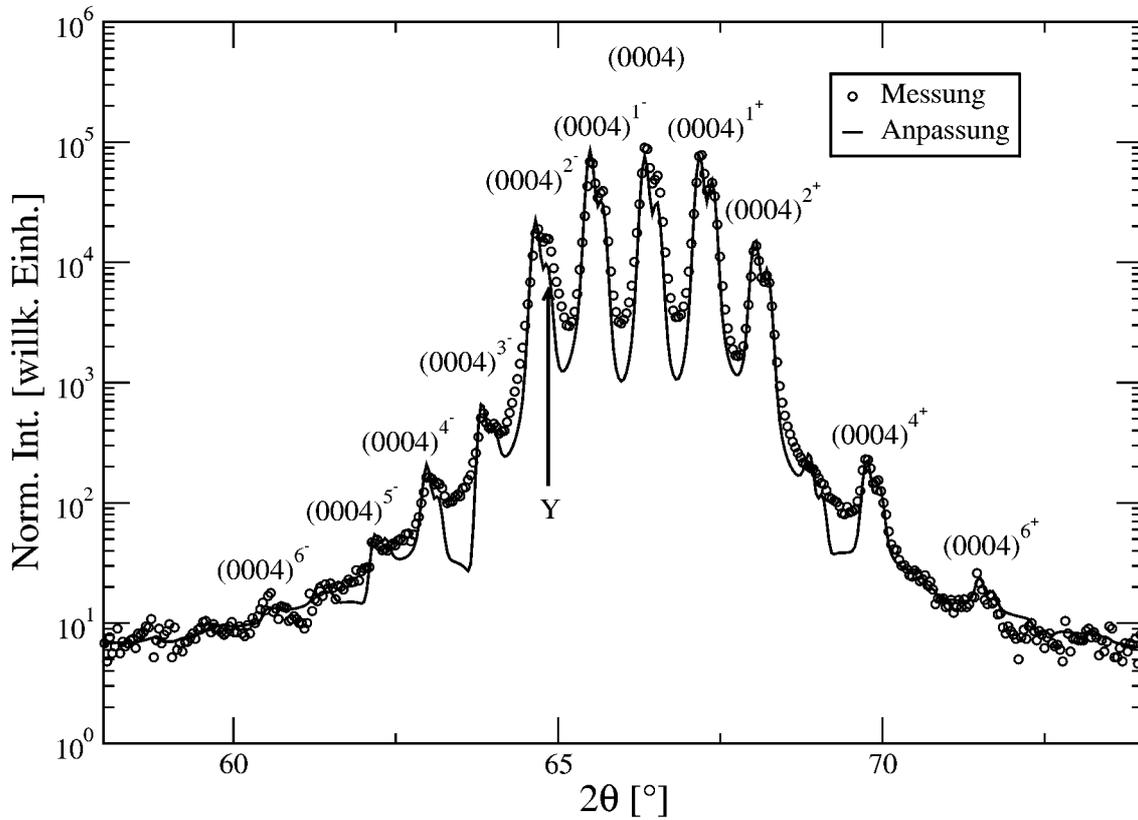


Abbildung 4.11: Beugungsspektrum der  $[Er_{22}|Tb_{22}]$  Probe in der Umgebung des (0004) Reflexes. Die Position des Reflexes der Yttrium-Puffer bzw. Oxidationsschutzschicht ist markiert. Die beiden Wellenlängen der Kupfer  $K_\alpha$  Linien erfüllen die Beugungsbedingung Gleichung 4.14 bei leicht unterschiedlichen Winkeln. Deshalb sind die einzelnen Reflexe aufgespalten.

# Kapitel 5

## Magnetische Phasendiagramme

Mit Hilfe der Neutronenbeugung kann die magnetische Struktur von Materie auf atomarer Skala untersucht werden. Die gestreuten Intensitäten aufgrund der strukturellen Ordnung und der magnetischen Ordnung sind vergleichbar stark. Daher dient sie als Standardstremethode zur Untersuchung magnetischer Eigenschaften. Im Folgenden wird das Phasendiagramm verschiedener [Er|Tb]-Schichtsysteme mittels Neutronenbeugung bestimmt. Dabei können sowohl ferromagnetische Strukturen, bei denen unter dem Streuvektor  $\vec{Q}$  strukturelle und magnetische Beiträge auftreten, als auch antiferromagnetische, bei denen die jeweiligen Beiträge getrennt sind, untersucht werden.

### 5.1 Wechselwirkung von Neutronen mit Materie

Neutronen werden als Kernbausteine am Kernpotential eines Atomkerns gestreut. Wegen der geringen Ausdehnung des Atomkerns im Vergleich zur Wellenlänge wird die Beugung von thermischen und kalten Neutronen am Kernpotential als reine S-Wellenstreuung beschrieben. Fermis goldene Regel liefert den differentiellen Streuquerschnitt für die Kernstreuung [49]:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{nuk} = b^2, \quad (5.1)$$

wobei das Kernpotential durch das Fermi Pseudopotential

$$V_{nuk}(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} b \cdot \delta(\vec{r} - \vec{R}) \quad (5.2)$$

ausgedrückt wird. Bei der Streuung an einem System aus vielen Teilchen führt die statistische Verteilung der Streulängen verschiedener Isotope dazu, dass man einen kohärenten und einen inkohärenten Beitrag zur Streulänge berücksichtigen muss. Zur Braggstreuung trägt nur die kohärente Streulänge bei, da nur sie Interferenz der an verschiedenen Kernen gestreuten Neutronenwellen erlaubt. Die entsprechenden Werte für die kohärente Streulänge sind  $b_{koh(\text{Er})} = 7.8$  fm für Erbium und  $b_{koh(\text{Tb})} = 7.4$  fm für Terbium [50].

Nachstehend wird die elastische Streuung von Neutronen betrachtet, d.h. die Energie der Neutronen soll durch den Streuprozess unverändert bleiben.

Bei der Streuung eines kohärenten Neutronenstrahls an einem regelmäßigen Kristallgitter überlagern sich die Wellenfunktionen der an verschiedenen Streuzentren abgelenkten Neutronen. Da der Wirkungsquerschnitt proportional zum Quadrat der Fouriertransformierten des Streupotentials ist, gibt es bei der Streuung an einer periodischen Anordnung nur dann konstruktive Interferenz, wenn in Richtung eines rezipoken Gittervektors gestreut wird. Der Ausdruck für die gestreute Intensität lautet:

$$I = I_0 K \cdot \mathcal{L} \exp(-2W) T |A(\vec{Q})|^2 \propto \frac{d\sigma}{d\Omega} \quad (5.3)$$

$I_0$  ist der auf die Probe auftreffende Fluss multipliziert mit der Probenfläche,  $K$  ein instrumentabhängiger Skalierungsfaktor und  $A(\vec{Q})$  die Streuamplitude der Probe:

$$A(\vec{Q}) = \sum_j b_j e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j}.$$

Es werden die Streubeiträge aller Streuzentren  $j$  mit der kohärenten Streulänge  $b_j$  an den Positionen  $\vec{R}_j$  überlagert. Das Betragsquadrat der Streuamplitude hängt nur von den Abständen zwischen Positionen  $\vec{R}_j$  und  $\vec{R}_{j'}$  ab. Ein Streuexperiment bestimmt in kinematischer Näherung also Paarkorrelationsfunktionen. Für ein ideales, unendliches Kristallgitter existieren nur  $\delta$ -förmige Punkte im rezipoken Gitter. Bei einer kurzreichweitigen Ordnung, bei der die charakteristischen Längenskala, auf der die Korrelationen auftreten, durch die Korrelationslänge  $\xi$  beschrieben wird, werden diese Punkte verbreitert. Der Zusammenhang zwischen Reflexbreite und Korrelationslänge  $\xi$  lautet:

$$\xi \Delta Q \approx 2\pi \quad (5.4)$$

Der Lorentzfaktor  $\mathcal{L}$  berücksichtigt, wie lange ein bestimmter Reflex während einer Messung die Braggbedingung erfüllt. Im Fall von Messungen in der äquatorialen Streuebene (d.h. der Streuvektor ist senkrecht zur Drehachse während der Messung), die im Winkelraum durchgeführt werden, gilt [51]:

$$\mathcal{L} = \frac{1}{\sin 2\theta},$$

dabei ist  $2\theta$  der Streuwinkel. Der Debye-Waller Faktor  $\exp(-2W)$  berücksichtigt die thermische Verschmierung der Atompositionen. In den vorgestellten Messungen ändert sich der Debye-Waller Faktor im Temperaturbereich von 300 K bis 10 K um etwa 6 % [52]. Da in dieser Arbeit aber keine absoluten Intensitäten sondern das Verhältnis aus Kernstreuung und magnetischer Streuung zur Berechnung des magnetischen Moments verwendet werden, kürzt sich der Debye-Waller Faktor aus den entsprechenden Ausdrücken heraus.

Der Transmissionsfaktor  $T$  trägt der Absorption der Neutronen Rechnung. Sie ist für die natürliche Isotopenverteilung gering. In den Messungen an den Übergittern weicht der Transmissionsfaktor wegen der geringen Schichtdicken für sämtliche untersuchten Reflexe weniger als 1 Promille von 1 ab.

Als elektrisch neutrale Teilchen wechselwirken die Neutronen mit der Elektronenhülle eines Atoms nur über die relativistischen Korrekturen aufgrund der Lorentztransformation des elektrischen Feldes. Diese Korrekturen können in erster Näherung vernachlässigt werden. Da Neutronen ein magnetisches Moment besitzen, werden sie jedoch durch das Magnetfeld der ungepaarten Elektronen gestreut. Dieses Feld wird von den Spin- und Bahnmomenten erzeugt. Der differentielle Streuquerschnitt lautet [49]:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{mag} = (\gamma_n r_0)^2 \left| \frac{1}{2\mu_B} \langle \sigma_{zf} | \vec{\sigma} \cdot \vec{M}_\perp(\vec{Q}) | \sigma_{zi} \rangle \right|^2 \quad (5.5)$$

Aus dieser Gleichung geht hervor, dass nur die Komponente der Probenmagnetisierung zur Streuung beiträgt, die senkrecht zum Streuvektor  $\vec{Q}$  steht. Für die Streuung an einem magnetischen Kristallgitter wird der differentielle Wirkungsquerschnitt für elastische Streuung in Dipolnäherung [49]:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{mag} = (\gamma_n r_0)^2 \cdot \left| \frac{g_J}{2} \sum_j f_{m,j}(\vec{Q}) J_{j\perp} e^{i\vec{Q}\vec{R}_j} \right|^2 \quad (5.6)$$

Die Dipolnäherung setzt voraus, dass Spin- und Bahnmomente zu einem Gesamtmoment  $\vec{J}$  koppeln, und dass der Wellenvektorübertrag nicht zu groß ist. In Gleichung 5.6 taucht der Landé-Faktor  $g_J$  für ein Gesamtmoment  $J$  auf:

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \quad (5.7)$$

$J$ ,  $S$  und  $L$  bezeichnen die entsprechenden Quantenzahlen für Gesamtmoment, Spinmoment und Bahnmoment. Die ausgedehnte Verteilung des magnetischen Streupotentials an einem Gitterplatz führt zum magnetischen Formfaktor:

$$f_m(\vec{Q}) = \int_{Ion} \rho_s(\vec{r}) e^{i\vec{Q}\vec{r}} d^3r$$

Der Formfaktor nimmt für von 0 verschiedene Wellenvektorüberträge ab, was beim Vergleich der Intensitäten unterschiedlicher Reflexe beachtet werden muss. Die Werte für die magnetischen Formfaktoren magnetischer Ionen sind tabelliert. P.J. Brown [53] gibt dafür eine Näherungsformel, die ich zur Berechnung der Streuquerschnitte benutzt habe.

## 5.2 Das Beugungsspektrum eines Übergitters

Wie schon in Kapitel 4 erwähnt gelten für Materiewellen und Röntgenstrahlung Wellengleichungen mit der gleichen formalen Struktur. Der Strukturfaktor für ein Übergitter ist daher für Neutronen und Photonen äquivalent, die spezifischen Eigenschaften der Sonden gehen über die unterschiedliche Streukraftdichte in das Beugungsspektrum ein. Im Folgenden wird zunächst der Strukturfaktor eines Übergitters hergeleitet, ehe auf die speziellen Aspekte der Neutronenbeugung eingegangen wird.

In Abbildung 5.1 ist der Schnitt durch ein ideales Übergitter dargestellt. Neben der Kristallperiodizität tritt die periodische Modulation der Streukraftdichte durch die unterschiedlichen Lagen auf. Mathematisch kann das durch eine Faltung des Übergitters mit dem Kristallgitter beschrieben werden. Die Streuamplitude wird durch

$$A(\vec{Q}) = \sum_j^{\text{Streucentren}} f_j(\vec{Q}) e^{i\vec{Q}\vec{R}_j} \quad (5.8)$$

gegeben.  $f_j$  beschreibt in dieser Gleichung allgemein die Streulängen an einem Gitterplatz  $j$  ohne die Sonden und die Art der Wechselwirkung zu betrachten. Die  $z$ -Richtung ist durch das Wachstum ausgezeichnet. Speziell für  $\vec{Q} = (000Q_z)$  erhält man für ein Übergitter mit  $N$  Doppellagen und  $n_1$  bzw.  $n_2$  Atomlagen pro Doppellage:

$$A(Q_z) = \sum_{j=0}^{N(n_1+n_2)-1} f_j(Q) e^{iQ_z z_j}. \quad (5.9)$$

Dieser Ausdruck kann faktorisiert werden:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto |A(Q_z)|^2 = \left| \frac{\sin NDQ_z/2}{\sin DQ_z/2} \right|^2 \cdot \left| \sum_{j=0}^{n_1+n_2-1} f_j(Q) e^{iQ_z \sum_{m=0}^j d_m} \right|^2. \quad (5.10)$$

Der differentielle Wirkungsquerschnitt für das gesamte Übergitter setzt sich also zusammen aus der Lauefunktion des Übergitters  $\left| \frac{\sin NDQ_z/2}{\sin DQ_z/2} \right|^2$  mit der Schichtdicke  $D = \langle D_j \rangle$  und dem Strukturfaktor der Doppellage (s. Abbildung 5.2). Das Beugungsspektrum weist Maxima auf für die Bedingung:

$$Q_z = \frac{2\pi l'}{D} \quad (5.11)$$

Die Intensität dieser Maxima wird durch den Strukturfaktor der Doppellage moduliert. Um den zentralen Braggreflex  $(hk\bar{h} + \bar{k}l)$ , dessen Position durch die gemittelte Gitterkonstante definiert ist, gruppieren sich die Übergittersatelliten (ÜS) mit Streuvektoren  $(hk\bar{h} + \bar{k}l)l'^{\pm}$ .

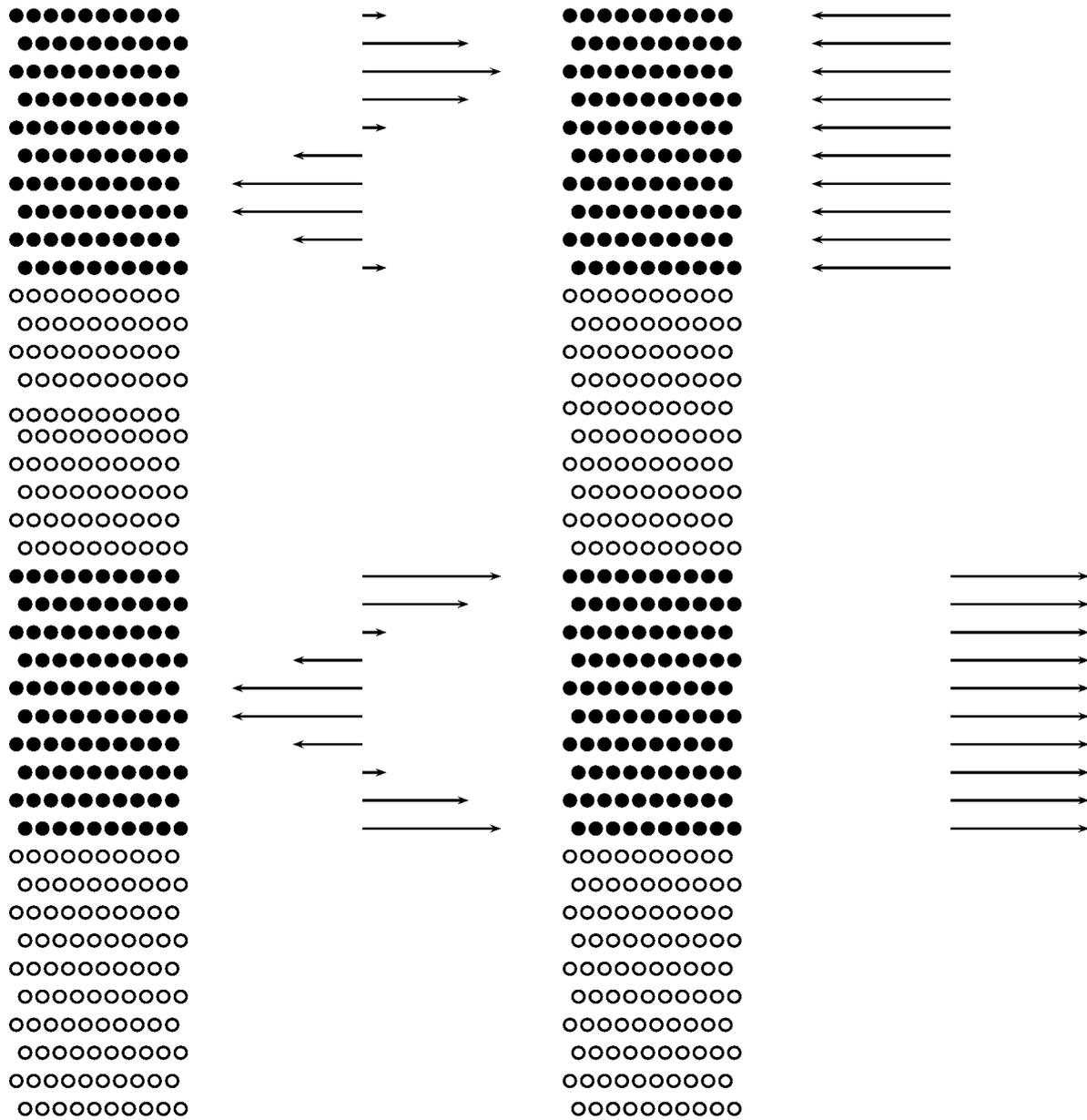


Abbildung 5.1: Übergitterstruktur + und Projektion der magnetischen Helix in die Blattebene (links), Übergitterstruktur + antiferromagnetische Kopplung ferromagnetisch geordneter Schichten (rechts)

In einem realen Übergitter ist die Struktur nicht in der idealisierten Form von Abbildung 5.1 gegeben. Stattdessen sind sowohl die Atomlagenabstände  $d_j$  als auch die Streulängen  $f_j$  im Bereich der Grenzflächen von denen der reinen Materialien verschieden, da nahe der Grenzfläche sowohl Interdiffusion als auch Spannungen infolge der Gitterfehlanspassungen vorliegen können. Dem Ansatz von Jehan [21] folgend werden diese Abweichungen von der idealen Übergitterstruktur durch tanh-förmige Profile für die Abstände und die Streulängen in der Umgebung der Grenzflächen berücksichtigt.

$$d_j = \frac{d_{\text{Er}} + d_{\text{Tb}}}{2} + \frac{d_{\text{Er}} - d_{\text{Tb}}}{2} \tanh\left(\frac{j - G}{\lambda_d}\right) \quad (5.12)$$

$$f_j = \frac{f_{\text{Er}} + f_{\text{Tb}}}{2} + \frac{f_{\text{Er}} - f_{\text{Tb}}}{2} \tanh\left(\frac{j - G}{\lambda_f}\right) \quad (5.13)$$

Dabei wird der Bereich, über den der Übergang stattfindet, durch Parameter  $\lambda_d$ ,  $\lambda_f$  beschrieben, die für die Abstände und die Streulängen unterschiedliche Werte annehmen können. Durch den Parameter  $G$  wird die gemittelte Grenzflächenposition festgelegt. Dieses einfache Modell dient als Grundlage für die Analyse der Neutronenbeugung, bei der nur ein oder zwei Übergittersatelliten gemessen werden. In Röntgenstreuexperimenten können 5 und mehr Übergittersatelliten aufgelöst werden. Ein verfeinertes Modell für diesen Fall wird in Abschnitt 4.5 benutzt, das allerdings nicht die magnetischen Korrelationen berücksichtigt. Die Ergebnisse dieses Modells erlauben auch die Verwendung des gemittelten Atomlagenabstandes an der Grenzfläche.

Die magnetischen Phasen der Einkristalle sind im Kapitel 2.1 beschrieben. Zusätzlich zum Streubeitrag der Atomkerne verursacht die langreichweitige Ordnung der magnetischen Momente Streuung unter Streuvektoren, die charakteristisch für die Periodenlänge der magnetischen Struktur ist. Für die Streuung unpolarisierter Neutronen lautet der Streuquerschnitt [21]:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{mag}} \propto |f_m(\vec{Q})|^2 \sum_{\alpha,\beta} (\delta_{\alpha\beta} - \hat{Q}_\alpha \cdot \hat{Q}_\beta) S^{\alpha\beta}(\vec{Q}) \quad (5.14)$$

Die Spin-Spin Korrelationsfunktion verbindet die Komponente  $\alpha$  des magnetischen Moments am Ort  $l$  mit der Komponente  $\beta$  am Ort  $l'$ :

$$S^{\alpha\beta} = \frac{1}{N} \left| \sum_{l,l'} \langle J_{\alpha l} \rangle \langle J_{\beta l'} \rangle e^{i(\vec{R}_l - \vec{R}_{l'}) \cdot \vec{Q}} \right|^2 \quad (5.15)$$

Der Richtungsfaktor  $(\delta_{\alpha\beta} - \hat{Q}_\alpha \cdot \hat{Q}_\beta)$  in Gleichung 5.14 drückt aus, dass nur die Komponente des magnetischen Moments, die senkrecht zum Streuvektor ist, die Neutronen streut.

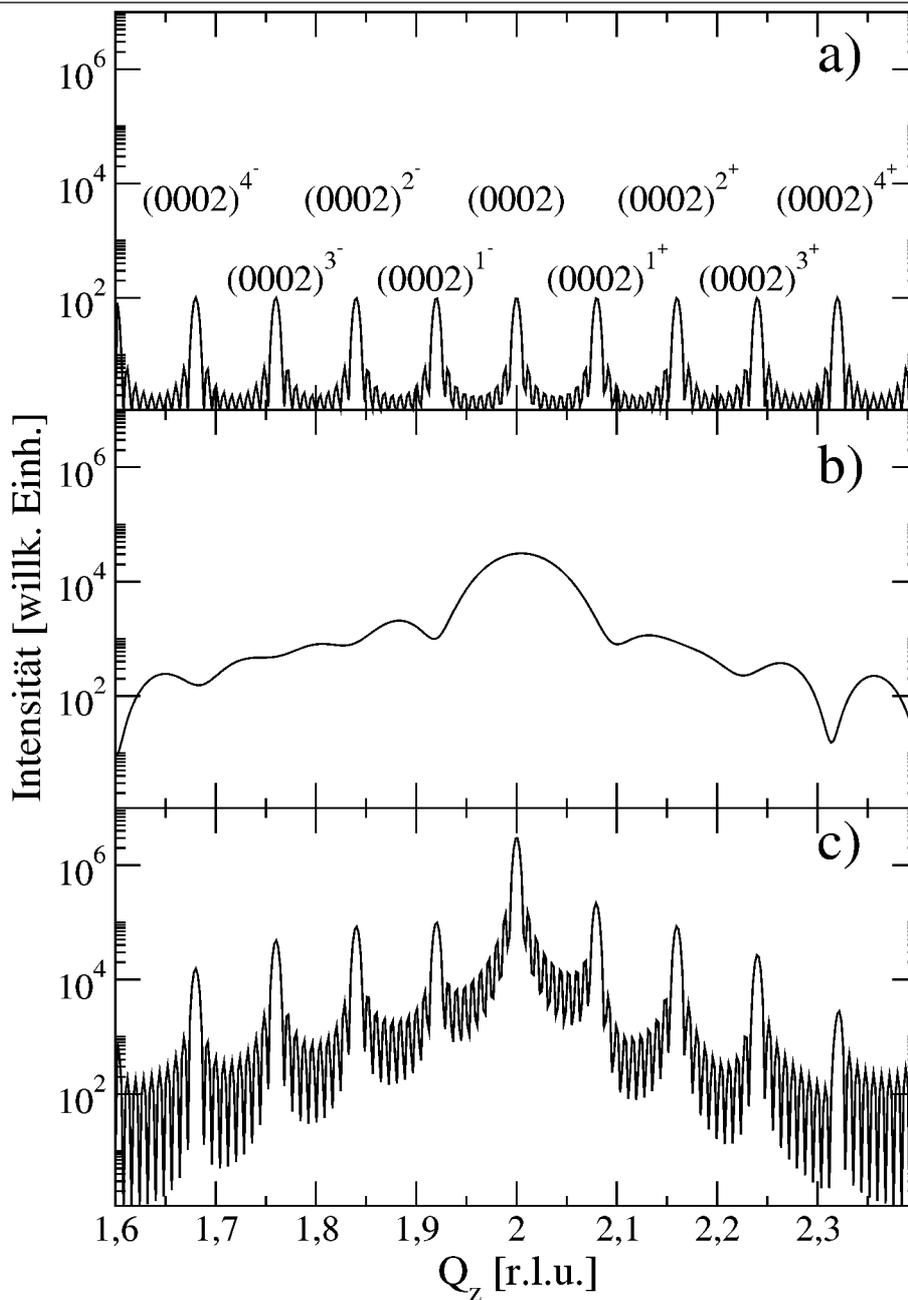


Abbildung 5.2: Differentieller Wirkungsquerschnitt für ein Übergitter  $[Er_{20}|Tb_5] \times 10$  mit ideal glatten Grenzflächen, berechnet mit den kohärenten Kernstreichlängen für Erbium und Terbium. Die Gitterkonstanten stammen aus Tabelle 4.2. Die reziproke Gittereinheit ist durch die gemittelte Gitterkonstante des Übergitters definiert.

a) Lauefunktion des Übergitters mit 10 kohärent streuenden Doppellagen. In dieser Abbildung wird die Indizierung der Übergittersatelliten eingeführt.

b) Strukturfaktor der Doppellage: Die Asymmetrie spiegelt den größeren Anteil von Erbium, das die kleinere  $c$ -Gitterkonstante besitzt, zur Streuung wider.

c) Produkt aus der Lauefunktion und dem Strukturfaktor der Doppellage.

Im Fall von ferromagnetischer Ordnung sind die Streuvektoren der Braggreflexe für die magnetische Streuung und Kernstreuung identisch. Bei der Messung mit unpolarisierten Neutronen werden die beiden Streubeiträge inkohärent addiert. Die Unterscheidung ist durch die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit möglich.

Für die modulierten magnetischen Phasen (vgl. Abschnitt 2.1) ist der Erwartungswert der Komponenten des Gesamtmoments in der Form

$$\langle J_{\alpha l} \rangle \propto \frac{1}{2} J_{\alpha l} (e^{i\phi_l} + e^{-i\phi_l}) \quad (5.16)$$

gegeben. Dabei bezeichnen die  $\phi_l$  die Phase der magnetischen Ordnung in der Lage  $l$ . Eingesetzt in den Strukturfaktor für das Übergitter lautet der differentielle Wirkungsquerschnitt für die magnetische Streuung:

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{mag} \propto \left| \frac{\sin N(DQ_z + \Phi)/2}{\sin (DQ_z + \Phi)/2} \right|^2 |A_{mag}^+|^2 + \left| \frac{\sin N(DQ_z - \Phi)/2}{\sin (DQ_z - \Phi)/2} \right|^2 |A_{mag}^-|^2 \quad (5.17)$$

$$A_{mag}^{\pm} = \sum_{j=0}^{n_1+n_2-1} J_j e^{i\psi_j^{\pm}} \quad (5.18)$$

$$\Phi = \sum_{\text{Doppellage}} \phi_j \quad (5.19)$$

$$\psi_j^{\pm} = \sum_{m=0}^j Q_z d_m \pm \phi_m \quad (5.20)$$

Dieser Strukturfaktor nimmt maximale Werte an unter der Bedingung:

$$Q_z^{\pm} = \frac{2\pi l' \pm \Phi}{D} \quad (5.21)$$

Die Übergitterstruktur verursacht Übergitterreflexe, die um einen Satellitenreflex aufgrund der magnetischen Modulation angeordnet sind. Das vollständige Spektrum für eine longitudinale Messung im reziproken Raum entlang der  $c^*$ -Richtung wird extrem komplex (s. Abbildung 5.3). Neben den Braggreflexen  $(hk\bar{h} + kl)$  gibt es die primären Helixreflexe  $(hk\bar{h} + kl \pm \tau^*)$ ,  $\tau^* = \frac{\Phi}{\pi(n_1+n_2)}$ . Um jeden dieser Reflexe gruppieren sich die Übergittersatelliten. Die Nebenmaxima in Abbildung 5.3 können im Experiment nicht aufgelöst werden.

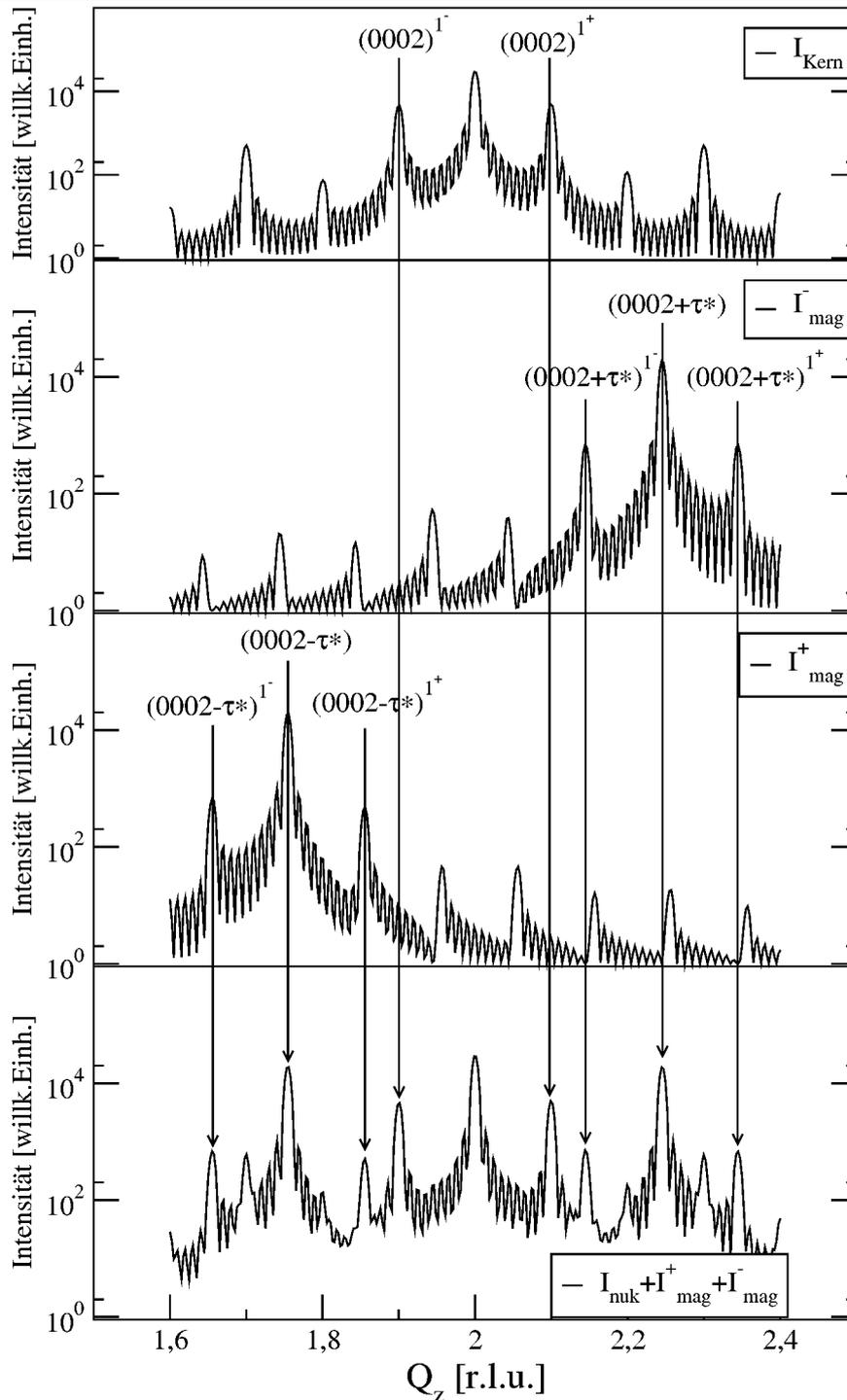


Abbildung 5.3: Differentieller Wirkungsquerschnitt eines idealen Übergitters  $[A_{10}|B_{10}] \times 10$  mit einer langreichweitigen modulierten magnetischen Ordnung in Schicht A: die Übergitterperiodizität verursacht Übergittersatelliten zur Kernstreuung und zur Streuung aufgrund der Modulation des magnetischen Moments. Der zentrale Reflex der magnetischen Modulation wird mit  $\pm\tau^*$  bezeichnet, die Übergittersatelliten dazu mit  $\tau^{*l\pm}$

### 5.3 Das Drei-Achsen-Spektrometer IN12 am ILL

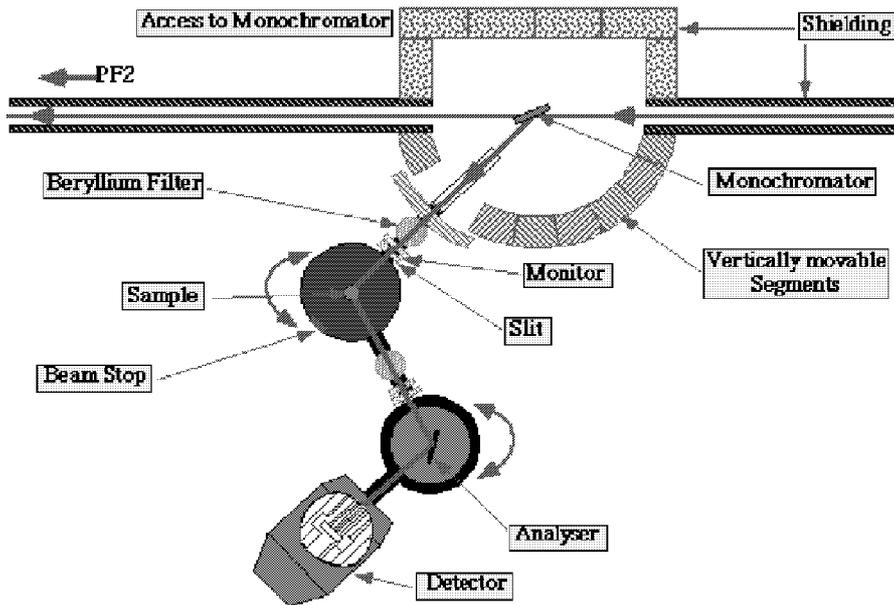


Abbildung 5.4: Schematischer Überblick über IN12

Die Neutronenstreuexperimente an verschiedenen regelmäßigen Übergittern wurden am Dreiachsenspektrometer IN12 des Institut Laue-Langevin (ILL) in Grenoble durchgeführt. Einen Überblick über das Instrument gibt Abbildung 5.4 [54].

Die geringe Materialmenge (ca.  $6 \cdot 10^{-10}$  kg) in den Schichtpaketen liefert nur ein schwaches Signal. Der Analysator-Kristall ermöglicht den ausschließlichen Nachweis der elastisch gestreuten Intensität. Aus diesem Grund eignet sich ein solches Instrument zur Untersuchung an dünnen Proben, da der von der Probe kommende inelastische Untergrund sehr gut unterdrückt werden kann.

Sowohl beim Monochromator als auch beim Analysator handelt es sich um einen pyrolytischen Graphitkristall, der Messungen mit Wellenlängen zwischen  $2,3\text{\AA}$  und  $6\text{\AA}$  erlaubt. Dies entspricht einem Betrag des einfallenden Wellenvektors:

$$1,05\text{\AA}^{-1} < k_i = \frac{2\pi}{\lambda_i} < 2,6\text{\AA}^{-1}$$

Die Messungen werden bei einem Wellenvektor  $k_i = 1,5\text{\AA}^{-1}$  durchgeführt. Ein Berylliumfilter unterdrückt den  $\lambda/2$  Anteil, der bei diesem Wellenvektor einige Prozent beträgt.

Blendensysteme vor und hinter der Probe definieren den einfallenden und den ausfallenden Strahl und verringern den Untergrund. Als Detektor dient ein senkrecht eingebauter <sup>3</sup>He Detektor.

Es werden Kollimatoren vor und hinter der Probe und hinter dem Analysator verwendet. Alle Messungen werden in der Konfiguration 60°-60°-60° durchgeführt, d.h. die akzeptierte Winkeldivergenz beträgt jeweils 1°. Die daraus resultierende theoretische  $\vec{Q}$ -Auflösung liegt bei 0,012 Å<sup>-1</sup> FWHM [55].

Die Probe ist in einen Kryostaten eingebaut, der mit flüssigem Helium gefüllt ist. Er erlaubt die Einstellung einer Temperatur von 5 K bis Raumtemperatur. Die Temperaturmessung erfolgt mit einem geeichten Widerstand.

## 5.4 Neutronenbeugung der Probe [Er<sub>20</sub>|Tb<sub>5</sub>]

Die untersuchte Probe besteht nominell aus 150 Doppellagen, a 20 Atomlagen Erbium und 5 Atomlagen Terbium. Die Analyse der Röntgenbeugung bei Raumtemperatur ergibt eine Gesamtschichtdicke von 26 Atomlagen mit einer mittleren Terbiumschichtdicke von 5 Atomlagen und einer mittleren Erbiumschichtdicke von 21 Atomlagen.

Die Probe wird senkrecht in den Kryostaten eingebaut, so dass die horizontale Streuebene die  $c^*$  und die  $a^*$ -Richtung beinhaltet (s. Abbildung 5.5). Nach Gleichung 5.14 trägt nur die Komponente des magnetischen Moments, die senkrecht zum Streuvektor liegt, zur magnetischen Neutronenstreuung bei. In die Reflexe  $(000Q_z)$  geht also das volle Basisebenenmoment ein. Eine geordnete  $c$ -Achsenkomponente verursacht keine Streuung in diese Richtung. Nur wenn der Streuvektor auch eine Komponente in der Basisebene besitzt, kann die  $c$ -Achsenkomponente des magnetischen Moments untersucht werden.

### 5.4.1 Basisebenen-Komponente

Die magnetische Ordnung der Komponente des magnetischen Moments, die in der Basisebene des hexagonalen Gitters liegt, wird durch Messungen untersucht, für die die Streuvektoren senkrecht zur Basisebene stehen, also Streuvektoren  $(000Q_z)$ . Bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommene Beugungsspektren sind in Abbildung 5.6 dar-

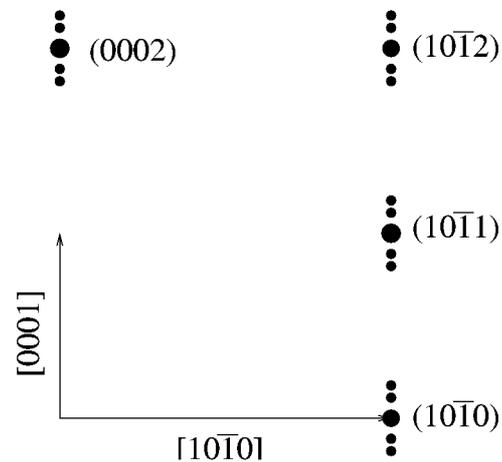


Abbildung 5.5: Schematische Darstellung der Streuebene in den Experimenten am IN12. Große Punkte repräsentieren die zentralen Braggreflexe, kleine die verschiedenen Satellitenreflexe aufgrund der Übergitterstruktur oder der magnetischen Modulation.

gestellt. Die Messungen zeigen das Verhalten der Probe beim Aufwärmen. Drei Bereiche werden unterschieden

- Bei Temperaturen oberhalb von 180 K existieren 4 Reflexe, zum einen der zentralen Braggreflex, dann die beiden Übergittersatelliten erster Ordnung und der Braggreflex des Yttriumpuffers und der Oxidationsschutzschicht.
- Für Temperaturen unterhalb von 150 K tauchen 5 weitere Reflexe auf, die ihre Position temperaturabhängig ändern, deren Abstände zueinander aber unverändert bleiben. Es handelt sich um Reflexe aufgrund einer helikalen Ordnung der Basis-komponente. Der Abstand zwischen diesen Reflexen stimmt mit dem Abstand der Übergittersatelliten vom zentralen Braggreflex überein. Daher werden sie  $(0002-\tau^*)$  und  $(0002-\tau^*)^l$  indiziert. Der primäre Helixreflex liegt bei  $Q_z \approx 1,77$ r.l.u.. Der Satellit mit kleinerem  $Q_z$  ist deutlich schwächer als die beiden Satelliten auf der anderen Seite.
- Bei Temperaturen unterhalb von 35 K existieren eine ganz Reihe weiterer Reflexe, die zum Teil stark mit den schon vorhandenen Übergittersatelliten überlappen. Dieselben Reflexe existieren beim Erwärmen noch bei Temperaturen von 65 K. Die Positionen der auflösbaren Reflexe stimmen mit einer Übergitterperiode überein, die dem zweifachen der Doppellagenschichtdicke entspricht. Die Reflexpositionen werden durch die Gleichung

$$Q_z = \frac{2\pi l}{2D} \quad (5.22)$$

$l$  ungerade

beschrieben. Entsprechend erhalten sie eine Indizierung  $(0002)^{\frac{2l'+1}{2}\pm}$  (vgl. Abbildung 5.7). Die Verdopplung der Übergitterperiode deutet auf eine antiferromagnetische Kopplung von ferromagnetisch geordneten Lagen hin (s. Abbildung 5.1). Die Reflexpositionen ändern sich nur dann nachweisbar, wenn sich die  $c$ -Gitterkonstante deutlich ändert (s. Abbildung 5.9).

Beim Abkühlen der Probe unter 20 K nimmt die Intensität der zuletzt aufgetretenen Reflexe weiter zu, gleichzeitig wird der primäre Helixreflex intensiver. Wird die Probe anschließend wieder über 20 K aufgewärmt, nimmt die Intensität des primären Helixreflexes wieder ab. Die Übergittersatelliten zur doppelten Doppellagendicke verhalten sich im Gegensatz dazu nicht reversibel (s. Abbildung 5.7).

Antiferromagnetische Kopplung zwischen ferromagnetisch geordneten Lagen tritt in einer Reihe von Seltenen Erd Übergittern auf [1, 28, 27, 24]. Im  $[\text{Er}_{20}|\text{Tb}_5]$  Übergitter koexistieren die ferromagnetischen Korrelationen allerdings mit starken magnetisch modulierten Phasen. Auch die Hysterese über einen Temperaturbereich von ca. 30 K wird

nach meinem Kenntnisstand nicht in anderen Systemen beobachtet.

Die gemessenen Spektren lassen sich nicht mit dem einfachen Modell, das in Abschnitt 5.2 beschrieben wird, anpassen. Selbst in dem einfachen Fall für Temperaturen zwischen 80 und 150 K wird die Asymmetrie der Übergittersatelliten der magnetischen Modulation nicht reproduziert. Um qualitative Aussagen über das Verhalten der Probe treffen zu können, werden die verschiedenen Reflexe einzeln angepasst. Die Abbildung 5.8 zeigt die entsprechenden Verfeinerungen bei Temperaturen von 90 K und 22 K. Zur Anpassung wird das Programm ‘diffit’ von Th. Brückel und M. Vrtis benutzt [56].

Die integrale Intensität des zentralen Braggreflexes ändert sich temperaturabhängig nur wenig (s. Abbildung 5.9). Bei  $T \approx 20$  K gibt es einen kleinen Sprung, den ich auf magnetostruktive Änderung der  $c$ -Gitterkonstante beim Übergang in die Konusphase zurückführe (vgl. Abschnitt 5.4.2 über die  $c$ -Achsenkomponente des magnetischen Moments). In dieser Probe bildet sich also keine Nettomagnetisierung der Basisebenenkomponente des magnetischen Moments aus. Yamazaki et al. [57] weisen in einem [Er<sub>90Å</sub>|Tb<sub>10Å</sub>] Übergitter eine geringe Nettomagnetisierung nach. Sie berichten allerdings nicht von Übergittersatelliten aufgrund der antiferromagnetischen Kopplung.

Die weiteren Merkmale der Spektren lassen sich so interpretieren, dass beim Abkühlen zunächst eine langreichweitig geordnete Helix etabliert wird. Das folgt direkt daraus, dass es Übergittersatelliten zum primären Helixreflex gibt. Aus der Breite dieses Reflexes kann nach Entfaltung mit der instrumentellen Auflösung die Reichweite der Ordnung

$$\xi_{helix} = \frac{2\pi}{FWHM} \quad (5.23)$$

bestimmt werden. Da die Reflexbreite zum großen Teil durch die instrumentelle Auflösung bestimmt wird, können keine verlässlichen absoluten Werte für die Korrelationslänge angegeben werden. Genauere Aussagen können über die Korrelationslänge aus den Messungen der resonanten magnetischen Röntgenbeugung getroffen werden (Kapitel 6), da die instrumentelle Auflösung in den Röntgenmessungen wesentlich kleiner ist.

Die Änderungen der Reflexbreiten sind trotzdem signifikant. Im Verlauf des Abkühlens wird die maximale Reichweite der magnetisch modulierten Ordnung für Temperaturen von 70 bis 90 K erreicht (s. Abbildung 5.10 a)). Für tiefere Temperaturen sind die magnetischen Momente nur über eine kürzere Distanz geordnet. Simson et al. [46] berichten von einem ähnlichen Verhalten in [Ho|Er] Übergittern. Für Temperaturen oberhalb von 27 K ist der Temperaturverlauf der Reichweite kontinuierlich. Zwischen 27 K und ca. 20 K sinkt sie dann drastisch ab, und steigt anschließend wieder an. Dieses Verhalten wie auch die Temperaturabhängigkeit der integralen Intensität scheint mit dem Einsetzen der antiferromagnetischen Kopplung zusammenzuhängen, da die  $(0002)^{\frac{2l+1}{2} \pm}$  Reflexe während

des Abkühlens bei Temperaturen von ca. 30 K einsetzen (s. Abbildung 5.10 c)).

Nach Gleichung 5.21 und 5.11 kann der Drehwinkel über eine Doppellage aus der Position der Übergittersatelliten zur Helix und der chemischen Struktur berechnet werden:

$$\Phi = (Q_{z,l}^{struk} - Q_{z,l}^{helix}) \cdot D \quad (5.24)$$

Die Differenz der Reflexpositionen des zentralen strukturellen Reflexes und des primären Helixreflexes ist in Abbildung 5.10 b) zusammen mit dem daraus berechneten Gesamtdrehwinkel  $\Phi$  dargestellt. Dividiert man den Gesamtwinkel durch die Anzahl der Atomlagen in einer Doppellage, findet man für den Drehwinkel zwischen zwei Atomlagen Werte, die etwas unter den Werten von elementarem Erbium liegen. Die Berechtigung für diese einfache Division folgt aus den Untersuchungen mit resonanter magnetischer Röntgenbeugung in Abschnitt 6.3. Bei tiefen Temperaturen scheint der Drehwinkel einzurasten, d.h. er bleibt über einen bestimmten Temperaturbereich annähernd konstant. Ein ähnlicher Effekt tritt auch in Volumeneinkristallen aus Erbium auf, der als ‘Spin Slips’ bezeichnet wird (s. Gibbs et al. [17]).

Zusammenfassend notieren wir zwei unterschiedliche magnetische Ordnungen der Basiskomponente des magnetischen Moments:

1.  $T < 150$  K: Langreichweitig geordnete Helix
2.  $T < 30$  K beim Abkühlen und  $T < 65$  K beim Aufwärmen:  
Antiferromagnetische Kopplung ferromagnetischer Lagen

Beide Phasen koexistieren bei tiefen Temperaturen und beeinflussen sich gegenseitig. Wenn die Tieftemperaturphase einsetzt, nimmt die Reichweite der Ordnung der zweiten Phase deutlich ab.

Offensichtlich gibt es energetisch nahe beieinanderliegende Ordnungszustände, die konkurrieren und je nach thermischer Vorgeschichte realisiert werden. Dies macht eine Bestimmung des tatsächlichen Grundzustandes extrem schwierig.

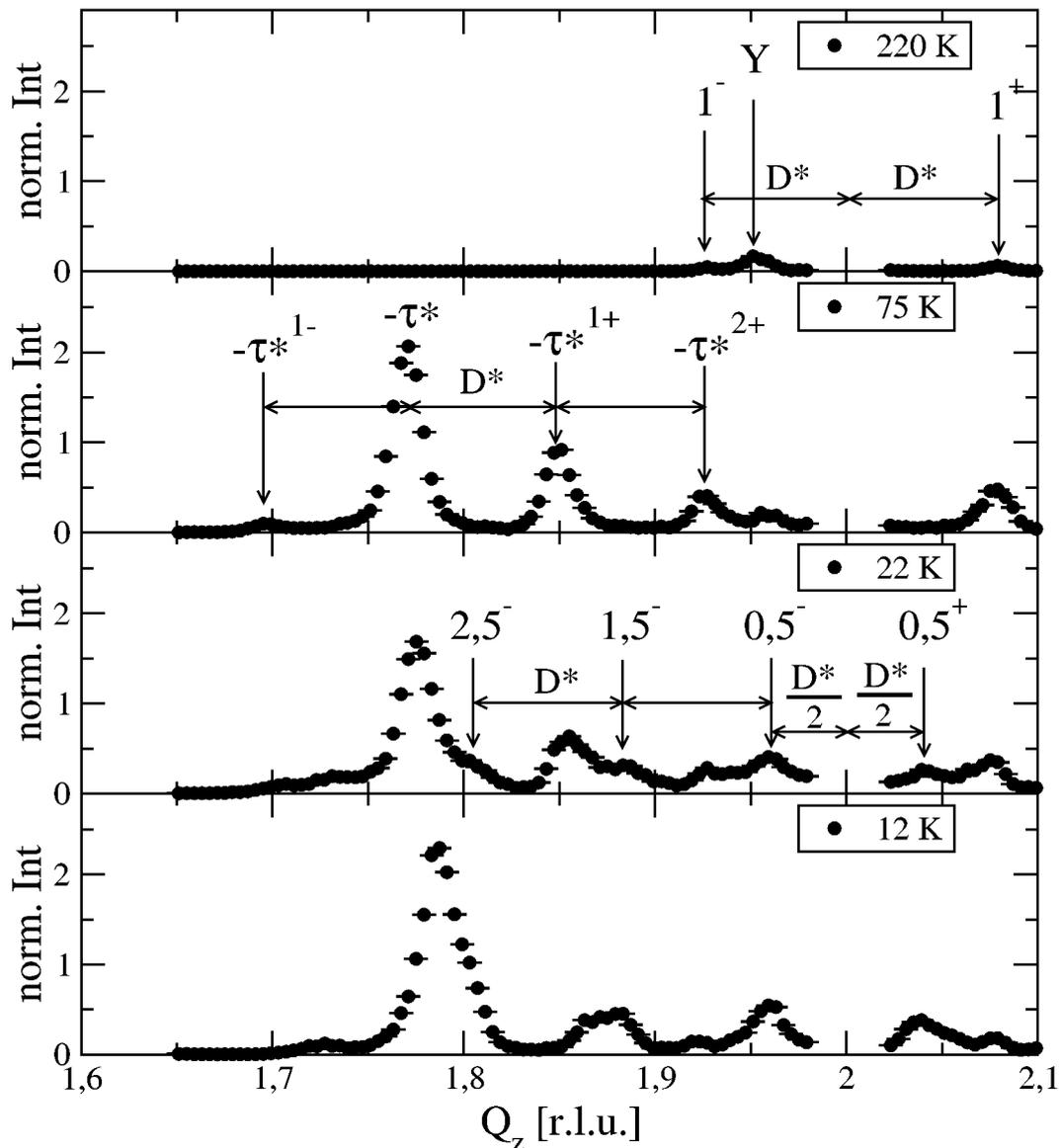


Abbildung 5.6: Temperaturabhängigkeit der  $(000l)$  Messungen an der  $[\text{Er}_{20}|\text{Tb}_5]$  Probe. Der zentrale Braggreflex ist zur besseren Übersichtlichkeit ausgeschnitten. Die Beugungsspektren wurden beim Abkühlen der Probe gemessen. Die Intensität ist auf die Zählrate des Monitors normiert.

(1. Graph von oben): Oberhalb von 150 K existieren nur die strukturellen Reflexe des Übergitters und der Yttriumpuffer- bzw. Oxidationsschutzschicht.

(2. Graph von oben): Zunächst treten beim Abkühlen unter 150 K die Reflexe auf, die mit der Helix verbunden sind. Die Intensitäten der Satellitenreflexe zur Helix sind deutlich asymmetrisch.

(3. Graph von oben): Unterhalb von 30 K nimmt die Intensität der Reflexe aufgrund der magnetischen Modulation ab. Dafür treten Reflexe auf, die zu einem Übergitter mit der Schichtdicke  $2 \cdot D$  passen.

(4. Graph von oben): Bei 12 K sind die Reflexe zu einem großen Teil überlagert.

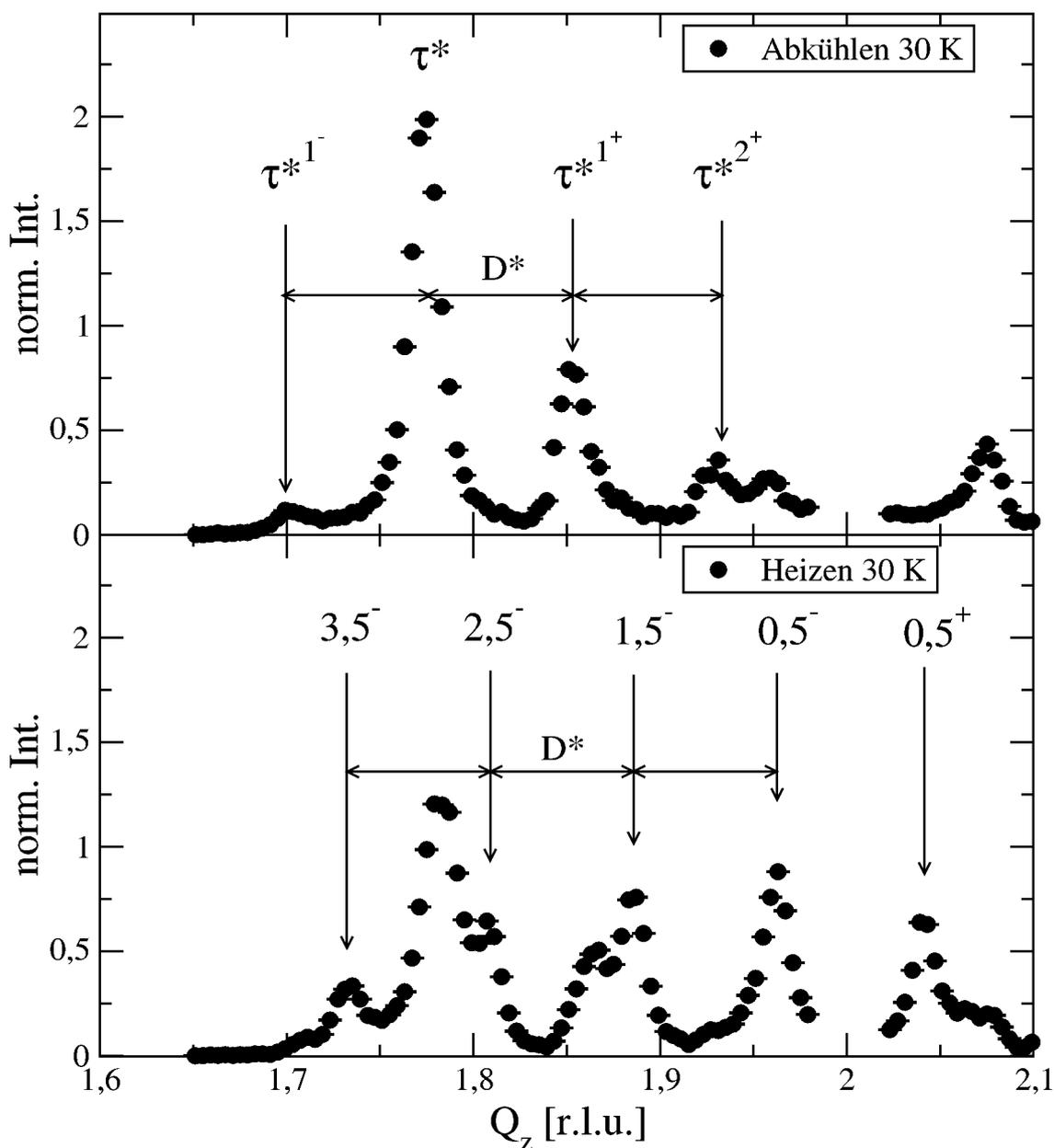


Abbildung 5.7: Temperaturhysterese: Die Intensitäten sind auf die Monitorzählrate normiert.

(oben) Beugungsspektrum beim Abkühlen der  $[\text{Er}_{20}|\text{Tb}_5]$  Probe bei 30 K. Die Probe wird, nachdem sie im paramagnetischen Zustand bei 220 K war, in 2 Tagen auf 2 K abgekühlt. Nur die Reflexe der magnetischen Modulation existieren.

(unten): Beugungsspektrum beim Aufheizen der Probe bei 30 K. Die Probe wurde in wenigen Stunden auf 10 K abgekühlt und dann in 2 Tagen wieder in den paramagnetischen Zustand überführt. Die Reflexe der magnetischen Modulation sind deutlich schwächer und es gibt intensive Reflexe einer antiferromagnetischen Kopplung ferromagnetisch geordneter Lagen.

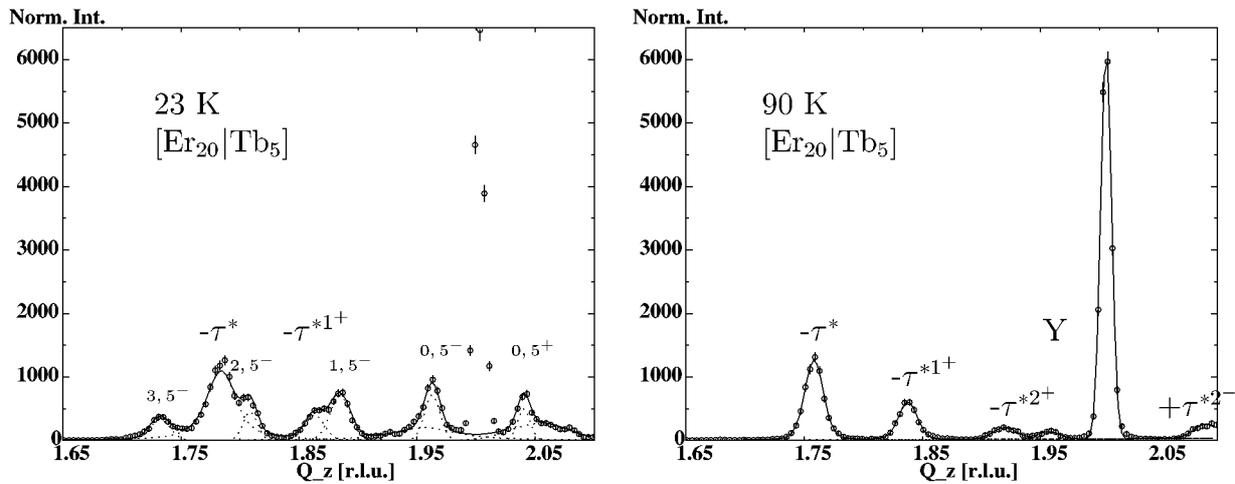


Abbildung 5.8: Anpassungen der einzelnen Reflexe bei 23 K (links) und bei 90 K (rechts), während die Probe von 5 K nach 220 K aufgewärmt wird. Bei 90 K werden die Reflexe bei  $-\tau^*$  und  $-\tau^{*1+}$  mittels einer Faltung von Gausskurve und Lorentzkurve angepasst. Die übrigen Reflexe werden durch einfache Gausskurven angepasst. Bei 23 K verwende ich dasselbe Modell für die beiden entsprechenden Reflexe. Für alle übrigen Reflexe wähle ich eine Gausskurve. Die Positionen der einzelnen Reflexe sind so festgelegt, dass die Periode des Übergitters entsprechend den Pfeilen in Abbildung 5.6 eingeht.

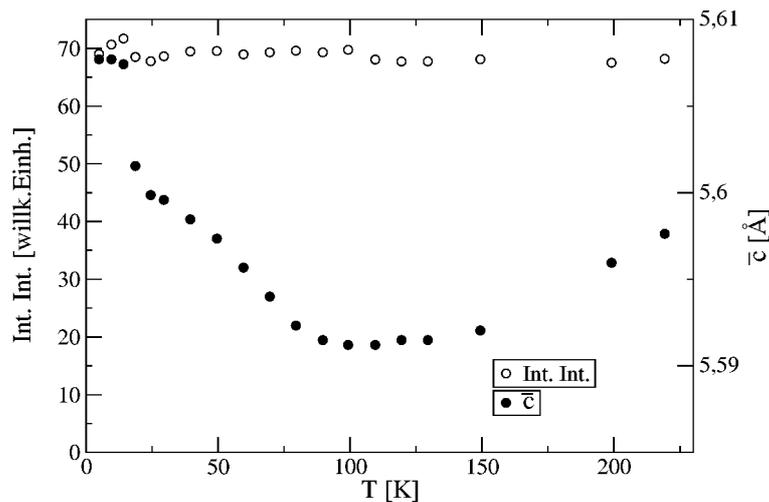


Abbildung 5.9: Temperaturabhängigkeit der integralen Intensität des  $(0002)$  Reflexes und der gemittelten  $c$ -Gitterkonstanten, berechnet aus der Position des zentralen Braggreflexes, während des Aufwärmens der  $[\text{Er}_{20}|\text{Tb}_5]$  Probe. Die Intensität des zentralen Braggreflexes ändert sich nur bei sprunghaften Änderung der Gitterkonstanten. Diese Änderung ist ein magnetostriktiver Effekt beim Übergang des Erbium in die Konusphase (vgl. Abschnitt 5.4.2).

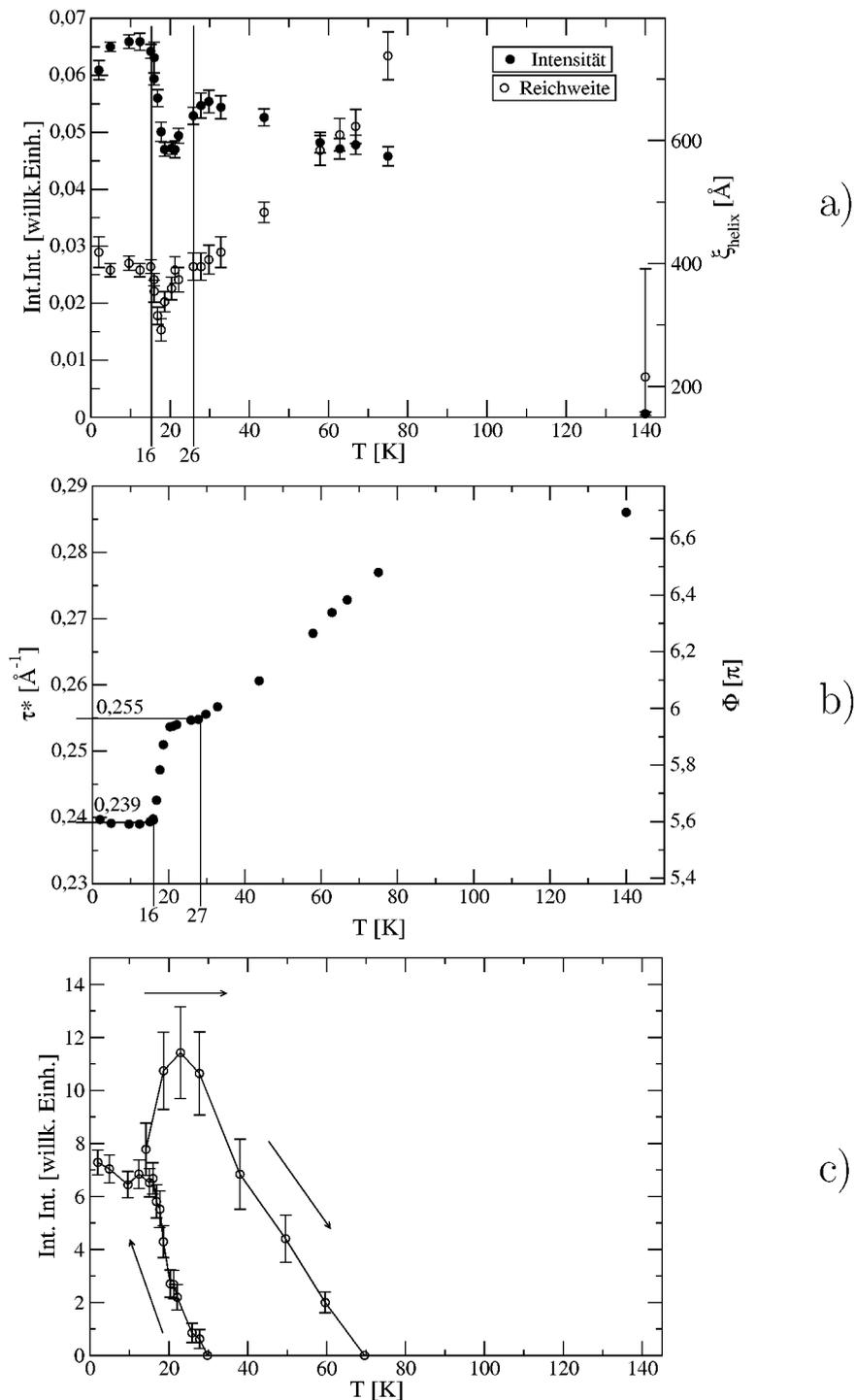


Abbildung 5.10: Temperaturabhängigkeit: a) Integrale Intensität des  $(0002 - \tau^*)$  Reflexes und Reichweite der magnetisch modulierten Ordnung nach Gleichung 5.23 während des Abkühlens. Die absoluten Werte für  $\xi_{helix}$  sind nur ungenau bestimmt, da die Reflexbreite zum großen Teil auflösungsbedingt ist.

b)  $\tau^*$  und Gesamtdrehwinkel  $\Phi$  über eine Doppellage während des Abkühlens. Es scheint, dass der Propagationsvektor  $\tau^*$  für tiefe Temperaturen einrastet. Das Verhalten erinnert an das Auftreten von 'Spin Slips', von dem Gibbs et al. [17] in Volumeneinkristallen aus Erbium berichten.

c) Integrale Intensität des  $(0002)^{0,5+}$  Reflexes. Auffallend ist die deutliche Hysterese.

### 5.4.2 *c*-Achsenkomponente

Nach Gleichung 5.14 enthalten die Messungen mit einem Wellenvektorübertrag in der Form  $(000Q_z)$  nur Informationen über die Komponente des magnetischen Moments, die in der Basisebene liegt. Messungen bei einem Streuvektor  $(10\bar{1}Q_z)$  hängen auch von der *c*-Achsenkomponente des magnetischen Moments ab. Vier Messungen während des Abkühlens der Probe zeigt Abbildung 5.11.

In diesen Messungen trägt die *c*-Achsenkomponente fast vollständig zur magnetischen Streuung bei. Entsprechend Gleichung 5.14 verursacht die Projektion der Basisebenenkomponente auf eine Ebene senkrecht zum Streuvektor ebenfalls magnetische Streuung. Bei einer Temperatur von 220 K zeigt das Spektrum nur den zentralen Braggreflex. Der nukleare Kontrast zwischen Erbium und Terbium beruht im Wesentlichen auf den unterschiedlichen *c*-Gitterkonstanten, die bei verschwindendem  $Q_z$  nicht zum Strukturfaktor beitragen. Folglich können in der Umgebung des  $(10\bar{1}0)$ -Reflexes keine Übergittersatelliten aufgrund der Kernstreuung festgestellt werden.

Beim Absenken der Temperatur treten zunächst die äquivalenten Reflexe zu den Messungen  $(000l)$  auf. Die Reflexe werden bei Temperaturen  $T \leq 130$  K nachgewiesen. Im Bereich zwischen  $T = 80$  K und  $T = 20$  K nimmt die Intensität des primären Helixreflexes zu. Das Verhältnis der gestreuten Intensitäten  $\frac{I(10\bar{1}\tau^*)}{I(000\tau^*)}$  (Abbildung 5.12 oben) steigt für Temperaturen unterhalb von 80 K deutlich an. Dabei werden die Lorentzfaktoren und Formfaktoren für die beiden Reflexe berücksichtigt.

Die Fehlerbalken sind eigentlich noch größer, da vor allem bei niedrigen Temperaturen die integrierten Intensitäten wegen der starken Überlappung der Reflexe nicht gut bestimmt werden können. Im Gegensatz zu den Messungen mit verschwindender *a*\*-Komponente des Streuvektors sind die Satellitenreflexe, die weiter vom zentralen Braggreflex entfernt sind, deutlich stärker.

Wenn die Probe unter 20 K gekühlt wird, nimmt die Intensität des primären Helixreflexes ab (s. Abbildung 5.12). Gleichzeitig werden die Übergittersatelliten um den  $(10\bar{1}0)$ -Reflex stärker, was auf einen drastisch erhöhten Kontrast zwischen Erbium und Terbium schließen lässt. Vor allem die Intensitätszunahme des  $(10\bar{1}0)$ -Reflexes (Abbildung 5.12) bestätigt den Übergang in eine Konusphase, bei der die *c*-Achsenkomponente ferromagnetisch geordnet ist. Aus dem geänderten Kontrast schließe ich, dass diese Phase im Wesentlichen auf die Erbiumlagen beschränkt ist.

Mit dieser Annahme kann der Wert der *c*-Achsenkomponente des magnetischen Moments abgeschätzt werden. Durch Interpolation der integralen Intensitäten für Temperaturen oberhalb von 20 K kann die Intensität aufgrund der magnetischen Streuung bestimmt werden. Im paramagnetischen Zustand bestimme ich das Verhältnis zwischen der gemes-

senen Intensität und dem differentiellen Wirkungsquerschnitt eines idealen Übergitters.

$$R = \frac{I^{calc}}{I^{exp}} \quad (5.25)$$

Der Strukturfaktor der Doppellage  $A(Q_z)$  für ein Übergitter mit ideal glatten Grenzflächen lautet:

$$\begin{aligned} A_{Q_z} &= \sum_{j=0}^{n_{Er}+n_{Tb}-1} f_j(Q) e^{iQ_z \sum_{m=0}^j d_m} \\ &= f_{Er} \sum_{j=0}^{n_{Er}-1} e^{iQ_z j d_{Er}} \\ &\quad + e^{iQ_z [(n_{Er}-1)d_{Er} + \frac{d_{Er}+d_{Tb}}{2}]} f_{Tb} \sum_{j=0}^{n_{Tb}-1} e^{iQ_z j d_{Tb}} \end{aligned} \quad (5.26)$$

Die beiden Summen sind geometrische Reihen, die in geschlossener Form berechnet werden können. Damit ergibt sich folgender Ausdruck für die gestreute Intensität aufgrund der Kernstreuung:

$$\begin{aligned} I_{nuk}^{calc} &\propto \left| \frac{\sin NQ_z D/2}{\sin Q_z D/2} \right|^2 \times \\ &\quad \left[ \left( b_{Tb} \frac{\sin n_{Tb} Q_z d_{Tb}/2}{\sin Q_z d_{Tb}/2} \right)^2 + \left( b_{Er} \frac{\sin n_{Er} Q_z d_{Er}/2}{\sin Q_z d_{Er}/2} \right)^2 + \right. \\ &\quad \left. 2b_{Er} \frac{\sin n_{Er} Q_z d_{Er}/2}{\sin Q_z d_{Er}/2} b_{Tb} \frac{\sin n_{Tb} Q_z d_{Tb}/2}{\sin Q_z d_{Tb}/2} \cos \frac{Q_z D}{2} \right] \end{aligned} \quad (5.27)$$

Entsprechend gehe ich auch für die magnetische Streuung vor. Dabei nehme ich an, dass nur die Erbiumionen eine ferromagnetische  $c$ -Achsenkomponente besitzen:

$$\begin{aligned} I_{mag}^{calc} &\propto \left| \frac{\sin NQ_z D/2}{\sin Q_z D/2} \right|^2 \times \\ &\quad \left[ (\gamma_{n0}) \cdot \frac{g_J}{2} \cdot f_{Er}(Q) \cdot \langle J_c \rangle_{Er} \cdot \frac{\sin n_{Er} Q_z d_{Er}/2}{\sin Q_z d_{Er}/2} \right]^2 \end{aligned} \quad (5.28)$$

Das Verhältnis zwischen berechneter und gemessener Intensität ist für die magnetische Streuung und die Kernstreuung gleich. Daraus ergibt sich dann ein magnetisches Moment von ungefähr  $3,5(3)\mu_B$  pro Erbiumion. Im Vergleich zum Volumenwert von  $7,9\mu_b$  ist die  $c$ -Achsenkomponente also deutlich kleiner.

Die Phasenübergangstemperaturen der  $c$ -Achsenkomponente sind gegenüber denen des Erbium im Rahmen der Messgenauigkeit unverändert. Der Übergang in die Konusphase wird durch eine deutliche Änderung der  $c$ -Gitterkonstanten eingeleitet (vgl. Abbildung 5.9) Das verdeutlicht den Einfluss der Magnetostriktion auf die ferromagnetische Ordnung der  $c$ -Achsenkomponente.

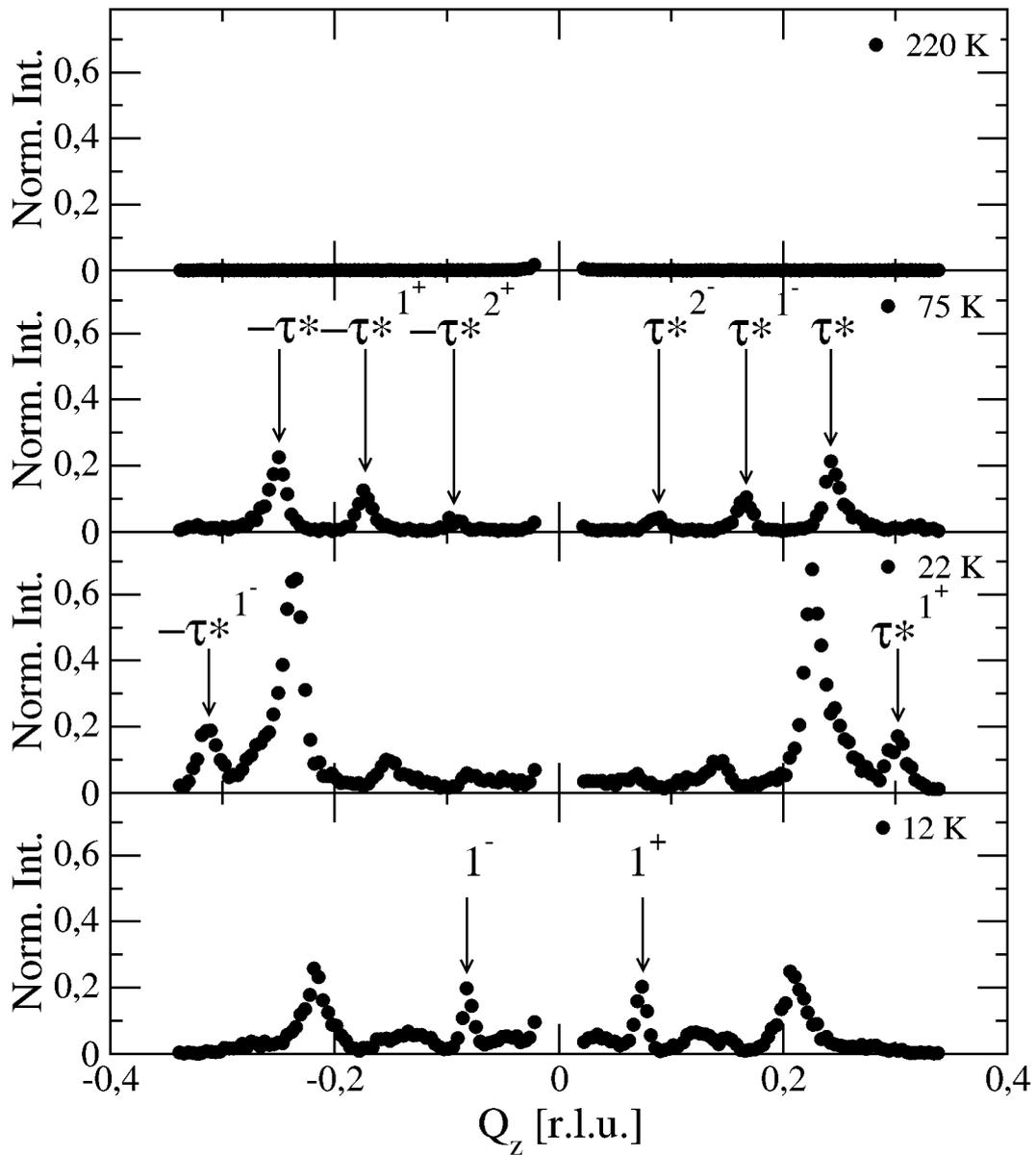


Abbildung 5.11: Messungen an der  $[Er_{20}|Tb_5]$  Probe mit Wellenvektorübertrag  $\vec{Q} = (10\bar{1}l)$  bei unterschiedlichen Temperaturen während des Abkühlens. Die Intensität ist auf die Monitorzählrate normiert. Der zentrale Braggreflex ist zur besseren Übersichtlichkeit ausgeschnitten.

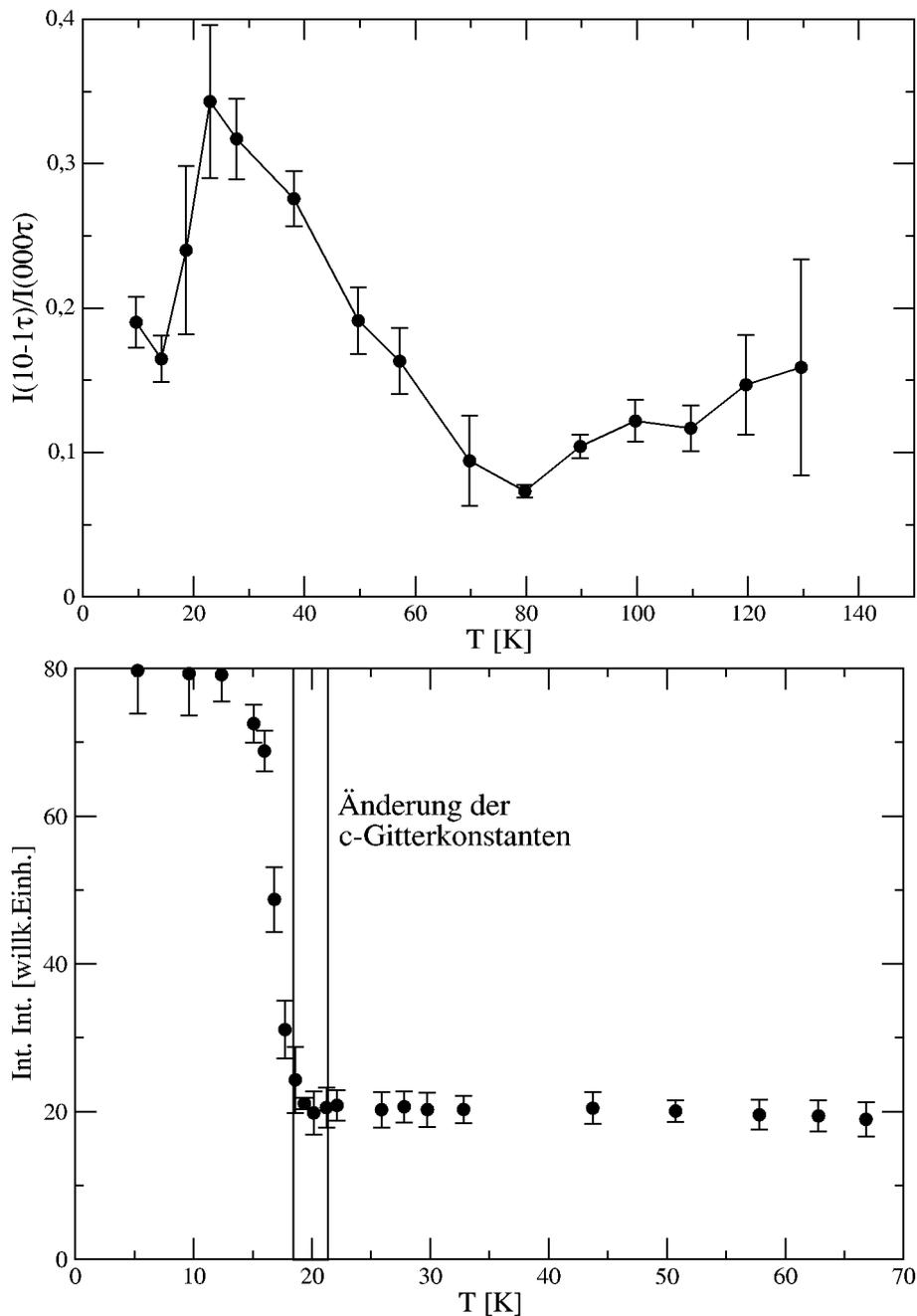


Abbildung 5.12: oben: Verhältnis der Lorentz- und Formfaktor-korrigierten integralen Intensitäten der  $(10\bar{1}\tau^*)$  und  $(000\tau^*)$ -Reflexe beim Erwärmen. Beim Einsetzen der Ordnung der  $c$ -Achsenkomponente steigt das Verhältnis deutlich an, beim Übergang zur Konusphase sinkt es wieder ab. Die systematischen Fehler aufgrund der Fitmodelle übersteigen die gezeigten Fehlerbalken, die nur auf der Standardabweichung beruhen. unten: Verlauf der integrierten Intensität des  $(10\bar{1}0)$ -Reflexes beim Abkühlen. Beim Übergang in die Konusphase nimmt die Intensität stark zu. Die senkrechten Linien markieren den Bereich, in dem sich die  $c$ -Gitterkonstante ändert (vgl. Abbildung 5.9).

**Zusammenfassung der  $[\text{Er}_{20}|\text{Tb}_5]$  Probe:** Mit den Ergebnissen der beiden unterschiedlichen Arten von Messungen sieht das Phasendiagramm für die  $[\text{Er}_{20}|\text{Tb}_5]$  Probe folgendermaßen aus (s. Abbildung 5.13):

- Die Basisebenenkomponente ordnet unterhalb von 150 K. Da die Reflexe in diesem Temperaturbereich sehr schwach sind, kann die Übergangstemperatur nicht eindeutig bestimmt werden.
- Bei einer Temperatur von 18 K ordnet die  $c$ -Achsenkomponente ferromagnetisch. Dieser Übergang kann anhand des starken Anstiegs der Intensität des  $(10\bar{1}0)$ -Reflexes eindeutig festgelegt werden.
- Die modulierte Ordnung der  $c$ -Achsenkomponente wird durch das Verhältnis der  $(000\tau^*)$  und  $(10\bar{1}\tau^*)$  deutlich. Da die Intensitäten unzureichend bestimmt sind, kann die Phasenübergangstemperatur nicht genau festgelegt werden, liegt aber im Bereich von 80 K.
- Daneben tritt eine Kopplung ferromagnetisch geordneter Lagen auf, wobei die magnetischen Momente in der Basisebene liegen. Sie hängt stark von der thermomagnetischen Vorgeschichte ab.

Die Phasenübergangstemperaturen für die  $c$ -Achsenkomponente stimmen mit den Werten für Erbiumvolumeneinkristalle im Rahmen der Messgenauigkeit überein.

Die ähnlichen Propagationsvektoren  $\vec{\tau}^*$  zeigen, dass die  $\vec{Q}$  abhängige Austauschwechselwirkung im Übergitter ein Maximum bei ähnlichen Werten hat wie in metallischem Erbium. Die Ordnung der Basisebenenkomponente ist gegenüber beiden Ausgangsmaterialien stark verändert. Die magnetische Ordnung setzt bei Temperaturen ein, die weder mit den Phasenübergangstemperaturen von Erbium noch Terbium zusammenhängen. Die gekoppelte ferromagnetisch geordnete Phase der Basisebenenkomponente zeigt eine ungewöhnliche Hysterese. Ein ähnliches Verhalten ist in anderen Schichtsystemen aus Seltenen Erden bislang nicht beobachtet worden.

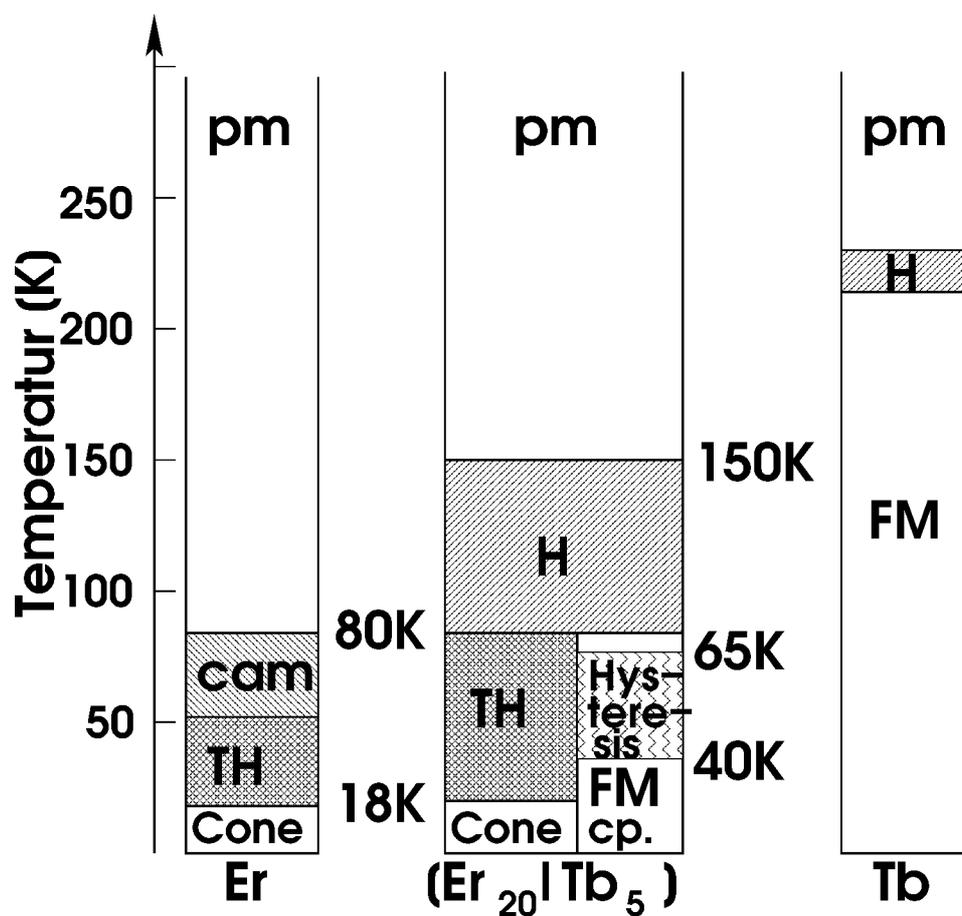


Abbildung 5.13: Schematisches Phasendiagramm für die  $[\text{Er}_{20}|\text{Tb}_5]$  Probe im Vergleich mit den Phasen der reinen Metalle. 'H' bezeichnet die Helixphase, in der nur die Komponente in der Basisebene geordnet ist, 'TH' zusätzlich die Ordnung der  $c$ -Achsenkomponente. In der Konus-Phase ist die  $c$ -Achsenkomponente ferromagnetisch geordnet bei einer Helixordnung der Basisebenekomponente. 'FM gek' steht für die gekoppelten ferromagnetischen Lagen. Für diese Phase ist der Hysteresebereich extra markiert.

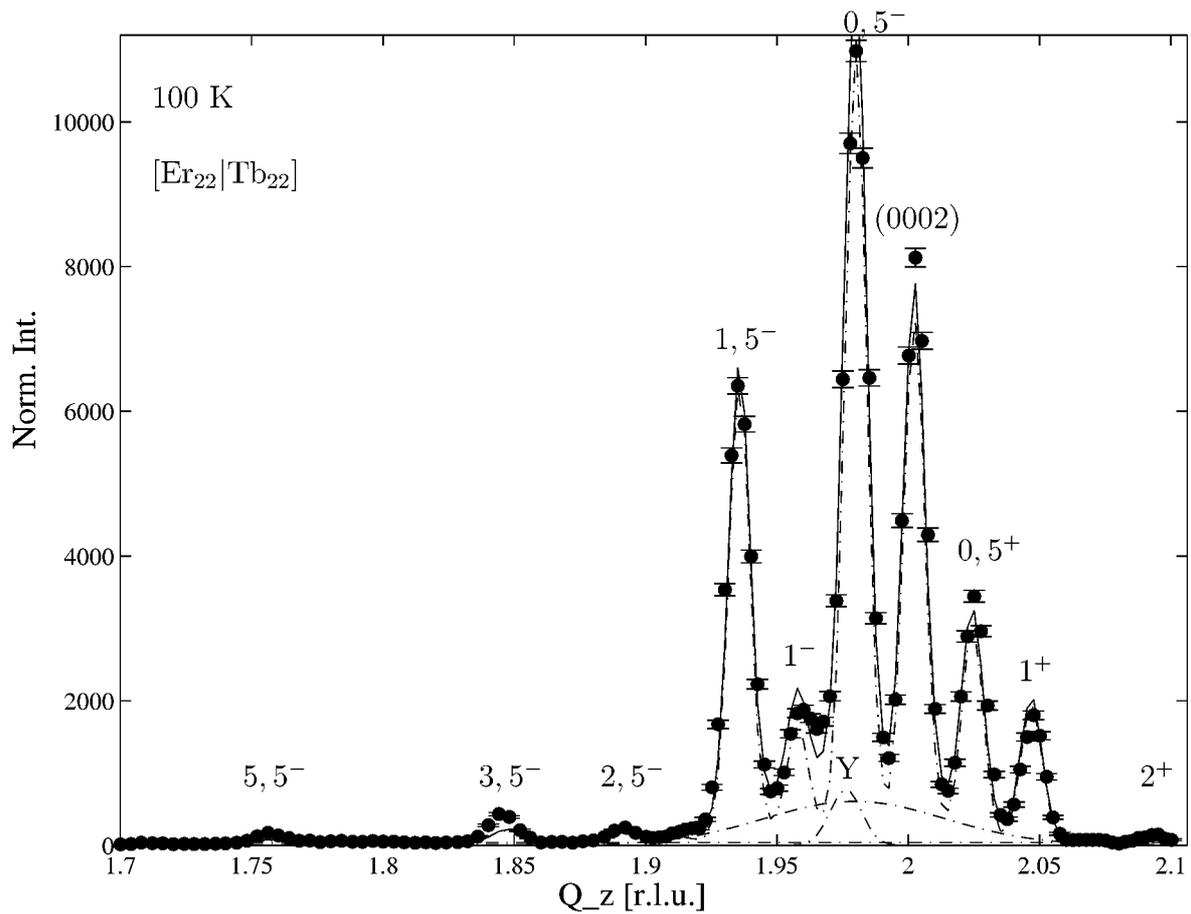


Abbildung 5.14: Beugungsspektrum der  $[Er_{22}|Tb_{22}]$  Probe gemessen bei  $T = 100$  K, normiert auf die Monitorzählrate. Die durchgezogene Linie ist eine Anpassung der Messdaten mit einem Modell, das die Kernstreuung der Probe und die magnetische Streuung von ferromagnetisch geordneten Terbiumschichten, die antiferromagnetisch gekoppelt sind, berücksichtigt. Zusätzlich wird der Yttriumreflex (Y) mit einer Gausskurve angepasst. Dessen Intensität und Reflexbreite werden im paramagnetischen Zustand festgelegt. In den Anpassungen in der geordneten Phase ist nur die Reflexposition ein freier Parameter. Ein breiter diffuser Untergrund, der von kurzreichweitig geordneten ferromagnetischen Terbiumlagen stammen könnte, wird dem Modell zusätzlich hinzugefügt.

## 5.5 Die $[Er_{22}|Tb_{22}]$ Probe

Die Probe besteht nominell aus 20 Atomlagen Terbium und 20 Atomlagen Erbium. Untersuchungen der Weitwinkelröntgenbeugung ergeben eine Zusammensetzung  $[Er_{22}|Tb_{22}]$ . Aus dieser Messung wird weiterhin deutlich, dass die  $c$ -Gitterkonstanten im Inneren einer Schicht ungefähr dem Wert des Volumeneinkristalls entsprechen (vgl. Tabelle 4.2).

Insgesamt enthält die Probe 80 Doppellagen.

### 5.5.1 Basisebenenkomponente

In Abbildung 5.14 ist die Messung der Neutronenbeugung mit einem Streuvektor ( $000Q_z$ ) bei einer Temperatur  $T = 100$  K zu sehen. Die magnetische Ordnung setzt bei einer Temperatur von 230 K ein (s. Abbildung 5.15). Genau in der Mitte zwischen den Übergittersatelliten der Kernstreuung tauchen bei dieser Temperatur zwei zusätzlich Reflexe auf, die beim Abkühlen schnell intensiver werden. Die Reflexe deuten erneut auf ein Übergitter mit der doppelten Schichtdicke hin. Sie werden daher mit  $(0002)^{0,5^\pm}$  indiziert. Da der Übergang bei derselben Temperatur stattfindet, bei der in Terbiemeinkristallen die magnetische Ordnung einsetzt, deutet das Spektrum auf eine antiferromagnetische Kopplung ferromagnetisch geordneter Terbiumlagen hin. Mit zunehmendem magnetischen Moment erscheinen auch die höher indizierten Reflexe. Die Intensitäten dieser Reflexe sind deutlich asymmetrisch bezogen auf den  $(0002)$  Reflex. Da nur die Terbienschichten zur magnetischen Streuung beitragen, geht in den Strukturfaktor der Doppellagen nach Gleichung 5.9 nur die Terbiungitterkonstante ein, die größer als die gemittelte Gitterkonstante ist. Das Maximum des Strukturfaktors der Doppellage, mit dem die Übergittersatelliten moduliert sind, wird dadurch zu kleineren  $Q_z$  verschoben.

Die Reflexbreite der magnetischen Reflexe ist ebenso wie die Reflexbreite der strukturellen Reflexe auflösungsbegrenzt. Die Kopplung erstreckt sich also in vertikaler Richtung über einen Bereich, der größer als  $\frac{2\pi}{0,012\text{\AA}^{-1}} \approx 550$  Å ist.

Bei dieser Probe können nicht nur die Reflexpositionen über das in Abschnitt 5.2 beschriebene Modell verstanden werden, sondern auch die Intensitäten der Übergitterreflexe bis zu höheren Ordnungen werden reproduziert. Der Strukturfaktor für die Kernstreuung wird dafür so abgewandelt, dass ein Phasenwinkel von  $180^\circ$  in der Lauefunktion  $\left| \frac{\sin NQD/2}{\sin QD/2} \right|^2$  eingeführt wird. Der Formfaktor für die magnetische Streuung und der Lorentzfaktor  $\mathcal{L}$  gehen ebenfalls in die berechnete Intensität mit ein. Die Streuung des Yttriumpuffers wird durch eine Gaußkurve zentriert um  $Q_z \approx 1,97$  r.l.u. berücksichtigt. Ein breiter diffuser Untergrund im Bereich  $1,94 < Q_z < 2,03$  r.l.u. wird dem Modell außerdem noch hinzugefügt. Da die Korrelationslängen der chemischen Struktur und der magnetischen Ordnung größer sind als die Kohärenzlänge der Neutronen, liefern die Anpassungen das magnetische Moment pro Terbiunion. Dabei werden die tabellierten Streulängen von Erbium und Terbiium zur Berechnung der Kernstreuung herangezogen. Die magnetische Streuung wird anschließend auf die Kernstreuung normiert.

Die Temperaturabhängigkeit des magnetischen Momentes ist in Abbildung 5.15 dargestellt. Beim Abkühlen steigt es bis auf einen Wert von  $9 \mu_B$  an. Innerhalb der Kohärenzlänge der Neutronen sind die magnetischen Momente in den einzelnen Terbienschichten also

fast vollständig ferromagnetisch geordnet, während benachbarte Terbiumlagen antiferromagnetisch koppeln. Bei niedrigen Temperaturen wird diese Ordnung gestört. Der Wert des magnetisch geordneten Moments wird kleiner, während die diffuse Streuung durch ungekoppelte ferromagnetische Domänen zunimmt.

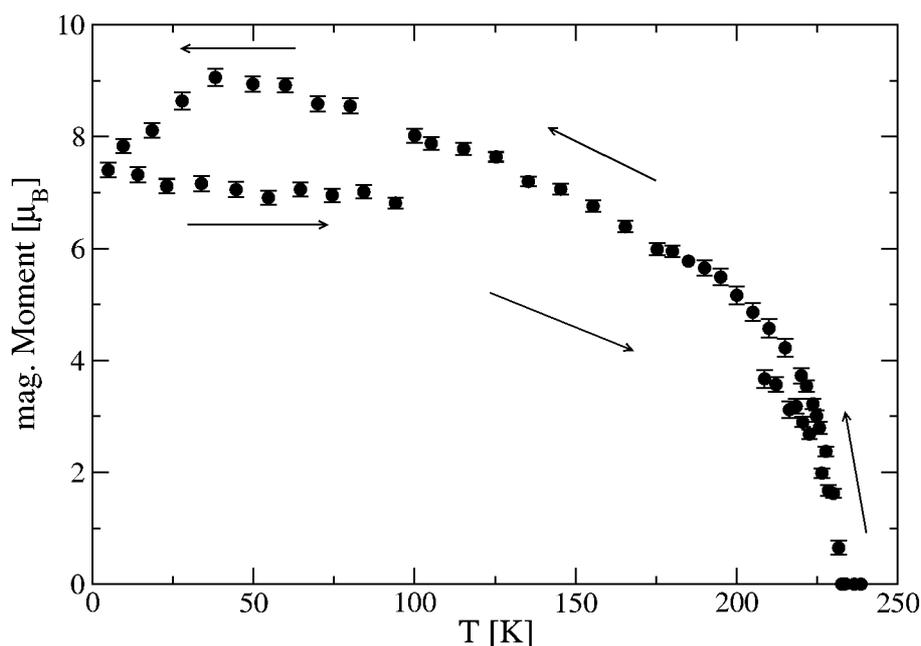


Abbildung 5.15: Temperaturabhängigkeit des geordneten magnetischen Moments. Beim Abkühlen steigt das magnetische Moment pro Terbiumion im Rahmen des Messfehlers bis auf den Wert des Volumeneinkristalls an. Für Temperaturen unterhalb von 40 K und beim anschließenden Aufheizen sinkt es wieder ab. Gleichzeitig wird die diffuse Streuung stärker. Die Pfeile geben den zeitlichen Verlauf der Messung an.

Bei Temperaturen unterhalb von 100 K tritt während des Abkühlens eine breite diffuser Streuung im Beugungsspektrum im Bereich  $1,7 < Q_z < 1,85$  r.l.u. auf (s. Abbildung 5.16). Die Intensitätsverhältnisse der Übergittersatelliten werden dadurch beeinflusst. In dem dargestellten Bereich sieht man die antiferromagnetischen Übergittersatelliten  $(0002)^{2,5^-}$  bis  $(0002)^{6,5^-}$ . Zunächst werden alle Satelliten auf dem diffusen Untergrund stärker. Bei einer Temperatur  $T = 10$  K ist der Übergittersatellit  $(0002)^{5,5^-}$  nicht mehr gut definiert, was sich auch beim Erwärmen nicht ändert. Den breiten Untergrund führe ich auf eine kurzzeitweilige helixartige Ordnung der Basisebenenkomponente in den Erbiumlagen zurück, die auf eine Einzellage beschränkt ist. Diese ungekoppelte Ordnung der Erbiumlagen wird im Kapitel über die resonante magnetische Röntgenbeugung noch ausführlicher behandelt.

### 5.5.2 $c$ -Achsenkomponente

Bei Temperaturen oberhalb von 100 K sind die Übergittersatelliten in den Messungen mit einem Streuvektor  $(10\bar{1}Q_z)$  im Bereich  $-0.4 \text{ r.l.u.} < Q_z < -0.1 \text{ r.l.u.}$  nur sehr schwach nachweisbar (s. Abbildung 5.17). Unterhalb von 100 K setzt wieder eine breite diffuse Streuung ein, der im Vergleich zu den Messungen  $(000Q_z)$  weiter vom zentralen Braggreflex entfernt liegt. Diese Beobachtung untermauert die Vermutung, dass die magnetischen Momente in den Erbiumlagen Ursache der diffusen Streuung sind. Der Streuung einer modulierten magnetischen Ordnung, die auf eine einzelne Erbiumlage beschränkt ist, muss auf den Strukturfaktor einer einzelnen Erbiumschicht bezogen werden. Da Erbium eine kleinere Gitterkonstante als die gemittelte Struktur besitzt (vgl. Abschnitt 2.1.2), werden die entsprechende Streuung für  $|Q_z| \gg 0$  zu größeren Werten hin verschoben. Daher liegt der Schwerpunkt der diffusen Streuung in den  $(000Q_z)$  Messungen bei  $Q_z \approx 1,78 \text{ r.l.u.}$ , während er in den  $(10\bar{1}Q_z)$  Messungen bei  $Q_z \approx -0,24 \text{ r.l.u.}$  liegt. Die Verschiebung von etwa  $0,02 \text{ r.l.u.}$  entspricht der Verschiebung des  $(0002)$  Reflexes in reinem Erbium bezogen auf die gemittelte  $c$ -Gitterkonstante des  $[\text{Er}_{22}|\text{Tb}_{22}]$  Übergitters.

Wenn das magnetische Moment nur in der Basisebene geordnet ist, beträgt das Intensitätsverhältnis zwischen den beiden Messungen bis auf die Korrektur durch den Lorentzfaktor und den Formfaktor 1:8. Die Korrekturfaktoren unterscheiden sich für die beiden Reflexe um jeweils weniger als 1 %. Da die Zählraten in den entsprechenden  $Q_z$  Bereichen in den Messungen um den  $(10\bar{1}0)$  Reflex deutlich größer sind, muss es eine kurzreichweitig geordnete  $c$ -Achsenkomponente geben, die den gleichen Propagationsvektor wie die kurzreichweitige Ordnung der Basisebenenkomponente besitzt.

Beim Abkühlen in den Temperaturbereich, in dem Erbium im Volumenkristall in die Konusphase übergeht, wird keine qualitative Veränderung der Spektren festgestellt.

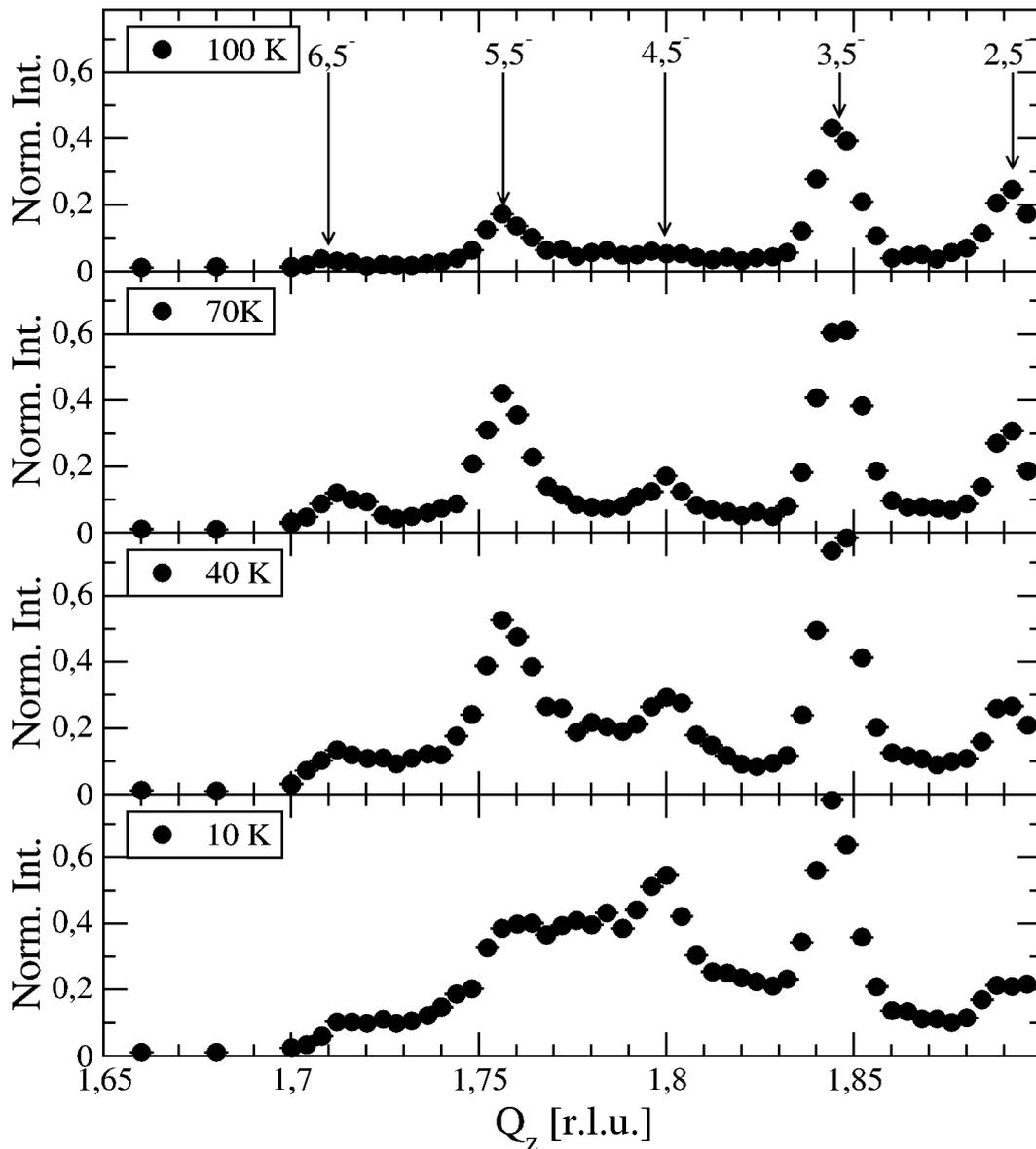


Abbildung 5.16: Beugungsspektrum ( $000Q_z$ ) der  $[Er_{22}|Tb_{22}]$  Probe bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Intensität ist auf die Monitorzählrate normiert. Unterhalb von 100 K bildet sich breite diffuser Streuung. Die Intensitätsverhältnisse der Übergittersatelliten werden dadurch beeinflusst. Bei  $T = 100$  K werden die Intensitäten der Übergitterreflexe durch das beschriebene Modell in etwa reproduziert (vgl. Abbildung 5.14). Bei den niedrigeren Temperaturen stimmen die Intensitäten dieser höheren Ordnungen nicht mehr. Das Modell ist unempfindlich auf diese Reflexe, die um einen Faktor 50-100 schwächer sind als der Reflex  $0,5^-$

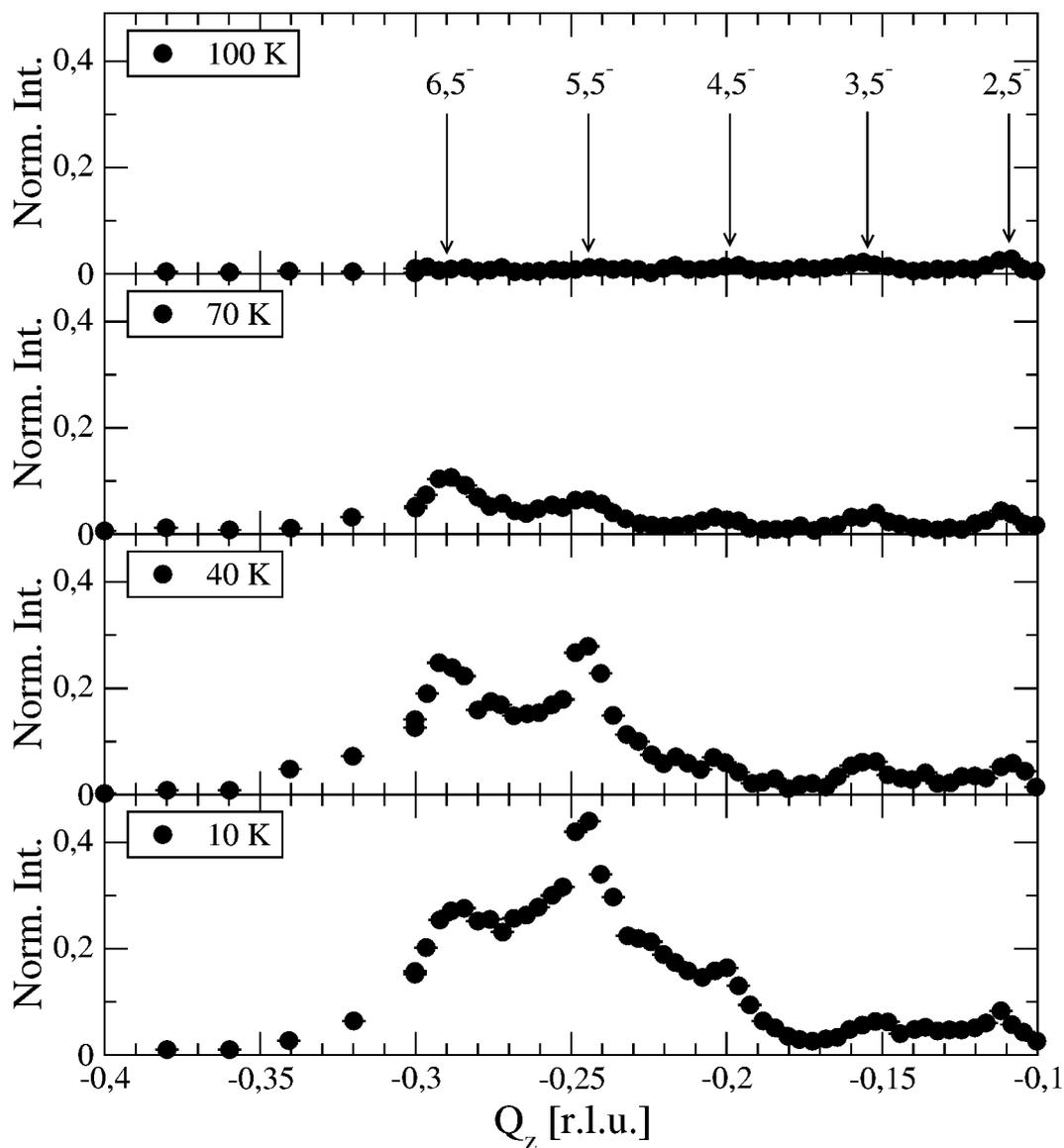


Abbildung 5.17: Beugungsspektrum ( $10\bar{1}Q_z$ ) der  $[\text{Er}_{22}|\text{Tb}_{22}]$  Probe bei unterschiedlichen Temperaturen, die Intensität ist auf die Monitorzählrate normiert. Unterhalb von 100 K bildet sich ein breiter diffuser Reflex. Die Intensitätsverhältnisse der Übergittersatelliten werden dadurch beeinflusst. Die Intensität des diffusen Reflexes ist vergleichbar mit der Intensität des diffusen Reflexes aus Abbildung 5.16. Das deutet auf eine kurzreichweitig geordnete  $c$ -Achsenkomponente hin (s. Text).

**Zusammenfassung der  $[\text{Er}_{22}|\text{Tb}_{22}]$  Probe:** In der  $[\text{Er}_{22}|\text{Tb}_{22}]$  Probe werden 2 unterschiedliche magnetische Phasen festgestellt:

1. Unterhalb von  $T_C = 230$  K sind die Terbiumschichten ferromagnetisch geordnet. Die Curietemperatur  $T_C$  stimmt in etwa mit Néeltemperatur  $T_N$  für reines Terbium überein, die den Übergang in die Helixphase markiert. Im Übergitter kann diese Phase nicht nachgewiesen werden. Die einzelnen ferromagnetisch geordneten Lagen sind direkt langreichweitig antiferromagnetisch gekoppelt. Die Intensität des zentralen Braggreflexes ändert sich als Funktion der Temperatur nicht wesentlich. Der breite diffuse Untergrund in der  $1,94 < Q_z < 2,03$  r.l.u. kann mit der Ausbildung von ungekoppelten ferromagnetischen Domänen zusammenhängen.
2. Unterhalb von  $T \approx 100$  K sind beide Komponenten der magnetischen Momente in den Erbienschichten mit dem gleichen Propagationsvektor moduliert.

In dem schematischen Phasendiagramm Abbildung 5.25 ist zu berücksichtigen, dass die kurzreichweitige Ordnung in den Erbiumlagen im eigentlichen Sinne keine Phase darstellt.

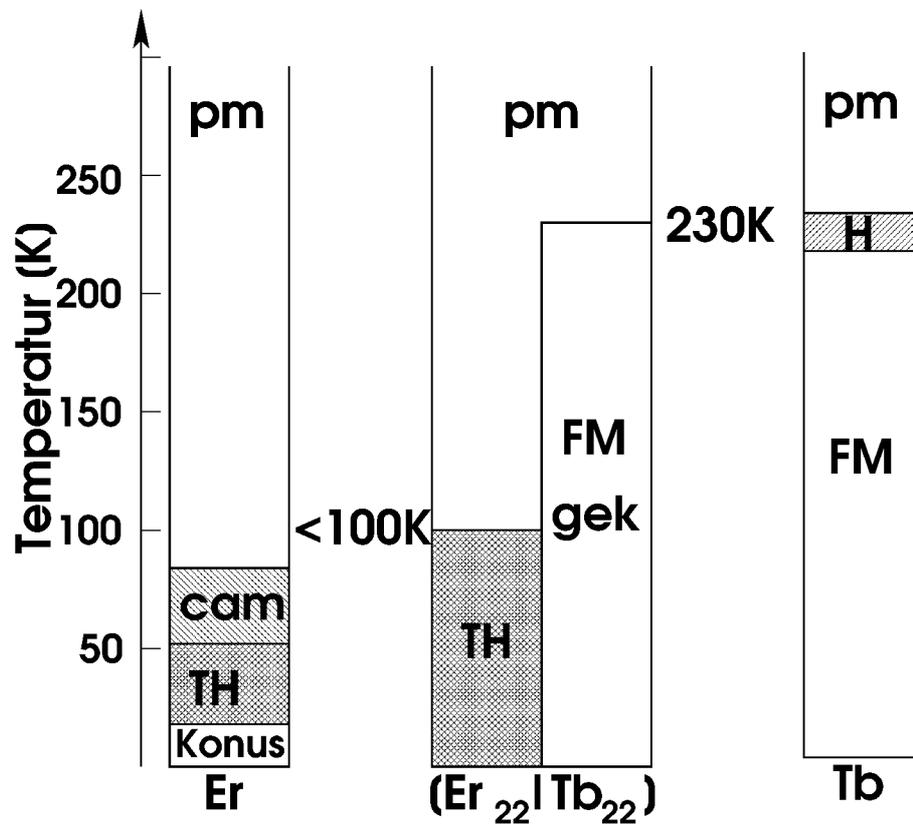


Abbildung 5.18: Schematisches Phasendiagramm der  $[\text{Er}_{22}|\text{Tb}_{22}]$  Probe. Mit 'cam' wird die magnetische Modulation der  $c$ -Achsenkomponente bezeichnet. 'TH' (Tilted Helix) steht für die Modulation sowohl der  $c$ -Achsenkomponente als auch der Basisebenenkomponente. 'FM gek' beschreibt die ferromagnetische Ordnung einzelner Terbiumlagen, die antiferromagnetisch gekoppelt sind. Die 'TH' Phase im  $[\text{Er}_{22}|\text{Tb}_{22}]$  Übergitter erstreckt sich nur über eine einzelne Erbienschicht.

## 5.6 Die $[\text{Er}_5|\text{Tb}_{20}]$ Probe

In dieser Probe sind die 20 Atomlagen dicken Terbiumschichten durch 5 Atomlagen Erbium getrennt. Die Probe besteht aus 120 Doppellagen. Für diese Proben existieren keine Röntgendaten zur Charakterisierung. Aus der Lage der strukturellen Übergitterreflexe bestimmt sich die Doppellagendicke  $D \approx 73 \text{ \AA}$ , was in Einklang mit der nominellen Schichtdicke steht.

### 5.6.1 Basisebenenkomponente

Die Beugungsspektren in der Umgebung des (0002) Braggreflexes entlang der  $(000Q_z)$  Richtung sind in Abbildung 5.20 für unterschiedliche Temperaturen dargestellt. In der linearen Auftragung erkennt man bei 250 K nur den Braggreflex und den Reflex der Yttriumschutzschicht bzw. des Puffers. Die ersten Übergitterreflexe können nur erahnt werden. In einer logarithmischen Auftragung (Einschub in Abbildung 5.20) sind sie aber deutlich sichtbar. Aus der Position der Satelliten bestimmt sich die Schichtdicke zu ca. 73  $\text{\AA}$ , verglichen mit der nominellen Schichtdicke von 71  $\text{\AA}$ .

Im Fall dieser Probe habe ich kein Modell für Streuung des Übergitters gefunden. Daher passe ich die Reflexe einzeln an, um den temperaturabhängigen Verlauf der Intensitäten, der Positionen und der Reflexbreiten zu untersuchen. Die Reflexe im Bereich  $1,8 < Q < 2,1$  r.l.u. haben die Form einer Lorentzkurve, gefaltet mit einer Gaussfunktion, die die instrumentelle Auflösung berücksichtigt (s. Abbildung 5.19).

Beim Abkühlen unter 230 K treten wieder Reflexe  $(0002)^{0,5\pm}$  auf, die mit einer Verdopplung der Übergitterperiode zusammenhängen. Im Temperaturbereich  $205 \text{ K} < T < 230 \text{ K}$  bleibt die Intensität des (0002) Reflexes während des Abkühlens unverändert. Wie bei der  $[\text{Er}_{22}|\text{Tb}_{22}]$  Probe stapeln sich die ferromagnetischen Terbiumlagen antiferromagnetisch, d.h. die Magnetisierungen der einzelnen Terbiumlagen kompensieren sich. Im Temperaturbereich  $205 \text{ K} < T < 230 \text{ K}$  nimmt die Intensität der Reflexe  $(0002)^{0,5\pm}$  als Funktion der Temperatur beim Abkühlen deutlich zu. Wenn die Probe unter 205 K gekühlt wird, sinkt die Intensität dieser Satelliten zunächst ab. Für Temperaturen unterhalb von 140 K steigt die Intensität beim Abkühlen wieder an (s. Abbildung 5.21).

Im Zusammenhang mit der Intensitätsabnahme der  $(0002)^{0,5\pm}$  Reflexe, ändert sich die Form und die Intensität des zentralen Braggreflexes deutlich. Während der Reflex bei 214 K auflösungsbegrenzt noch ist (s. Abbildung 5.20), tritt nun eine Verbreiterung und Intensitätszunahme auf. Es entwickelt sich eine Nettomagnetisierung.

Die Temperaturabhängigkeit der integralen Intensität des (0002) Reflexes ist in Abbildung 5.21 gezeigt.

Beim Erwärmen geht die Probe ungefähr bei  $T_C = 229 \text{ K}$  in den paramagnetische Zustand über. Erst bei dieser Temperatur verschwindet auch die Nettomagnetisierung.

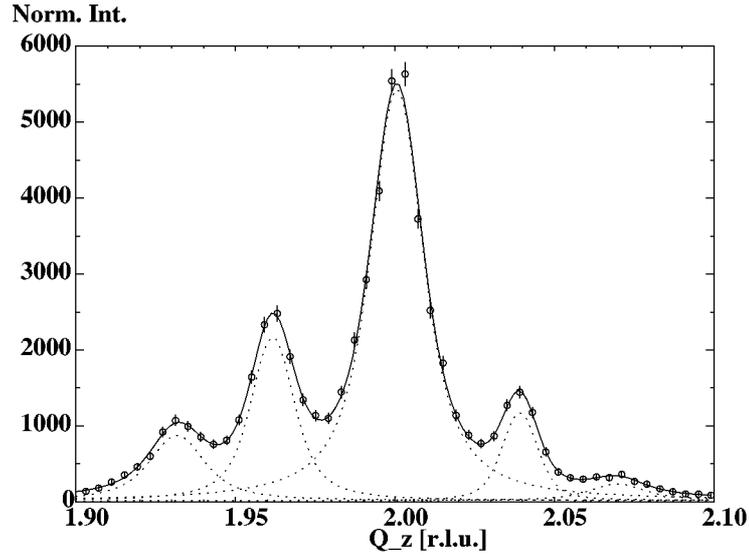


Abbildung 5.19: Messung und Anpassung des Beugungsspektrums ( $000Q_z$ ) der  $[\text{Er}_5|\text{Tb}_{20}]$  bei  $T = 5$  K. Die Intensität ist auf die Monitorzählrate normiert. Die einzelnen Reflexe werden als Faltungen einer Lorentzkurve mit einer gaußförmigen Auflösungsfunktion angesetzt. Die Reflexbreite ist nicht vollkommen auflösungsbedingt.

Die Hysterse in der Temperaturabhängigkeit wird in Abbildung 5.21 deutlich.

Aus der Reflexbreite des  $(0002)$  Reflexes erschließt sich die Reichweite der ferromagnetischen Ordnung. Demnach beträgt die Reichweite nach Berücksichtigung der instrumentellen Auflösung  $\xi_{\text{FM}} \approx 380 \text{ \AA}$  bei 5 K.

Die Reflexe der antiferromagnetischen Kopplung sind deutlich schärfer. Ihre Breite ist fast vollständig auflösungsbedingt. Daher kann nur eine untere Grenze für die Reichweite  $\xi_{\text{AF}} > 550 \text{ \AA}$  angegeben werden.

Um die Größe der Nettomagnetisierung abzuschätzen, berechne ich zunächst das Verhältnis zwischen der gemessenen integralen Intensität und der berechneten Intensität eines idealen Übergitters aus 20 Atomlagen Terbium und 5 Atomlagen Erbium.

$$R = \frac{I_{\text{calc}}}{I_{\text{exp}}} \quad (5.29)$$

Für ein ideales Übergitter kann der Strukturfaktor der Doppellage  $A(Q_z)$  in einer geschlossenen Form berechnet werden. Der Ausdruck für die gestreute Intensität aufgrund

der Kernstreuung lautet:

$$I_{nuk}^{calc} \propto \left| \frac{\sin NQ_z D/2}{\sin Q_z D/2} \right|^2 \times \left[ \left( b_{Tb} \frac{\sin n_{Tb} Q_z d_{Tb}/2}{\sin Q_z d_{Tb}/2} \right)^2 + \left( b_{er} \frac{\sin n_{Er} Q_z d_{Er}/2}{\sin Q_z d_{Er}/2} \right)^2 + 2b_{Er} \frac{\sin n_{Er} Q_z d_{Er}/2}{\sin Q_z d_{Er}/2} b_{Tb} \frac{\sin n_{Tb} Q_z d_{Tb}/2}{\sin Q_z d_{Tb}/2} \cos \frac{Q_z D}{2} \right] \quad (5.30)$$

Entsprechend gehe ich auch für die magnetische Streuung vor. Dabei nehme ich an, dass die Erbiumionen nicht ferromagnetisch geordnet sind:

$$I_{mag}^{calc} \propto \left| \frac{\sin NQ_z D/2}{\sin Q_z D/2} \right|^2 \times \left[ (\gamma_n r_0) \cdot \frac{g_J}{2} \cdot f_{Tb}(Q) \cdot \langle J_{ab} \rangle_{Tb} \cdot \frac{\sin n_{Tb} Q_z d_{Tb}/2}{\sin Q_z d_{Tb}/2} \right]^2 \quad (5.31)$$

Der Faktor  $R$  ist für die magnetische Streuung und die Kernstreuung gleich. Im paramagnetischen Zustand wird dieser Faktor für die Kernstreuung bestimmt. Für unpolarisierte Neutronen ist die gestreute Intensität die inkohärente Überlagerung der magnetischen und der Kernstreuung:

$$I_{tot} = I_{nuk} + I_{mag} \quad (5.32)$$

Durch Interpolation der Kernstreuung bei hohen Temperaturen berechne ich so den Anteil der magnetischen Streuung und schätze daraus nach Gleichung 5.31 das geordnete magnetische Moment pro Terbiumion ab. Damit ergibt die Messung bei 5 K einen Wert von ungefähr  $4(1)\mu_B$ . Innerhalb einer kohärent streuenden Domäne trägt also weniger als die Hälfte der Terbiumionen zur Nettomagnetisierung bei, vorausgesetzt es bildet sich wieder das maximale magnetische Moment von  $9\mu_B$  aus.

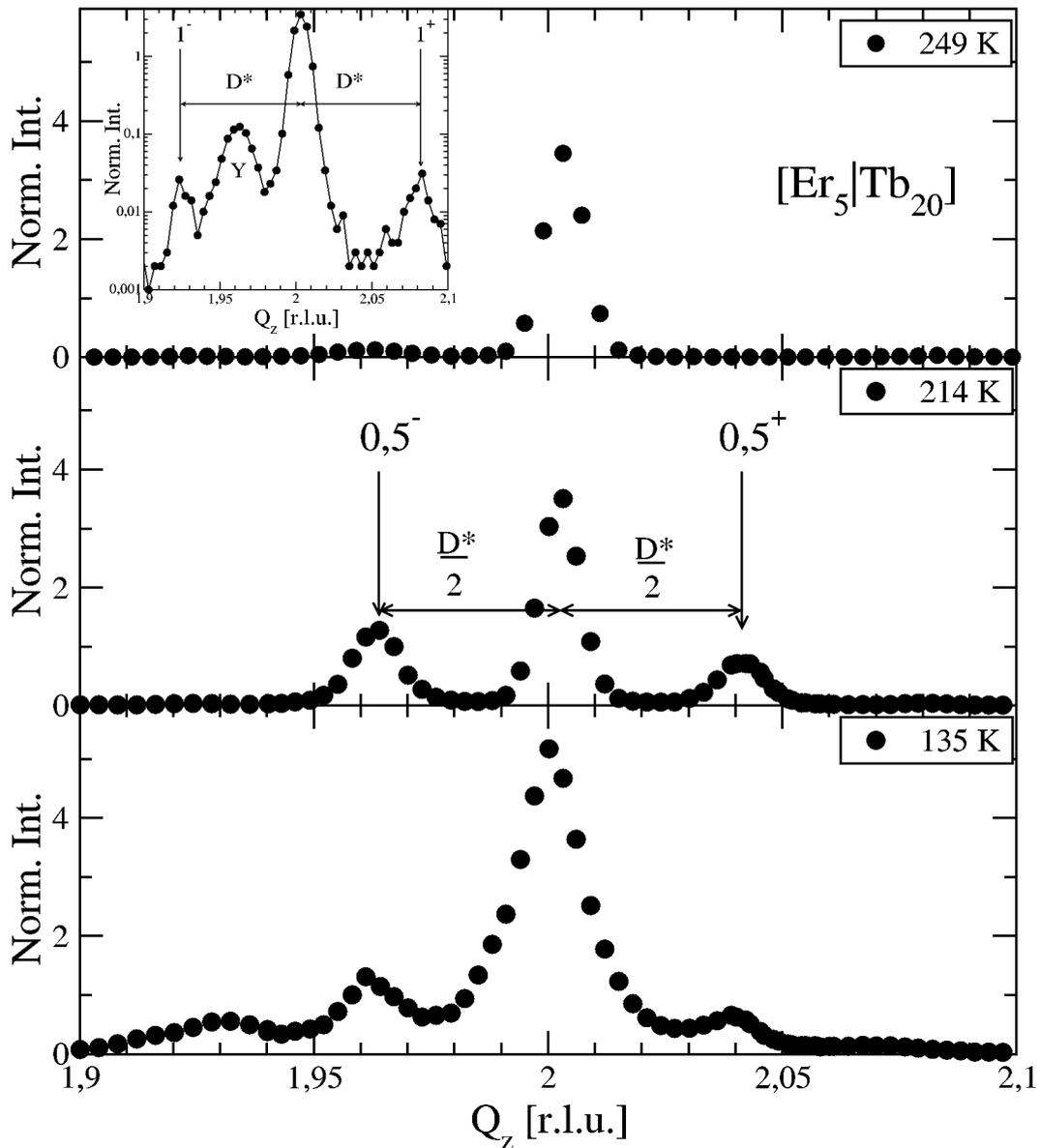


Abbildung 5.20: Beugungsspektrum ( $000Q_z$ ) der  $[\text{Er}_5|\text{Tb}_{20}]$  Probe bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Intensität ist auf die Monitorzählrate normiert. Der Einschub zeigt die obere Messung in einer logarithmischen Auftragung. Dadurch sind die Übergittersatelliten der Kernstreuung gut zu erkennen.

(oben): Nur die Reflexe aufgrund der Kernstreuung treten auf;

(Mitte): zusätzliche Reflexe aufgrund antiferromagnetisch gekoppelter ferromagnetischer Terbiumlagen;

(unten): die Intensität des zentralen Reflexes nimmt zu, außerdem wird dieser Reflex breiter. Die antiferromagnetischen Übergittersatelliten sind etwas schwächer und zusätzliche Reflexe treten auf bei  $Q_z = 1,93$  und  $Q_z = 2,07$ .

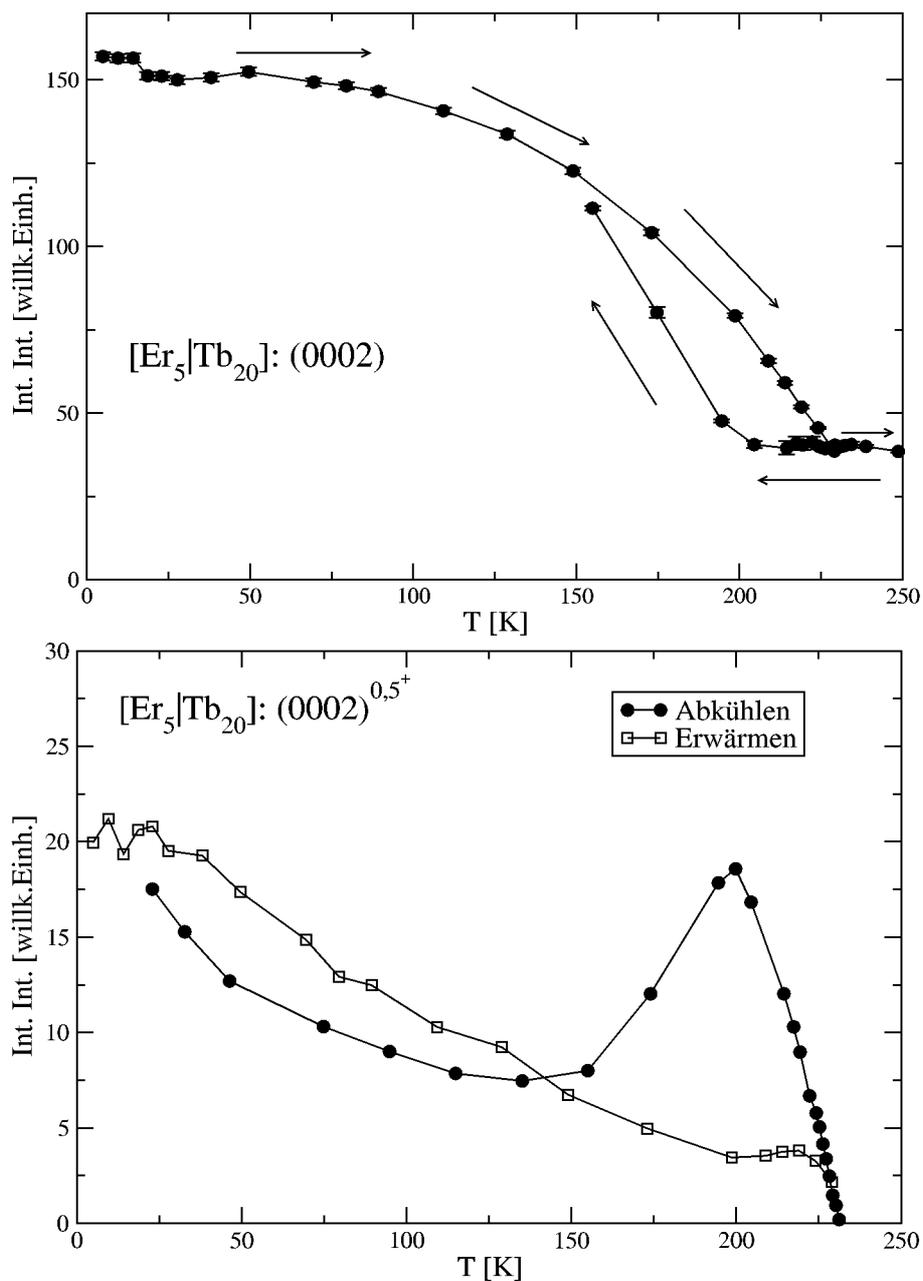


Abbildung 5.21: Temperaturabhängigkeit der integralen Intensität des (0002) Reflexes (oben) und des (0002)<sup>0,5+</sup> Reflexes (unten). Die Pfeile geben den Temperaturzyklus an. Beim Abkühlen bildet sich zunächst keine Nettomagnetisierung, stattdessen werden die Übergittersatelliten (0002)<sup>0,5±</sup> schnell stärker. Wenn die ferromagnetische Ordnung einsetzt, nimmt die Intensität wieder ab

Neben diesen Reflexen treten weitere auf, wie in Abbildung 5.20 (unten) und Abbildung 5.22 deutlich wird. Der stärkere dieser Reflexe erscheint in der direkten Nachbarschaft des strukturellen  $(0002)^{1-}$  Reflexes. Aus den Reflexpositionen des  $(0002)^{0,5-}$  Reflexes und der beiden neu aufgetretenen Reflexe lässt sich nach Gleichung 5.21 ein Phasenwinkel über die Doppellage berechnen (Abbildung 5.23). Für den  $(0002)^{0,5+}$  beträgt dieser Winkel über den gesamten Temperaturbereich  $\pi$ , was als Verdopplung der magnetischen Einheitszelle interpretiert werden kann.

Der stärkere der beiden anderen Reflexe überlappt mit dem strukturellen Übergittersatelliten  $(0002)^{1-}$ . Im paramagnetischen Zustand, bzw. wenn der Reflex noch schwach ist wird daher ein Winkel  $\Phi = 2\pi$  bestimmt. Beim Abkühlen ändert sich der Winkel und nimmt bei Temperaturen  $\leq 100$  K den Wert  $\frac{7}{4}\pi$  an.

Der schwächere der beiden Reflexe tritt ebenfalls im Zusammenhang mit der sich ent-

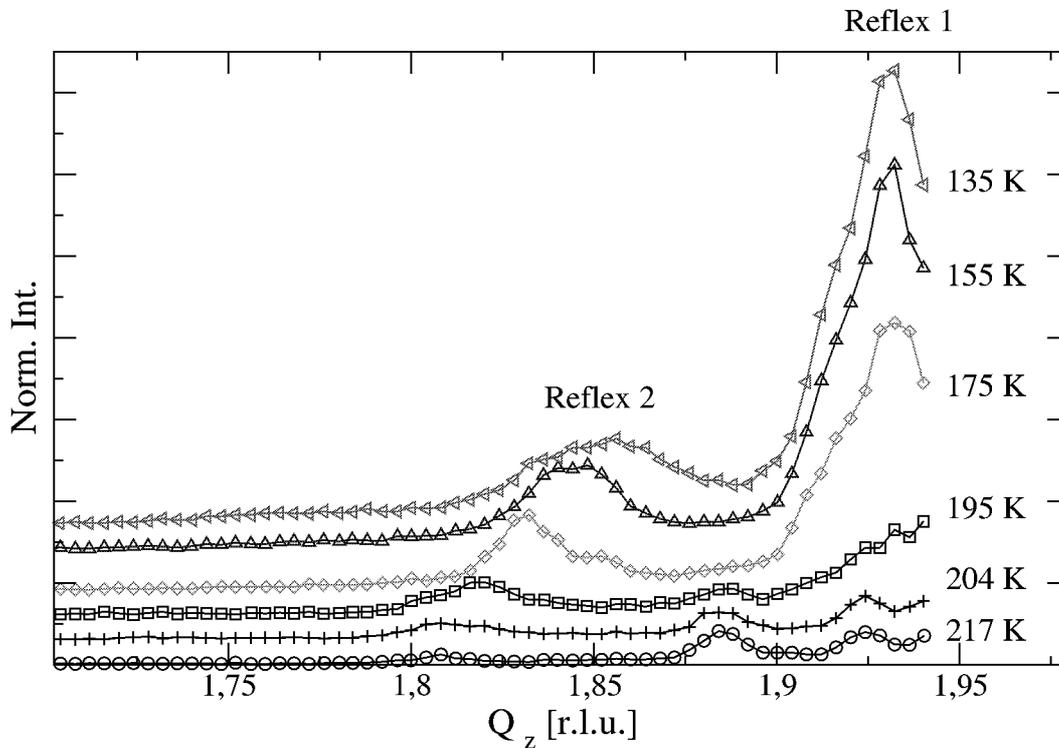


Abbildung 5.22: Beugungsspektrum der  $[\text{Er}_5|\text{Tb}_{20}]$  Probe im  $Q_z$  Intervall  $1,7 < Q_z < 1,94$  r.l.u. bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Intensität ist auf die Monitorzählrate normiert. Die einzelnen Messungen sind zur besseren Übersichtlichkeit vertikal gegeneinanderverschoben. Mit dem Einsetzen eines magnetischen Beitrags zum  $(0002)$  Reflex erscheinen zwei weitere Reflexe, die ihre Position temperaturabhängig ändern

wickelnden Nettomagnetisierung auf. Die Reflexposition ändert sich in dem dann folgen-

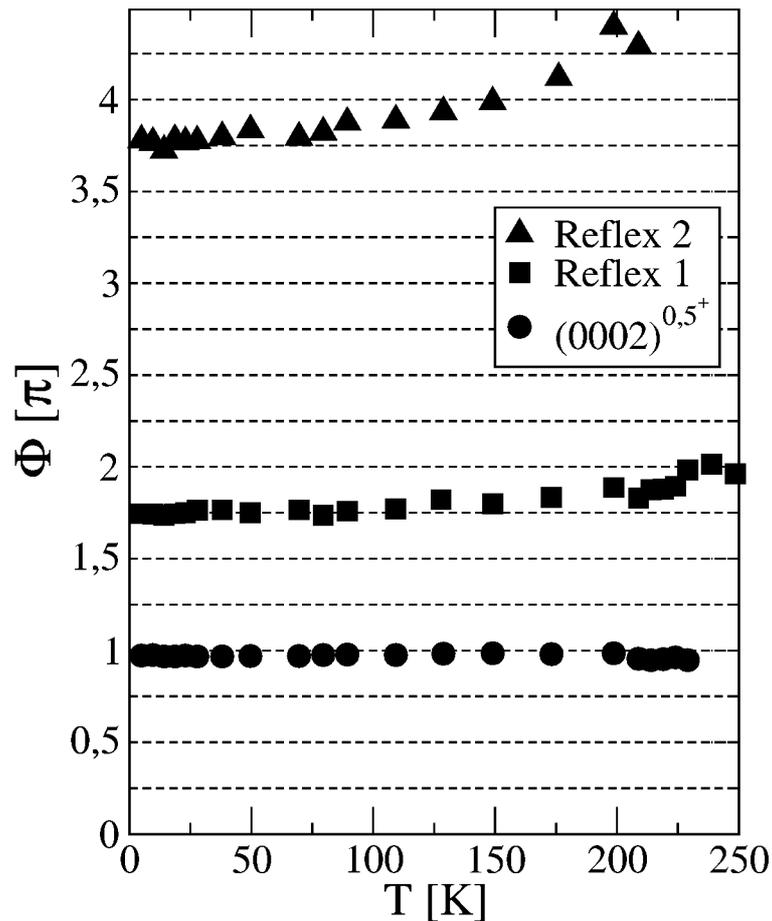


Abbildung 5.23: Aus den Reflexpositionen der Reflexe  $(0002)^{0,5^+}$  und der Reflexe 1 und 2 (s. Abbildung 5.22) bestimmte Drehwinkel  $\Phi$  pro Doppellage. Für den  $(0002)^{0,5^+}$  Reflex ist der Drehwinkel im Rahmen des Messfehlers konstant gleich  $\pi$ . Im paramagnetischen Zustand wird anstelle des Reflexes 1 der Übergittersatellit  $(0002)^{1^-}$  angepasst. Im Zusammenhang mit der Nettomagnetisierung taucht eine Modulation mit fast identischem  $Q_z$  auf, dessen Position sich temperaturabhängig ändert. Für Temperaturen unterhalb von 100 K scheint der Drehwinkel den kommensurablen Wert von  $\frac{7}{4}\pi$  anzunehmen. Gleiches gilt auch für den Reflex  $(0001, 85)$ , für diesen Reflex beträgt der Winkel  $\frac{15}{4}\pi$ .

den Temperaturbereich deutlich. Aus der Reflexposition kann wiederum ein Phasenwinkel über die Doppellage bestimmt werden (s. Abbildung 5.23). Dieser Phasenwinkel beträgt für tiefe Temperaturen etwa  $\frac{15}{4}\pi$ .

Die modulierte Phase kann aus den Daten nicht abschließend charakterisiert werden. Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass auch die  $4f$ -Momente des Erbiums geordnet werden. Durch die Veränderung der Wechselwirkungen kann es schon bei Temperaturen von 200 K zu einer Ordnung in den Erbiumschichten kommen. In Terbium-reichen ErTb-Legierungen setzt die modulierte magnetische Ordnung bei Temperaturen von über 200 K ein. Daher ist es nicht unwahrscheinlich, dass der Einfluss des benachbarten Terbium eine Erhöhung der Phasenübergangstemperatur bewirkt. Diese Vermutungen sind allerdings höchst spekulativ und es erfordert weitere Untersuchungen an diesem System, um eindeutige Aussagen treffen zu können.

### 5.6.2 $c$ -Achsenkomponente

Aufgrund des Strukturfaktors beträgt das Verhältnis der integralen Intensitäten des (0002) Reflexes und des (10 $\bar{1}$ 0) für die Kernstreuung 4:1. Die Basisebenenkomponente trägt zu den Messungen (10 $\bar{1}$ Q<sub>z</sub>) nur mit der Projektion auf die senkrechte Richtung zum Streuvektor bei. Der Richtungsfaktor in Gleichung 5.14

$$\sum_{\alpha,\beta} (\delta_{\alpha\beta} - \hat{Q}_\alpha \cdot \hat{Q}_\beta)$$

nimmt für den (10 $\bar{1}$ 0) Reflex den Wert 0,5 an, vorausgesetzt es gibt nur eine geordnete Basisebenenkomponente und eine Gleichverteilung der Domänen mit einer Orientierung des magnetischen Moments in Richtung der sechs leichten Achsen des hexagonalen Kristallgitters. In Abbildung 5.24 ändert sich das Verhältnis von ungefähr 4:1 im paramagnetischen Zustand auf einen Wert von ungefähr 7,5:1. Daraus schließe ich, dass es keine ferromagnetisch geordnete  $c$ -Achsenkomponente gibt.

Daneben kann ich kein Messsignal aufgrund einer  $c$ -Achsenmodulation nachweisen. Wegen des geringen Erbiumanteils in der Probe ist es allerdings möglich, dass das Signal einer geordneten Komponente zu schwach ist, um vom Untergrund getrennt zu werden.

**Zusammenfassung der [Er<sub>5</sub>|Tb<sub>20</sub>] Probe:** In dieser Probe ordnen die magnetischen Momente in den Terbiumschichten ferromagnetisch für Temperaturen unterhalb von 230 K. Beim Übergang aus der paramagnetischen Phase koppeln die einzelnen Terbiumlagen zunächst antiferromagnetisch. Beim Abkühlen tritt für Temperaturen unterhalb von 205 K eine Nettomagnetisierung auf.

In der Probe existieren sowohl ferromagnetische als auch antiferromagnetisch Korrelationen zwischen den ferromagnetisch geordneten Lagen. Dabei erstrecken sich die antiferromagnetischen Korrelationen in  $c$ -Richtung über einen deutlich weiteren Bereich. Die beiden Kopplungsphänomene unterscheiden sich offensichtlich energetisch nur geringfügig,

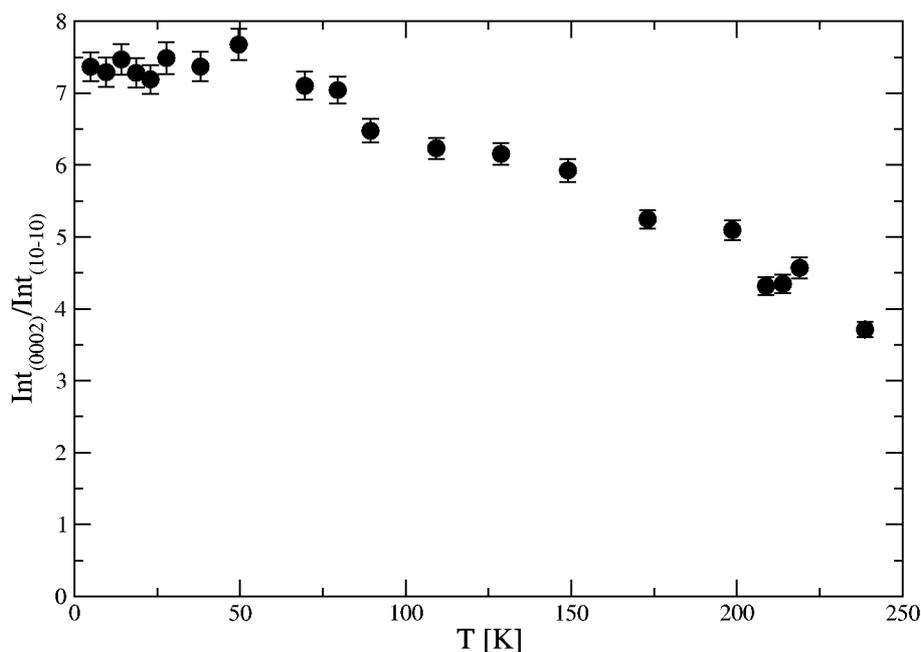


Abbildung 5.24: Verhältnis der integralen Intensitäten des (0002) Reflexes und des (10 $\bar{1}$ 0) Reflexes. Die integralen Intensitäten werden nach dem Modell, das im vorigen Abschnitt vorgestellt wurde, berechnet. Für reine Kernstreuung wird ein Verhältnis von 4:1 erwartet. Ein Basisebenenmoment geht voll in den (0002) Reflex ein, zum (10 $\bar{1}$ 0) Reflex trägt nur die Projektion auf eine Ebene senkrecht zum Streuvektor bei (s. Text).

wie die Temperaturhysterese zeigt.

In dieser Probe wird keine Ordnung der  $c$ -Achsenkomponente des magnetischen Moments nachgewiesen.

Die magnetische Konfiguration kann aus den Weitwinkelbeugungsdaten nicht eindeutig bestimmt werden. Durch die Untersuchung der diffusen Streuung polarisierter Neutronen unter streifendem Einfall können genauere Informationen über die Orientierung der Magnetisierung in den einzelnen Domänen und die Domänenstruktur gewonnen werden. Vorexperimente wurden mit dieser Methode schon am Reflektometer HADAS des FRJ-2 durchgeführt. In naher Zukunft kann damit die Frage nach der magnetischen Struktur der [Er<sub>5</sub>|Tb<sub>20</sub>] Probe angegangen werden.

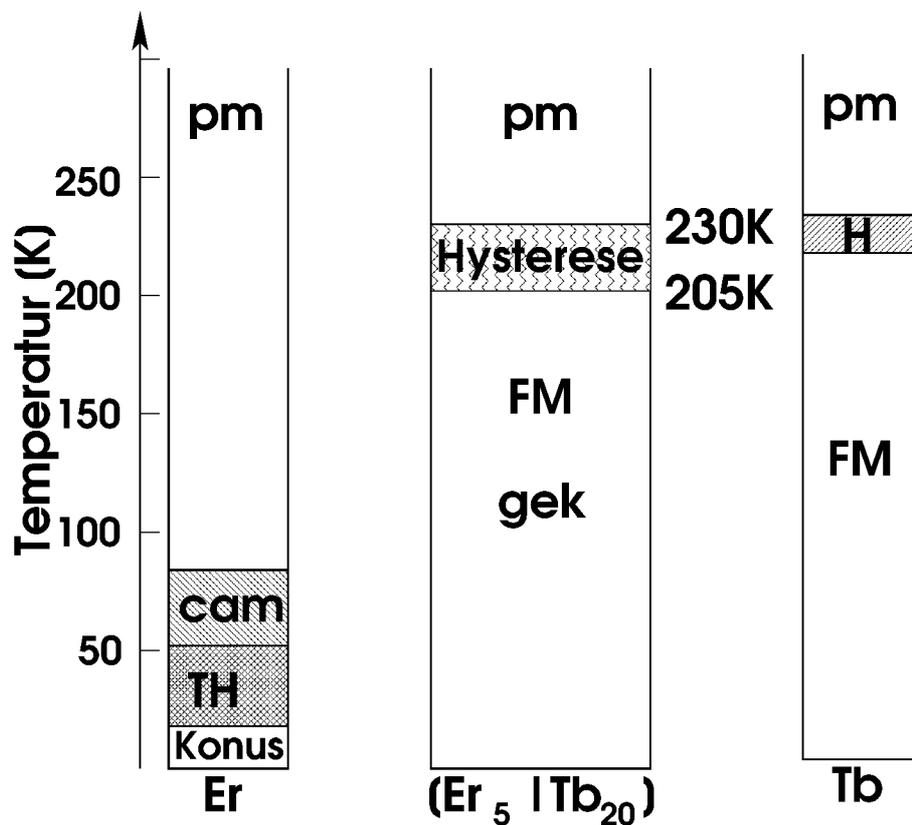


Abbildung 5.25: Schematisches Phasendiagramm der  $[\text{Er}_5|\text{Tb}_{20}]$  Probe. Mit 'cam' wird die magnetische Modulation der  $c$ -Achsenkomponente bezeichnet. 'TH' (Tilted Helix) steht für die Modulation sowohl der  $c$ -Achsenkomponente als auch der Basisebenenkomponente. 'FM gek' beschreibt die ferromagnetische Ordnung gekoppelter Terbiumlagen. In dieser Probe existiert die antiferromagnetische Kopplung, die zu Reflexen  $(hk\bar{h} + \bar{k}l) \frac{2l+1}{2}$  führt, neben einer ferromagnetischen Kopplung, die eine Nettomagnetisierung verursacht.

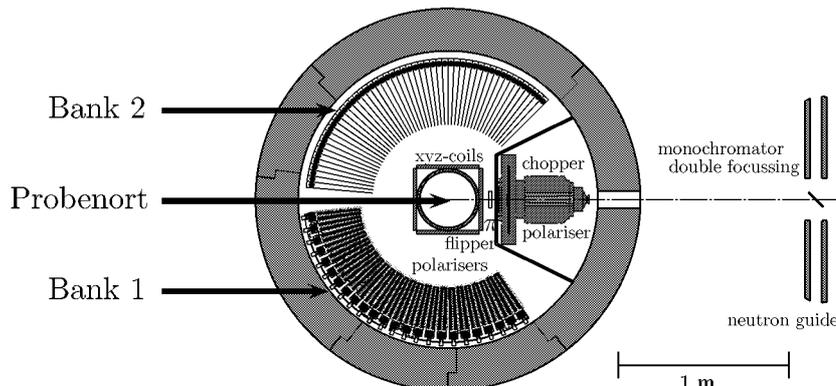


Abbildung 5.26: Aufsicht auf das DNS Instrument: Die Detektorbänke 1 und 2 (Bank 1 ist mit einer Polarisationsanalyse ausgerüstet) können um den Probenort gedreht werden. Bank 2 und der Chopper für eine Flugzeitoption des Instruments wurden nicht benutzt.

## 5.7 Phasendiagramm des $\text{Er}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}$ Legierungsfilms

Das Phasendiagramm der  $\text{Er}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}$  Probe wird mit Hilfe der Neutronenstreuung bestimmt. Die Messungen wurden am DNS Instrument des FRJ-2 in Jülich durchgeführt. Dazu wird die Probe in einen Displexkryostaten eingebaut, mit dem die Temperatur in einem Bereich zwischen 10 K und Raumtemperatur kontrolliert werden kann. Die Probe ist so in den Kryostaten eingebaut, dass die horizontale Streuebene des Instrumentes die  $[0001]$  und die  $[10\bar{1}0]$  Richtung enthält. Durch den Multidetektoraufbau wird die Streuung der Probe für einen ganzen Satz von Winkeln  $\alpha_f$  gemessen. Durch schrittweise Variation des Einfallswinkels  $\alpha_i$  kann ein kreisförmiger Bereich in der Streuebene abgesucht werden, dessen Radius von der verwendeten Wellenlänge abhängt. Die vorliegenden Messungen werden bei einer Wellenlänge von  $3,3 \text{ \AA}$  durchgeführt. In diesem Kreis liegen der  $(0002)$ , der  $(10\bar{1}0)$ , der  $(10\bar{1}1)$  und der  $(10\bar{1}2)$  Reflex.

Anschließend wird das Temperaturverhalten des  $(0002)$  Reflexes und des  $(10\bar{1}0)$  Reflexes genauer untersucht. Abbildung 5.27 zeigt eine Messung um den  $(0002)$  Reflex. Dazu wird die Detektorbank zunächst so eingestellt, dass der  $(0002)$  Reflex möglichst vollständig in einen einzelnen Detektor fällt. Während der Messung wird die Detektorbank so mitbewegt, dass die unter einem Streuvektor  $(000Q_z)$  gestreuten Neutronen immer in diesen Detektor fallen. Das Spektrum besteht aus 3 Linien, die als  $(0002)$  und  $(0002 \pm \tau^*)$  identifiziert werden. Die Reflexe der magnetischen Modulation sind vergleichbar stark wie der zentrale Reflex.

Um die Ordnung der  $c$ -Achsenkomponente zu untersuchen, werden diese detaillierten Messungen auch in der Umgebung des  $(10\bar{1}0)$  Reflexes durchgeführt. Abbildung 5.28 zeigt

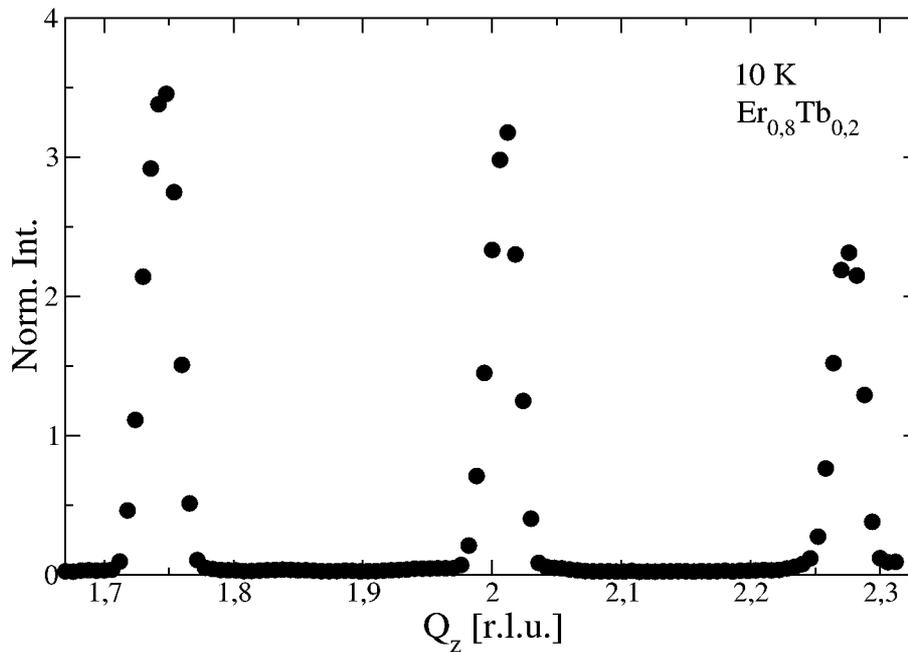


Abbildung 5.27: Beugungsspektrum der  $\text{Er}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}$  Legierung in der Umgebung des  $(0002)$  Reflexes bei einer Temperatur von 10 K, normiert auf die Monitorzählrate. Neben dem zentralen Braggreflex existieren die  $(0002 \pm \tau^*)$  Reflexe aufgrund der modulierten Ordnung der Basisebenenkomponente des magnetischen Moments

im oberen Teil die Messungen mit einem Streuvektor  $(10\bar{1}Q_z)$ ,  $-0,03 < Q_z < 1,35$  r.l.u. bei verschiedenen Temperaturen. In der 3-dimensionalen Auftragung erkennt man, dass die Intensität des  $(10\bar{1}0)$  Reflexes während des Aufwärmens bei einer Temperatur von 32 K absinkt, während der  $(10\bar{1} + \tau^*)$  Reflex stärker wird. Die  $c$ -Achsenkomponente ist für Temperaturen oberhalb von 34 K moduliert geordnet.  $\tau^*$  nimmt im Rahmen der Messgenauigkeit denselben Wert an, unter dem die Basisebenenkomponente geordnet ist.

Im unteren Teil ist in Abbildung 5.28 die Temperaturabhängigkeit der integralen Intensität des  $(0002 - \tau^*)$  Reflexes zu sehen. Der Phasenübergang in die paramagnetische Phase findet bei einer Temperatur  $T_N \approx 112$  K statt. Zusätzlich ist die integrale Intensität des  $(10\bar{1} - \tau)$  Reflexes für Temperaturen über 100 K eingetragen. Da dieser Reflex bei leicht niedrigeren Temperaturen verschwindet, ist die  $c$ -Achsenkomponente bei dieser Temperatur definitiv ebenfalls ungeordnet.

Somit kann für diese Probe ebenfalls ein schematisches Phasendiagramm angegeben werden (s. Abbildung 5.29). Die Probe ordnet unterhalb von 34 K in einer Konusphase. Für Temperaturen oberhalb von 34 K sind sowohl die Basisebenenkomponente des magne-

tischen Moments als auch die  $c$ -Achsenkomponente in einer modulierten Form geordnet. Der Übergang in die paramagnetische Phase erfolgt bei einer Temperatur  $T_N \approx 112$  K. Anhand meiner Messungen kann ich nicht feststellen, ob die  $c$ -Achsenkomponente nicht schon bei niedrigeren Temperaturen ungeordnet ist.

Weitere magnetische Eigenschaften dieser Probe wie die Temperaturabhängigkeit von  $\tau^*$  oder die Reichweite der magnetischen Ordnung werden mit Hilfe der magnetischen resonanten Röntgenbeugung untersucht (s. Abschnitt 6.5).

**Zusammenfassung des  $\text{Er}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}$  Legierungsfilms:** Im Legierungsfilm werden die Phasen Helix, 'Tilted Helix' und Konus eindeutig nachgewiesen. Bei einer Temperatur von 112 K setzt die magnetische Ordnung mit einer Helixordnung der Basisebenenkomponente ein. Die Temperatur, bei der die modulierte Ordnung der  $c$ -Achsenkomponente einsetzt, konnte nicht festgelegt werden. Bei einer Temperatur von 34 K ordnet diese Komponente ferromagnetisch.

Der Vergleich mit den Phasendiagramm der Volumenlegierungen zeigt, dass das Phasendiagramm nicht qualitativ geändert wird. Allerdings sind die Phasenübergangstemperaturen aufgrund der epitaktischen Spannungen im Film verändert.

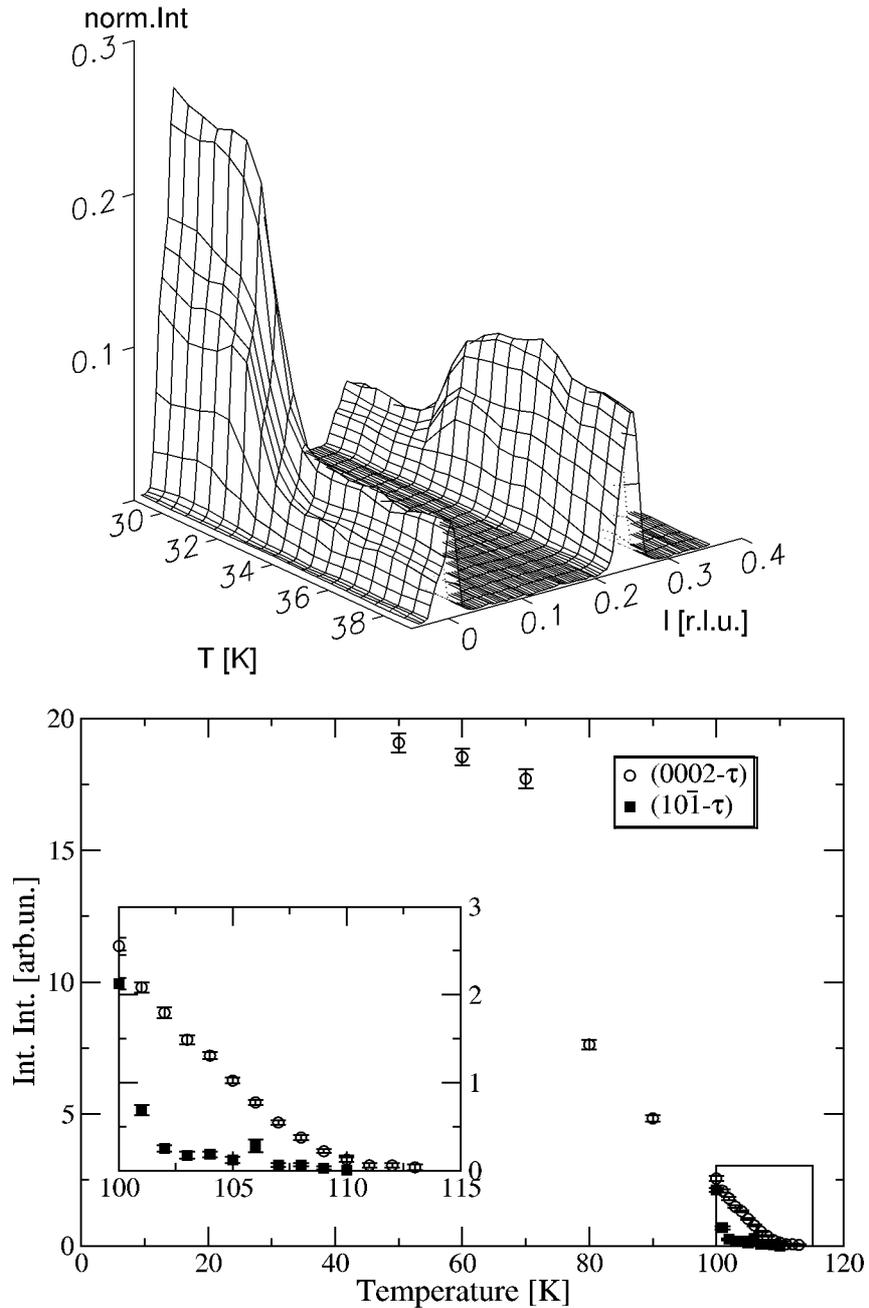


Abbildung 5.28: Oben: Phasenübergang Konus  $\rightarrow$  'Tilted Helix': Der Übergang von der Konusphase in die 'Tilted Helix' Phase manifestiert sich darin, dass die Intensität des (10 $\bar{1}$ 0) Reflexes abnimmt, während die Intensität des (10 $\bar{1}$  +  $\tau$ ) zunimmt.

Unten: Phasenübergang 'Tilted (?) Helix'  $\rightarrow$  Paramagnet: Die integralen Intensitäten des (0002 -  $\tau^*$ ) und (10 $\bar{1}$  -  $\tau^*$ ) verschwinden oberhalb von 100 K. Der Temperaturbereich zwischen 100 und 115 K ist im Einschub noch einmal vergrößert dargestellt. Da oberhalb von 112 K beide Reflexe verschwinden, gibt es keine geordnete magnetische Komponente mehr in der Probe.

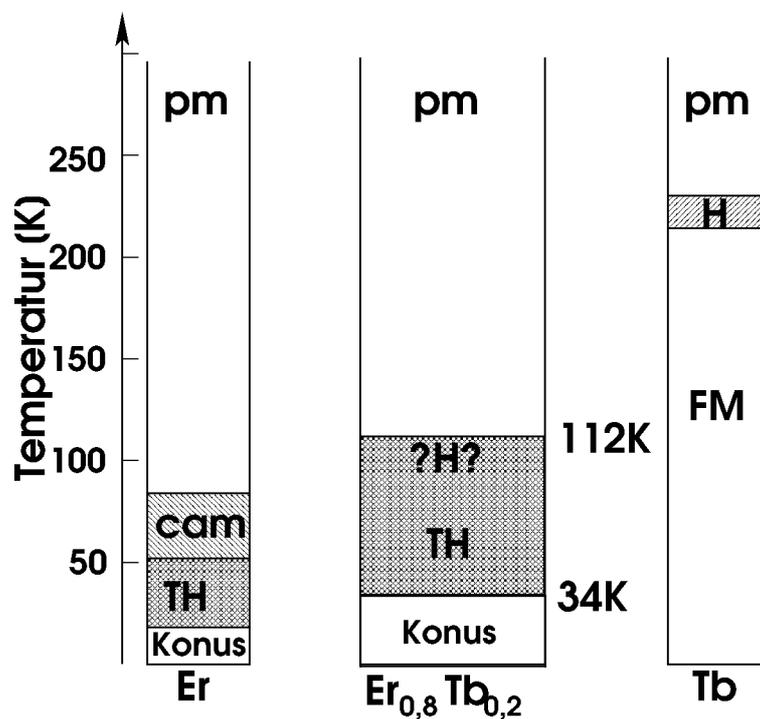
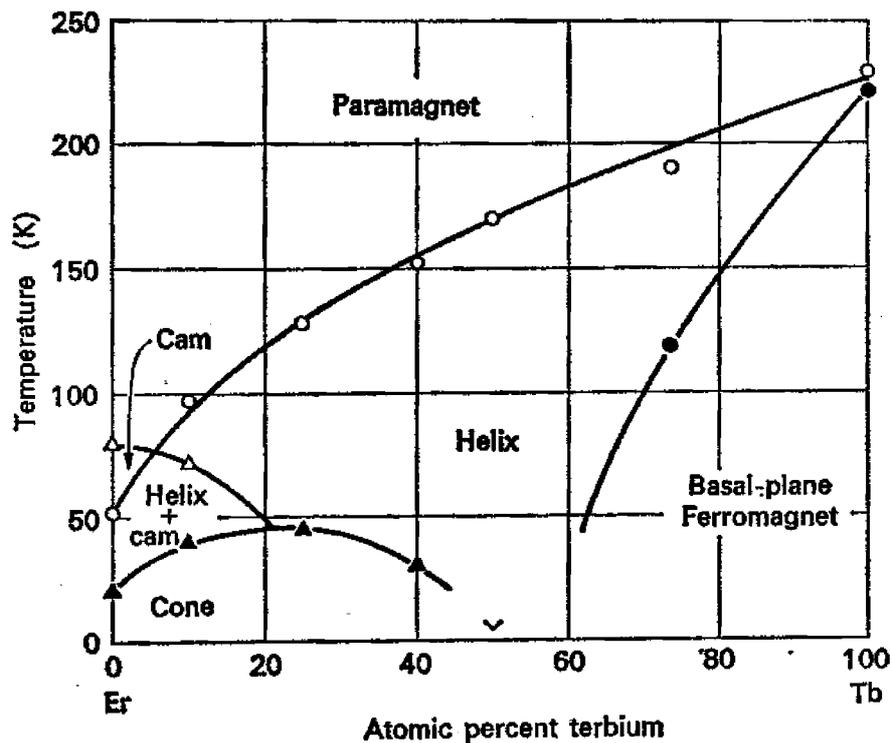


Abbildung 5.29: Magnetisches Phasendiagramm der Volumenlegierung aus [18] und schematisches Phasendiagramm für den  $Er_{0.8}Tb_{0.2}$  Legierungsfilm: Die Abkürzung 'TH' steht für 'Tilted Helix', 'CAM' für c-Achsenmodulation und 'H' für die reine Helix. Anhand der Messungen kann nicht eindeutig bestimmt werden, ob die c-Achsenkomponente nicht schon bei niedrigeren Temperaturen ungeordnet ist.

## Kapitel 6

# Magnetische resonante Röntgenstreuung

Im Phasendiagramm der [Er/Tb] Übergitter treten langreichweitig geordnete Phasen auf. Diese Phasen sind teilweise von den magnetischen Phasen des Erbium abgeleitet, teilweise von denen des Terbium. Wesentliche Kenngrößen wie z.B. der Drehwinkel zwischen benachbarten Doppellagen und die Phasenübergangstemperaturen sind in den verschiedenen Übergittern deutlich geändert. Dies wird auf den Einfluss der magnetischen Nachbarschaft und auf epitaktische Spannungen zurückgeführt. Die Neutronenstreuung ist vorzüglich geeignet, diese komplexen Phasendiagramme zu bestimmen.

Sie erlaubt es aber nicht, die gefundenen Ordnungsstrukturen den einzelnen beteiligten Elementen zuzuordnen oder Aussagen über die elektronische Bandstruktur zu treffen. Hierzu sind element- und bandspezifische Methoden nötig wie die resonante magnetische Röntgenbeugung.

Die elementspezifischen Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften mittels resonanter magnetischer Röntgenstreuung sind Gegenstand dieses Kapitels.

### 6.1 Resonante magnetische Röntgenstreuung

Neben der Neutronenstreuung hat sich mit der Entwicklung und dem Ausbau der Synchrotronstrahlungsquellen die magnetische Streuung von Photonen zur Untersuchung von magnetischen Strukturen etabliert. Eine allgemeine Abhandlung der Untersuchung magnetischer Materialien mit Röntgenstrahlung präsentieren Lovesey und Collins [59].

Röntgenstrahlung als *elektromagnetische* Strahlung wechselwirkt nicht nur mit der Ladung eines Atoms, sondern auch mit dem magnetischen Feld, das durch die Spin- und Bahnmomente erzeugt wird (s. Abbildung 6.1). Die Wechselwirkung der Photonen mit diesem magnetischen Moment ist allerdings ungefähr sechs Größenordnungen kleiner als die Wechselwirkung der Photonen mit der Ladungswolke eines Atoms. Die magnetische Streuung ist daher nur sehr schwer nachzuweisen. Obwohl die Wechselwirkung der Elektronen schon 1929 von Klein und Nishina [58] beschrieben wurde, gelang der Nachweis

magnetischer Braggstreuung erst 1972 durch de Bergevin und Brunel [60].

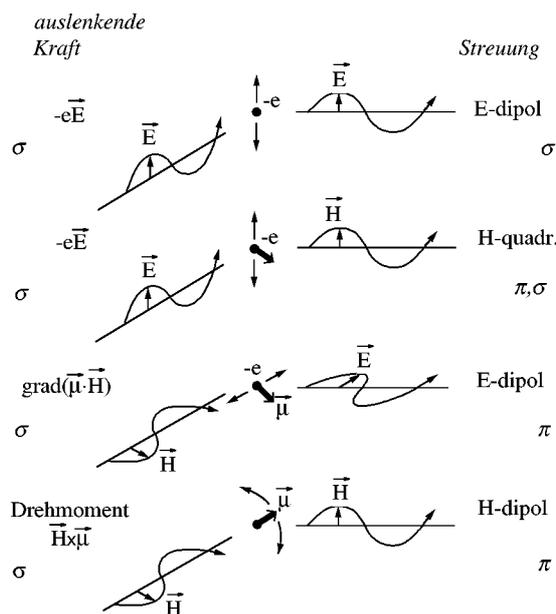


Abbildung 6.1: Klassisches Bild der Streuprozesse einer elektromagnetischen Welle an einem freien Elektron: die einfallende elektromagnetische Welle wechselwirkt mit der Ladung ( $e^-$ ) und dem magnetischen Moment ( $\vec{\mu}$ ) des Elektrons. Die Polarisation, die Art der Wechselwirkung und die Art der Streuung sind am Rand der Abbildung angegeben. (Aus [61] nach de Bergevin und Brunel)

Die magnetische Streuung ist allerdings unter bestimmten Voraussetzungen drastisch verstärkt, wenn die Energie der Photonen mit der Energie einer Absorptionskante der Probe übereinstimmt [62]. Eine anschauliche Beschreibung des resonanten Streuprozesses für die  $L_{III}$ -Kante der Seltenen Erden gibt Abbildung 6.2. Elektronen werden aus den kernnahen  $2p$  Zuständen virtuell in die Zustände oberhalb der Fermienergie  $\epsilon_F$  angeregt, die anschließend unter Aussendung eines Photons wieder zerfallen. Da die Bänder nahe der Fermienergie für 'Spin auf' und 'Spin ab' Elektronen austauschtaufgespalten sind, ist der Streuprozess empfindlich auf die magnetische Ordnung der Probe. Eine ausführlichere Beschreibung des resonanten Streuprozesses liefern Hannon et al. [63].

Da die Anregung eines elementspezifischen Überganges notwendig ist, kann die magnetische Ordnung der verschiedenen Elemente in einer Probe getrennt untersucht werden. Das macht die Methode interessant für die Untersuchung von künstlichen Übergittern, da der Beitrag der unterschiedlichen Konstituenten aufgeschlüsselt werden kann. Außerdem liefert die resonante magnetische Streuung auch spektroskopische Informationen über die

Zustandsdichte an der Fermikante, da die entsprechenden Zustände am Streuprozess beteiligt sind.

Die Intensitäten der resonanten magnetischen Streuung können nicht wie im Fall der Neutronenstreuung relativ direkt mit der Probenmagnetisierung in Verbindung gebracht werden, da es sich um einen Prozess in zweiter Ordnung Störungstheorie handelt, bei dem die Übergangsmatrixelemente  $2p \rightarrow 4f, 5d$  eingehen. Diese hängen von den Festkörpereigenschaften ab und sind a priori nicht bekannt.

Die resonante Streuamplitude in Dipolnäherung lautet für Übergänge vom  $2p$ - ins  $5d$ -Niveau [64]:

$$f_{res}^{E1}(E) = f_0(E) + f_{circ}(E) + f_{lin}(E) \quad (6.1)$$

mit

$$\begin{aligned} f_0(E) &= (\vec{\epsilon}' \cdot \vec{\epsilon})(F_{+1}^1 + F_{-1}^1) \\ f_{circ}(E) &= i(\vec{\epsilon}' \times \vec{\epsilon}) \cdot \vec{m}(F_{+1}^1 - F_{-1}^1) \\ f_{lin}(E) &= (\vec{\epsilon}' \cdot \vec{m})(\vec{\epsilon} \cdot \vec{m})(2F_0^1 - F_{+1}^1 - F_{-1}^1) \end{aligned} \quad (6.2)$$

Die Amplitude  $f_0$  ist unabhängig vom magnetischen Zustand der Probe. Die Amplituden  $f_{circ}$  und  $f_{lin}$  sind für den Fall der Vorwärtsstreuung mit dem zirkularen bzw. linearen Dichroismus verbunden. Die Amplitude  $f_{circ}$  hängt linear vom magnetischen Moment ab. In diesem Sinne entspricht sie dem Ausdruck für die magnetische Neutronenstreuung. Folglich führen die modulierten magnetischen Phasen der Seltenen Erden zu den selben Satellitenreflexen ( $hkh + kl \pm \tau^*$ ) wie die Neutronenstreuung. Zusätzlich verursacht der Term  $f_{lin}$ , in dem das magnetische Moment quadratisch auftaucht, Reflexe für  $Q_z = 2\tau^*$ . Häufig ist der lineare Dichroismus für harte Röntgenstrahlung deutlich schwächer als der zirkulare. In meinen Messungen konnten die Satelliten mit  $Q_z = 2\tau^*$  nicht nachgewiesen werden. Deshalb gehe ich im Folgenden nicht weiter auf diesen Term ein.

Wenn an dem Streuprozess nur ein Zustand beteiligt ist, geht die Energieabhängigkeit in die Streuamplituden ein über die Resonanzstärke für einen elektrischen Dipolübergang  $F_M^1$ , bei dem sich die magnetische Quantenzahl um  $M$  ändert:

$$F_M^1 = \frac{\alpha_M}{(\omega - \omega_{res}) - i\Gamma/2\hbar} \quad (6.3)$$

$\omega$  beschreibt die Energie der Photonen,  $\omega_{res}$  die Position der Absorptionskante und  $\Gamma$  die Breite der Resonanz.  $\alpha_M$  ist ein phänomenologischer Parameter für die Amplitude der Resonanz und wird bestimmt durch die Übergangsmatrixelemente zwischen Anfangs- bzw. Endzustand und dem virtuellen Zwischenzustand.

Die Übergangsmatrixelemente sorgen für eine große Resonanzverstärkung, wenn die Zwischenzustände relativ lokalisiert sind. An den  $L_{III}$  und  $L_{II}$  Kanten der Seltenen Erden

werden elektrische Dipolübergänge in die  $5d$ -Bänder angeregt, die aufgrund der RKKY-Wechselwirkung polarisiert sind (s. Abschnitt 2). Für diese Übergänge sind Resonanzverstärkungen in der Größenordnung von 10-100 gemessen worden [62] [13] [17].

Für Messungen an der  $M_V$  oder der  $M_{IV}$ -Kante werden Verstärkungen von  $10^6$  und mehr erwartet, da hier direkt die stark austausch-aufgespaltenen  $f$ -Zustände am Streuprozess durch Dipolübergänge aus den  $d$ -Zuständen angeregt werden. Zudem sind die Übergangsmatrixelemente zwischen  $f$  und  $d$  Zuständen groß.

Diese Effekte sind für den Magnetismus der Actiniden schon beobachtet worden [65]. Die Absorptionsenergien der M-Kanten der Seltenen Erden liegen im weichen Röntgenbereich. Daher können Beugungsexperimente auf der Längenskala der Atomabstände nur bedingt durchgeführt werden. In jüngerer Vergangenheit werden aber auch die modulierten Phasen der Seltenen Erden im weichen Röntgenbereich untersucht, für die die Periodenlänge etwa  $50 \text{ \AA}$  beträgt [66].

Alle drei Terme der Streuamplitude haben unterschiedliche Polarisations-eigenschaften, wie man an den Vorfaktoren erkennt, die die Polarisation des einfallenden Strahls  $\vec{\epsilon}'$  und des auslaufenden Strahls  $\vec{\epsilon}$  beinhalten (s. Gl. 6.2). Die Polarisations-eigenschaften der magnetischen resonanten Röntgenstreuung sind bei Blume et al. [67] und Hill et al. [68] ausgearbeitet. Das ihnen zugrunde liegende Koordinatensystem ist in Abbildung 6.3 dargestellt. Die Komponente des elektrischen Feldvektors der Röntgenstrahlung in der Streuebene wird als  $\sigma$ -Komponente bezeichnet, die senkrecht dazu als  $\pi$ -Komponente. Der unmagnetische Teil der resonanten Streuamplitude hat dieselbe Polarisationsabhängigkeit wie die Thomsonstreuung. Schreibt man die Polarisationsoperatoren in der Basis der  $\sigma$  und der  $\pi$  Polarisation, lauten die entsprechenden Matrizen für die Summanden  $f_0$  und  $f_{circ}$ :

$$\epsilon' \cdot \epsilon = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \hat{k}' \cdot \hat{k} \end{pmatrix} \quad (6.4)$$

$$\epsilon' \times \epsilon = \begin{pmatrix} 0 & \hat{k} \cdot \hat{m} \\ -\hat{k}' \cdot \hat{m} & (\hat{k}' \times \hat{k}) \cdot \hat{m} \end{pmatrix} \quad (6.5)$$

Die Ladungsstreuung ändert also nicht die Polarisation der einfallenden Strahlung, im Gegensatz zum zirkularen Anteil der magnetischen Streuung.

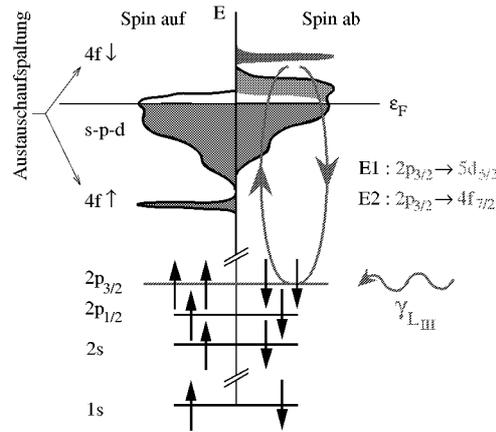


Abbildung 6.2: Schematische Darstellung der resonanten magnetischen Streuung aufgrund elektrischer Dipol- und Quadrupolübergänge. Einfallende Photonen im Energiebereich der  $L_{III}$ -Kante führen zu virtuellen Übergängen von  $2p_{3/2}$  Elektronen in Zustände oberhalb der Fermienergie [61]

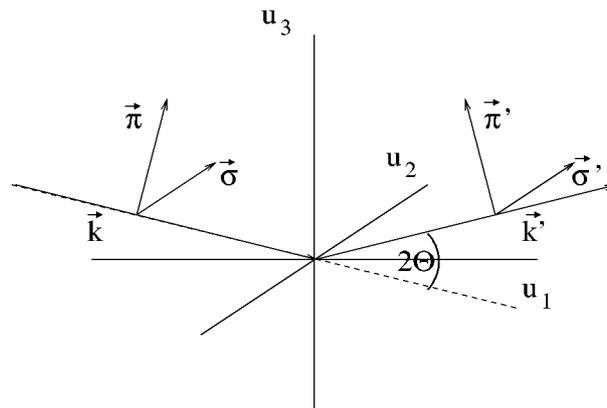


Abbildung 6.3: Koordinatensystem der magnetischen Struktur und Komponenten des elektrischen Feldvektors der Röntgenstrahlung.  $\vec{u}_1$  und  $\vec{u}_3$  spannen die Streuebene auf.  $\vec{\pi}$  liegt in der Streuebene,  $\vec{\sigma}$  senkrecht dazu.

## 6.2 Der Messplatz 6ID-B an der APS

Der Messplatz 6ID-B wurde speziell für magnetische Streuexperimente entworfen. Als Strahlungsquelle dient ein Undulator. Der weiße Strahl wird durch einen Silizium (111) Doppelmonochromator monochromatisiert. Die Strahlgröße auf der Probe wird durch mehrere Blendensysteme definiert.

Ein Vierkreisdiffraktometer der Firma Huber ermöglicht Messungen in vertikaler Streugeometrie. Aufgrund der sehr kleinen Divergenz und der fast vollständigen linearen Polarisation des vom Synchrotron emittierten Strahls (Grad der linearen Polarisation in der Ringebene  $> 99,5\%$ ) und der Intensität von  $> 10^{12}$  Photonen $\cdot$ s $^{-1}$  des monochromatischen Strahls eignet sich das Instrument besonders zur Untersuchung von magnetischen Phänomenen mit einer hohen Auflösung im reziproken Raum.

Wie im vorigen Kapitel erwähnt führen Ladungsstreuung und magnetische Streuung zu einer unterschiedlichen Polarisation des gestreuten Röntgenstrahls. Die Polarisationszustände der Photonen beschreibe ich in der im vorigen Kapitel vorgestellten Basis als  $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$  für die  $\sigma$ -Polarisation und als  $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$  für die  $\pi$ -Polarisation. Nach Gleichung 6.4 ist der Ladungsanteil der Streuung in Dipolnäherung wiederum vollkommen  $\sigma$ -polarisiert, während der zirkulare Anteil des magnetischen Signals fast vollständig  $\pi$ -polarisiert ist. Durch die Verwendung eines Polarisationanalysators, der unter einem  $2\theta$  Winkel von annähernd  $90^\circ$  streut, wird nach Gleichung 6.4 nur der Bruchteil  $(\hat{k}' \cdot \hat{k})^2 = \cos(2\theta)^2$  der ungewünschten Polarisation gestreut. Wenn die Streuebene des Analysators horizontal liegt, misst man den  $\sigma - \pi'$  Kanal der Streuung, bei vertikaler Streuung am Analysator dagegen den  $\sigma - \sigma'$  Kanal.

Grundsätzlich dient die Polarisationsanalyse der Unterscheidung der einzelnen Komponenten der Streuung. Eine wesentliche praktische Aufgabe ist im Fall der Streuung an einem Übergitter auch die Unterdrückung der Ladungsstreuung aufgrund der Übergitterstruktur. Wie schon im Fall der Neutronenstreuung gesehen, liegen die Übergitterreflexe höherer Ordnung im selben  $Q_z$ -Bereich wie die Reflexe aufgrund der modulierten magnetischen Phasen. Im Gegensatz zur Neutronenstreuung, bei der die Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Feld, das von der Probe erzeugt wird, und den Neutronen vergleichbar stark ist wie die Wechselwirkung mit dem Kernpotential, ist die magnetische Röntgenstreuung selbst im resonanten Fall noch ungefähr vier Größenordnungen schwächer als die Ladungsstreuung. Erst die Unterdrückung der Ladungsstreuung ermöglicht die Messung der magnetischen Reflexe über dem 'Untergrund' der Übergittersatelliten.

## 6.3 Magnetisch resonante Röntgenstreuung der $[\text{Er}_{20}|\text{Tb}_5]$ Probe

In Abschnitt 5.4 wird die Neutronenstreuung dieser Probe beschrieben. Diese Daten sind durch das temperaturabhängige Verhalten der  $4f$ -Momente bestimmt. Es können keine Aussagen darüber getroffen werden, in welchem magnetischen Zustand sich die einzelnen Erbium- oder Terbienschichten befinden. Die resonante Röntgenbeugung untersucht die magnetischen Eigenschaften der Probe elementsensitiv. Daneben zeichnen sich die Röntgenmessungen durch die gute Auflösung des Instrumentes aus, die als  $\delta$ -förmig im Hinblick auf die Übergitterstrukturen angesehen werden kann.

### 6.3.1 Messungen an der Erbium $L_{\text{III}}$ -Kante

Die Erbium  $L_{\text{III}}$  Absorptionskante liegt bei einer Energie von 8,358 keV. Als Polarisationsanalysator verwende ich einen pyrolitischen Graphitkristall mit einer Mosaikbreite von  $0,3^\circ$ . Der  $2\theta$ -Winkel beträgt für diesen Kristall bei einer Energie von 8,358 keV  $83,0^\circ$ , d.h. die Ladungsstreuung wird auf ungefähr 1,5% ihrer ursprünglichen Intensität abgeschwächt. In der Umgebung des (0002) Reflexes ist die Ladungsstreuung des Übergitters zu stark, als dass die magnetische Streuung nachgewiesen werden kann. Da die resonante magnetische Streuung nicht mit dem Formfaktor abfällt, ist sie in der Umgebung des (0004) Reflexes deutlich zu sehen. Abbildung 6.4 zeigt longitudinale Messungen im reziproken Raum in der Umgebung des (0004) Reflexes an der Erbium  $L_{\text{III}}$ -Kante bei 30 K und bei 150 K.

Die Messungen können ähnlich interpretiert werden wie die Neutronenspektren. Der (0004) Reflex des Yttriumpuffers ist doppelt so weit gegen den Braggreflex des Übergitters verschoben. Trotz Polarisationsanalyse und maximaler Resonanzverstärkung sind die Reflexe der Ladungsstreuung wesentlich stärker als die magnetischen Reflexe. Trotzdem können die magnetischen Beiträge der Streuung einfach absepariert werden, vor allem auf der  $+$ -Seite des (0004) Reflexes. Bei 150 K ist die Ladungsstreuung in dem Bereich, in dem bei tieferen Temperaturen die magnetische Streuung auftritt, fast auf das Untergrundniveau abgefallen. Aus diesem Grund kann ich die entsprechenden Reflexe einzeln anpassen, um den Temperaturverlauf von  $\tau^*$  und der Intensitäten zu bestimmen.

Bei einer Temperatur von 150 K existieren im  $Q_z$ -Bereich von 4,2 bis 4,4 nur die Übergittersatelliten  $(0004)^{3+}$  und  $(0004)^{4+}$ . Diese Reflexe werden bei dieser Temperatur angepasst und in den weiteren Messungen nicht mehr verfeinert. Die Reflexpositionen sind nicht vollkommen konstant, wie das Temperaturverhalten der anderen Übergitterreflexe in Abbildung 6.4 zeigt. Die Änderungen sind allerdings klein verglichen mit den Änderungen der Positionen der  $(0004 + \tau^*)$  und  $(0004 + \tau^*)^{1+}$  Reflexe, die bei 75 K zu sehen sind.

Das Modell bei 11 K in Abbildung 6.5 zeigt eine Vielzahl von Reflexen. Zusätzlich zu

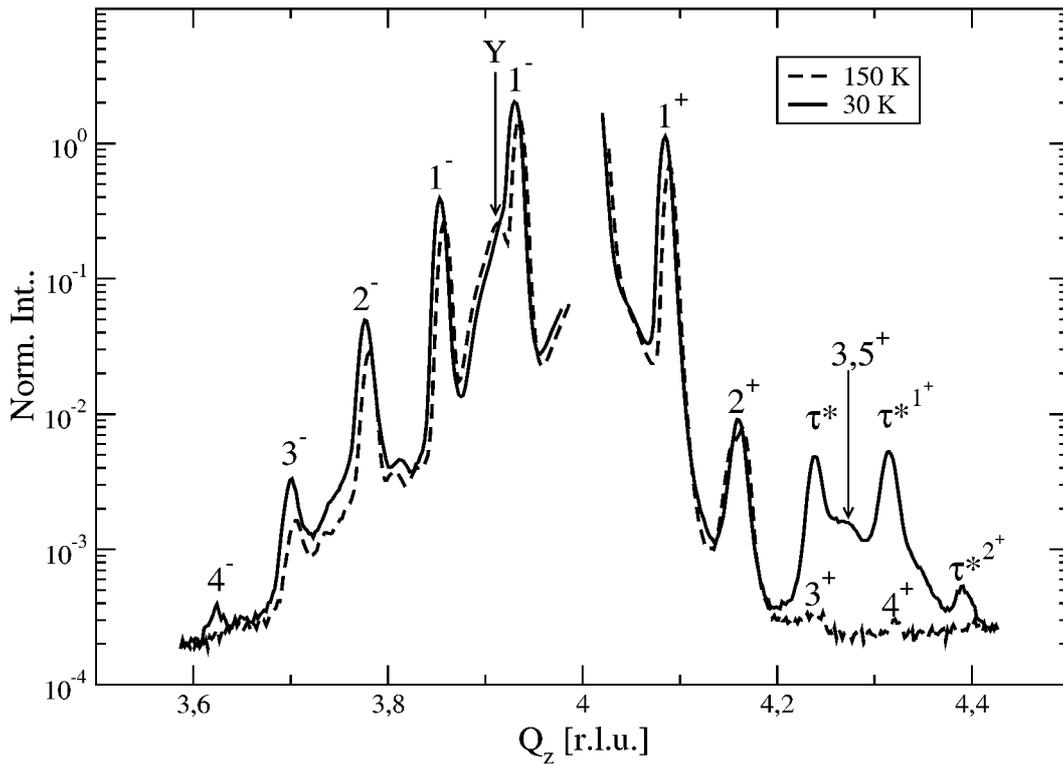


Abbildung 6.4: Beugungsspektrum ( $000Q_z$ ) der resonanten Röntgenstreuung der  $[Er_{20}|Tb_5]$  bei 30 K (durchgezogene Linie) und bei 150 K (gestrichelte Linie), gemessen an der Erbium  $L_{III}$  Kante ( $E = 8,361$  keV). Der Braggreflex ist ausgeschnitten, da der Detektor während dieser Messungen durch die Totzeit gesättigt war. In späteren Messungen wurde der Bereich des zentralen Braggreflexes mit ausreichendem Absorber gemessen. Das Spektrum weist die selben Merkmale auf wie ein Neutronenspektrum: die Übergittersatelliten aufgrund der chemischen Modulation, den Reflex des Yttriumpuffers und bei 30 K die Reflexe aufgrund der modulierten magnetischen Ordnung.

den zuvor erwähnten Reflexen existieren Reflexe  $(0004)^{3,5^+}$  und  $(0004)^{4,5^+}$ . Auch der  $(0004 + \tau^*)^{2^+}$  liegt über dem Untergrund.

Da die Intensität des Bereiches zwischen den Reflexen nicht befriedigend reproduziert werden kann, wird dem Modell bei tiefen Temperaturen noch eine breite Gausskurve zwischen den Reflexen  $(0004 + \tau^*)$  und  $(0004 + \tau^*)^{1^+}$  hinzugefügt.

Das Modell bei 11 K zeigt eindeutig, dass die Elektronen im  $5d$ -Leitungsband des Erbium nicht nur die Fourierkomponente der magnetischen Modulation besitzen, sondern auch solche, die mit der antiferromagnetische Kopplung ferromagnetischer Lagen verbunden sind. Die Modelle liefern als verlässliche Ergebnisse die Reflexpositionen der Reflexe  $\tau^*$ ,  $\tau^{*1^+}$  und  $3, 5^+$ . Für die beiden zuerst genannten Reflexe sind die integralen Intensitäten

mit Einschränkungen und die Reflexbreiten gut bestimmt.

Die integralen Intensitäten der Reflexe  $(0004 + \tau^*)$  und  $(0004 + \tau^*)^{1+}$  sind zwar durch die beschriebenen Modelle nicht perfekt bestimmt, aber es zeichnet sich aus der Temperaturabhängigkeit in Abbildung 6.6 doch ein Trend ab. Die Intensitäten sind über fast den gesamten Temperaturverlauf vergleichbar groß. Der Übergittersatellit auf der anderen Seite des  $\tau^*$  Reflexes ist dagegen kaum nachweisbar (vgl. Abbildung 6.4). Eine ähnlich Asymmetrie wird auch in den Neutronenmessungen beobachtet. Da die Reflexbreite in den Messungen fast vollständig durch die Reichweite der magnetischen Korrelationen bestimmt ist, ist die Korrelationslänge  $\xi$  der magnetischen Modulation sehr gut definiert. Für tiefe Temperaturen ist die Reflexbreite  $FWHM = 0,0144(13)$  r.l.u.. Daraus ergibt sich eine Korrelationslänge  $\xi = 390(10)$  Å. Die Spindichtewelle ist also über einen Bereich von 5 Doppellagen korreliert.

Um die Resonanz der magnetischen Reflexe zu untersuchen, werden die longitudinalen Messungen energieabhängig durchgeführt. Die Temperatur beträgt während der Messungen 30 K. In der Abbildung 6.7 sind die integralen Intensitäten der Reflexe  $[(0004 + \tau^*) + (0004)^{3+}]$  und  $(0004)^{3,5+}$  dargestellt. Bei einer Temperatur von 30 K sind die Streuvektoren für den  $(0004 + \tau^*)$  und den  $(0004)^{3+}$  identisch, die integrale Intensität stellt folglich die Summe der Beiträge dieser beiden Reflexe dar. Deshalb verschwindet der Reflex auch nicht außerhalb der Resonanz.

Beide Reflexe zeigen deutlich eine Resonanzverstärkung. Dadurch wird der magnetische Ursprung bestätigt. Die Doppelppeakresonanz wird auch bei anderen Untersuchungen mit resonanter magnetischer Streuung gefunden (vgl. z.B. Perry et al. [14]). Diese Doppelstrukturen können unterschiedliche Ursprünge haben wie z.B. Beiträge von Quadrupolübergängen oder das Vorliegen von unterschiedlichen Valenzzuständen des Elements in der Probe. Erstaunlicherweise berichten Sanyal et al. [69] in ihrer Untersuchung der resonanten magnetischen Streuung an einem Erbiumeinkristall nicht von einer solchen Resonanzform (s. Abbildung 6.7 b)).

Das Resonanzverhalten zeigt, dass die Leitungsbandelektronen im Erbium sowohl Fourierkomponenten besitzen, die mit der magnetischen Modulation verbunden sind, als auch solche, die mit der Kopplung ferromagnetisch geordneter Lagen zusammenhängen.

Eine alternative Erklärung dieser Beobachtung geht davon aus, dass in die Terbiumschichten eingebaute Erbiumionen dort lokal wie die Terbiummomente polarisiert werden, während die Erbiumionen im Zentrum der Erbiumschicht die modulierte Ordnung zeigen.

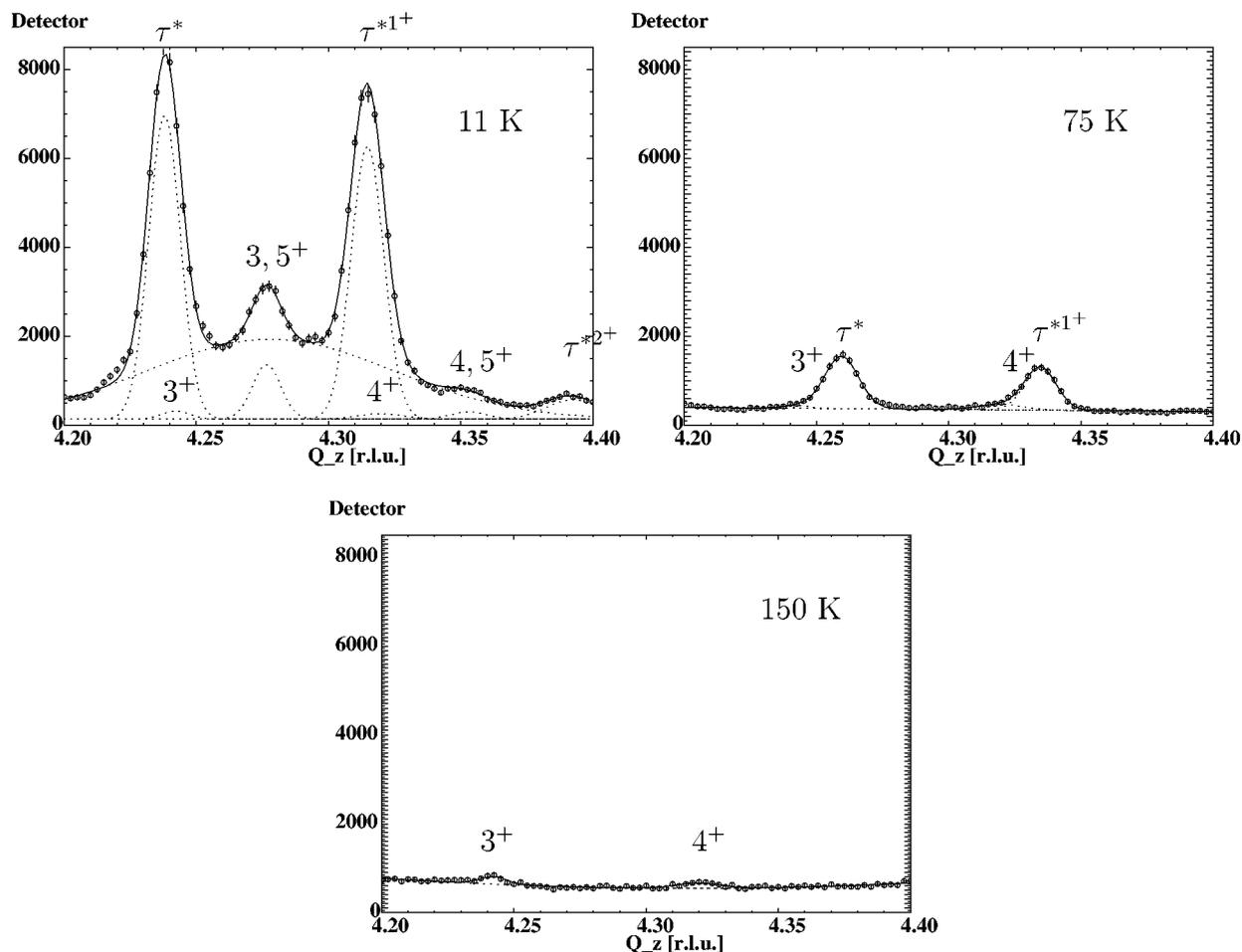


Abbildung 6.5: Modell zur Anpassung der Reflexe der  $[Er_{20}|Tb_5]$  Probe im Bereich  $4,2 < Q_z < 4,4$  r.l.u. an der Erbium  $L_{III}$ -Kante  $E = 8,361$  keV,  
 unten: Messung bei  $T = 150$  K im paramagnetischen Zustand. Sie legt die Position und Breite der Übergittersatelliten  $(0004)^{3+}$  und  $(0004)^{4+}$  fest. In den Messungen bei den anderen Temperaturen wird nur die Reflexhöhe angepasst  
 oben rechts: Messung bei  $T = 75$  K. Zusätzlich zu den Reflexen  $(0004)^{3+}$  und  $(0004)^{4+}$  treten die Reflexe aufgrund der magnetischen Modulation auf. Diese Reflexe ändern ihre Position als Funktion der Temperatur.  
 oben links: Messung bei  $T = 11$  K. Es tauchen weitere Reflexe auf, die mit  $(0004)^{3,5+}$  und  $(0004)^{4,5+}$  indiziert werden. Im Leitungsband der  $5d$ -Elektronen gibt es eine Fourierkomponente, die zur antiferromagnetischen Kopplung ferromagnetisch geordneter Schichten gehört. Zusätzlich tritt im Bereich  $4,22 < Q_z < 4,35$  r.l.u. diffuse Streuung auf.

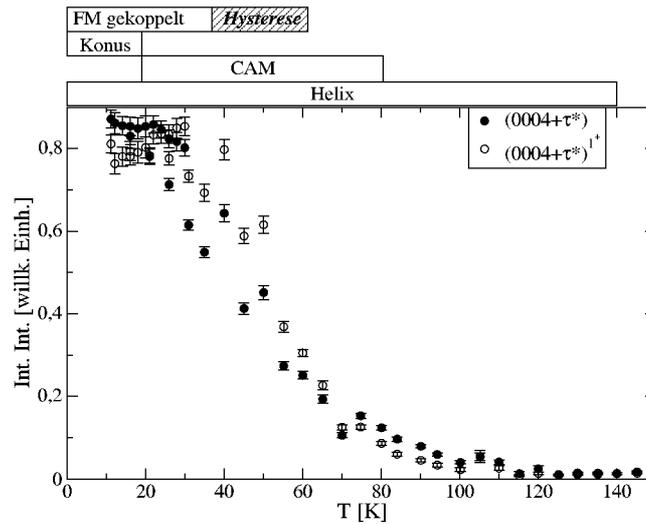


Abbildung 6.6: Temperaturabhängigkeit der integralen Intensitäten der Reflexe  $(0004 + \tau^*)$  und  $(0004 + \tau^*)^{1+}$  bei  $E = 8,361 \text{ keV}$ . Auffallend ist, dass die Intensitäten der beiden Reflexe vergleichbar groß sind. Im oberen Teil der Abbildung ist zum Vergleich ein schematisches Phasendiagramm der Probe eingezeichnet.

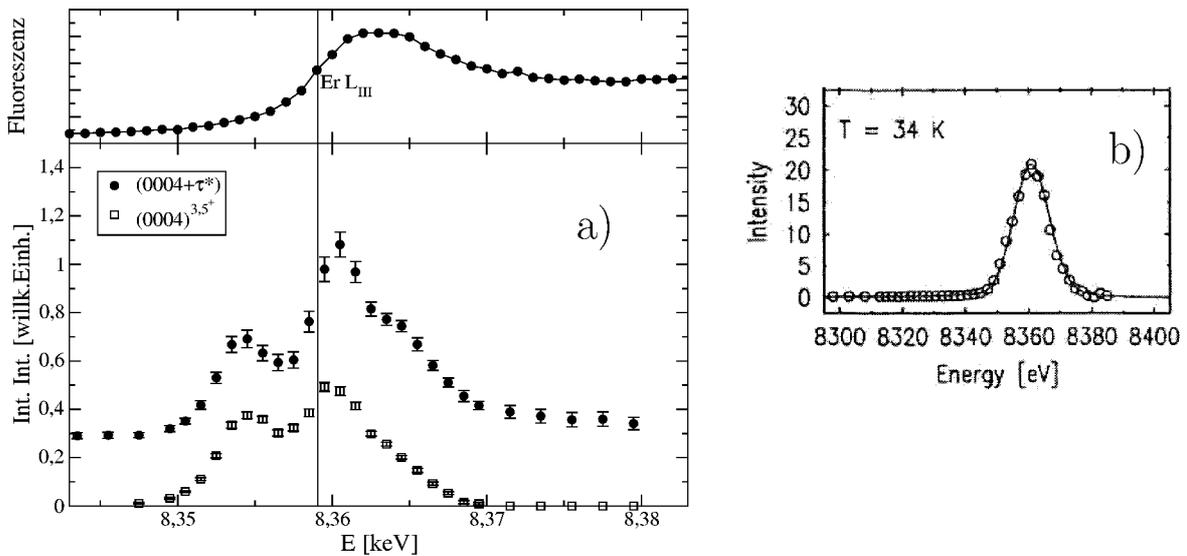


Abbildung 6.7: a) Resonanzverhalten der Reflexe  $(0004 + \tau^*) + (0004)^{3+}$  und  $(0004)^{2,5+}$  bei  $T = 30 \text{ K}$ . Der Reflex  $(0004 + \tau^*)$  und der Reflex  $(0004)^{3+}$  erscheinen bei dieser Temperatur unter gleichem Streuvektor, deshalb verschwindet die Intensität außerhalb der Resonanz nicht. Im oberen Teil der Abbildung ist die Fluoreszenz der Probe als Funktion der Energie gezeigt. Der Wendepunkt der Fluoreszenz legt die Position der Kante fest.

b) Resonanzverhalten des  $(0002 + \tau^*)$  Reflexes eines Erbiemeinkristalls bei  $T = 34 \text{ K}$ . Aus [69].

### 6.3.2 Die Terbium $L_{III}$ -Kante

Die modulierte magnetische Ordnung erstreckt sich in dieser Probe über einen Bereich von 5 bis 6 Doppellagen kohärent. Für die Frage der Kopplung ist es in diesem Fall besonders interessant, die resonante Beugung an den Terbium Absorptionskanten zu untersuchen.

Für die Messungen an der Terbium  $L_{III}$ -Kante verwende ich einen Aluminiumeinkristall zur Polarisationsanalyse. Bei einer Energie von 7,515 keV (Terbium  $L_{III}$ ) beträgt der  $2\theta$  Winkel für den (222) Reflex  $89,6^\circ$ . Entsprechend werden nur 0,006% der Ladungsstreuung an diesem Analysator reflektiert. Mit einer Mosaikbreite von ungefähr  $0,3^\circ$  wird dabei immer über eine ausreichende Winkeldivergenz integriert, um die gesamte magnetische Intensität zu bestimmen.

Wegen der effektiveren Unterdrückung der Ladungsstreuung ist es an der Terbium  $L_{III}$ -Kante möglich, die magnetischen Reflexe in der Umgebung des (0002) Reflexes nachzuweisen. Abbildung 6.8 vergleicht die Beugungsspektren gemessen bei der Energie maximaler Resonanzverstärkung an der Terbium  $L_{III}$ -Kante bei Temperaturen  $T = 19$  K und  $T = 150$  K. Bei 19 K kommen 2 neue Sätze von Reflexen hinzu: zunächst die Reflexe, die mit  $(0002 \pm \tau^*)^{l\pm}$  indiziert werden, und die Reflexe  $(0002)^{\frac{2l+1}{2}\pm}$ . Der Reflex  $(0002)^{0,5^+}$  ist extrem verrauscht, da die Messung in der direkten Umgebung des (0002) Reflexes mit Absorber durchgeführt wird. Daher zeigt der Einschub den entsprechenden Bereich noch einmal vergrößert auf einer linearen Skala bei einer Temperatur von 12 K, gemessen ohne Absorber.

Auch in diesen Messungen werden die Reflexe wieder einzeln angepasst, um die Temperaturabhängigkeit zu analysieren. Die Abbildung 6.9 zeigt die verwendeten Modelle im paramagnetischen Zustand (unten), wenn nur die Reflexe der chemischen Übergitterstruktur existieren. In der magnetisch modulierten Phase (oben rechts) werden zusätzlich die Reflexe  $(0002 - \tau^*)$  und  $(0002 - \tau^*)^{1+}$  angepasst. Bei tiefen Temperaturen (oben links) werden die Reflexe  $(0002)^{\frac{2l+1}{2}\pm}$  der antiferromagnetischen Kopplung, die in diesem  $Q_z$  Bereich liegen, berücksichtigt. Im  $5d$ -Band der Terbiumschichten gibt es also Fourierkomponenten, die mit der magnetisch modulierten Phase zusammenhängen, und gleichzeitig Komponenten, die auf eine antiferromagnetische Kopplung ferromagnetisch geordneter Lagen zurückzuführen sind.

Die strukturellen Übergitterreflexe  $(0002)^{2-}$  und  $(0002)^{3-}$  werden bei 150 K angepasst und in den weiteren Messungen nicht mehr verfeinert. Für alle Reflexe wird eine Gauss'sche Reflexform angenommen.

Der magnetische Ursprung der Reflexe  $(0002 - \tau)$  und der  $(0002 - \tau)^{l+}$  wird durch das Temperaturverhalten der Reflexposition besonders deutlich (s. Abbildung 6.10). Der Vergleich mit den Neutronendaten zeigt, dass das Temperaturverhalten im Rahmen des

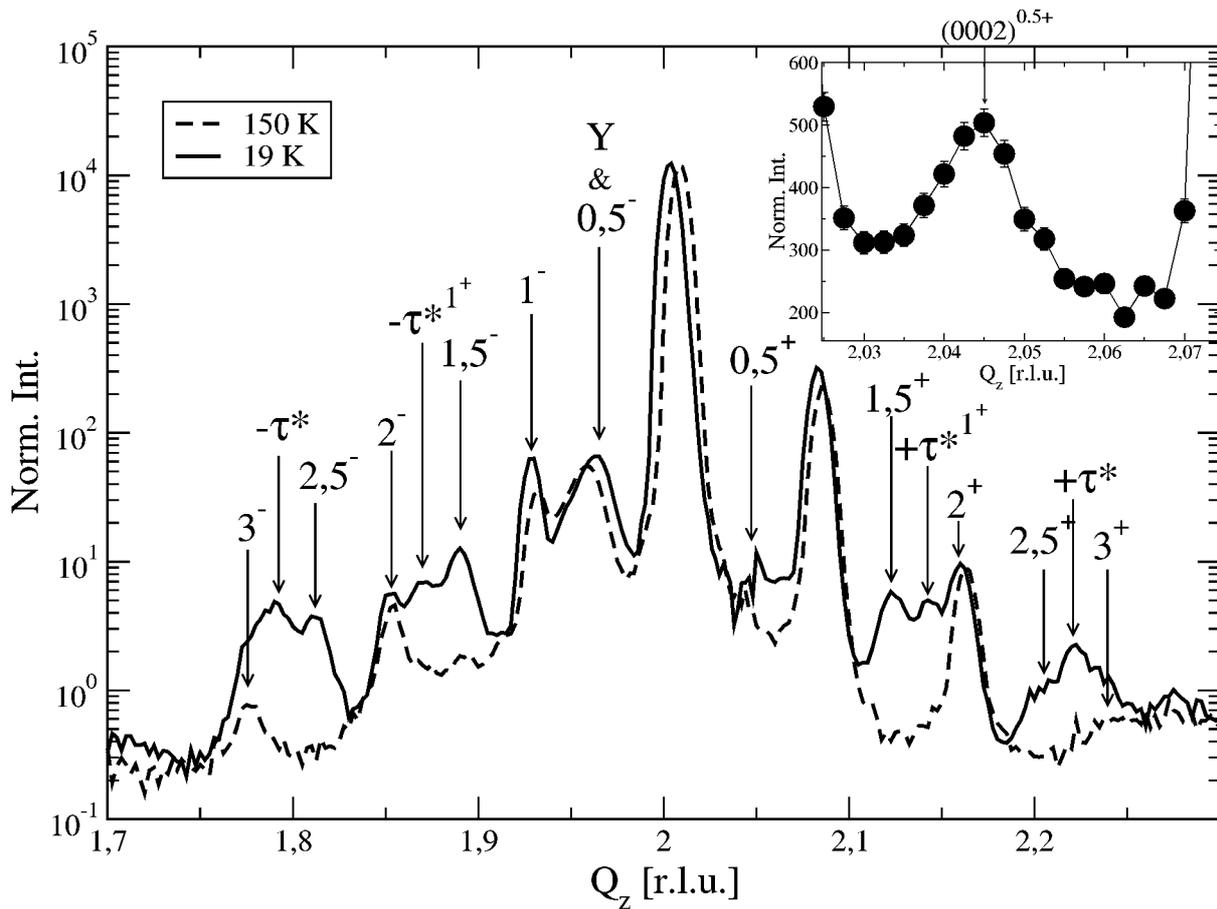


Abbildung 6.8: Beugungsspektren  $(000Q_z)$  der  $[\text{Er}_{20}|\text{Tb}_5]$  Probe bei  $T = 19 \text{ K}$  (durchgezogene Linie) und bei  $T = 150 \text{ K}$  (gestrichelte Linie) normiert auf die Monitorzählrate, aufgenommen an der Terbium  $L_{\text{III}}$  Kante bei  $E = 7,518 \text{ keV}$ . Im paramagnetischen Zustand treten nur die Reflexe der chemischen Modulation auf. Bei  $19 \text{ K}$  existieren zwei weitere Sätze von Reflexen: zum einen die Reflexe aufgrund einer magnetischen Modulation, die mit  $(0002 \pm \tau)^{l\pm}$  indiziert sind. Daneben existieren Reflexe  $(0002)^{\frac{2l+1}{2}\pm}$ , die auf eine Verdopplung der Übergitterperiode hindeuten. Der Reflex  $(0002)^{0,5+}$  ist in dieser Messung verrauscht, da er teilweise mit Absorber gemessen ist. Der Einschub zeigt den Bereich um diesen Reflex gemessen ohne Absorber bei einer Temperatur von  $12 \text{ K}$  auf einer linearen Skala.

Messfehlers identisch ist. Bei tiefen Temperaturen rastet der Wert von  $\tau^*$  während des Abkühlens ein. Das zweite Plateau ist weniger deutlich ausgeprägt, allerdings auch mit weniger Punkten gemessen.

Die integralen Intensitäten des  $(0002 - \tau^*)$  und des  $(0002)^{2,5-}$  Reflexes sind in Abbil-

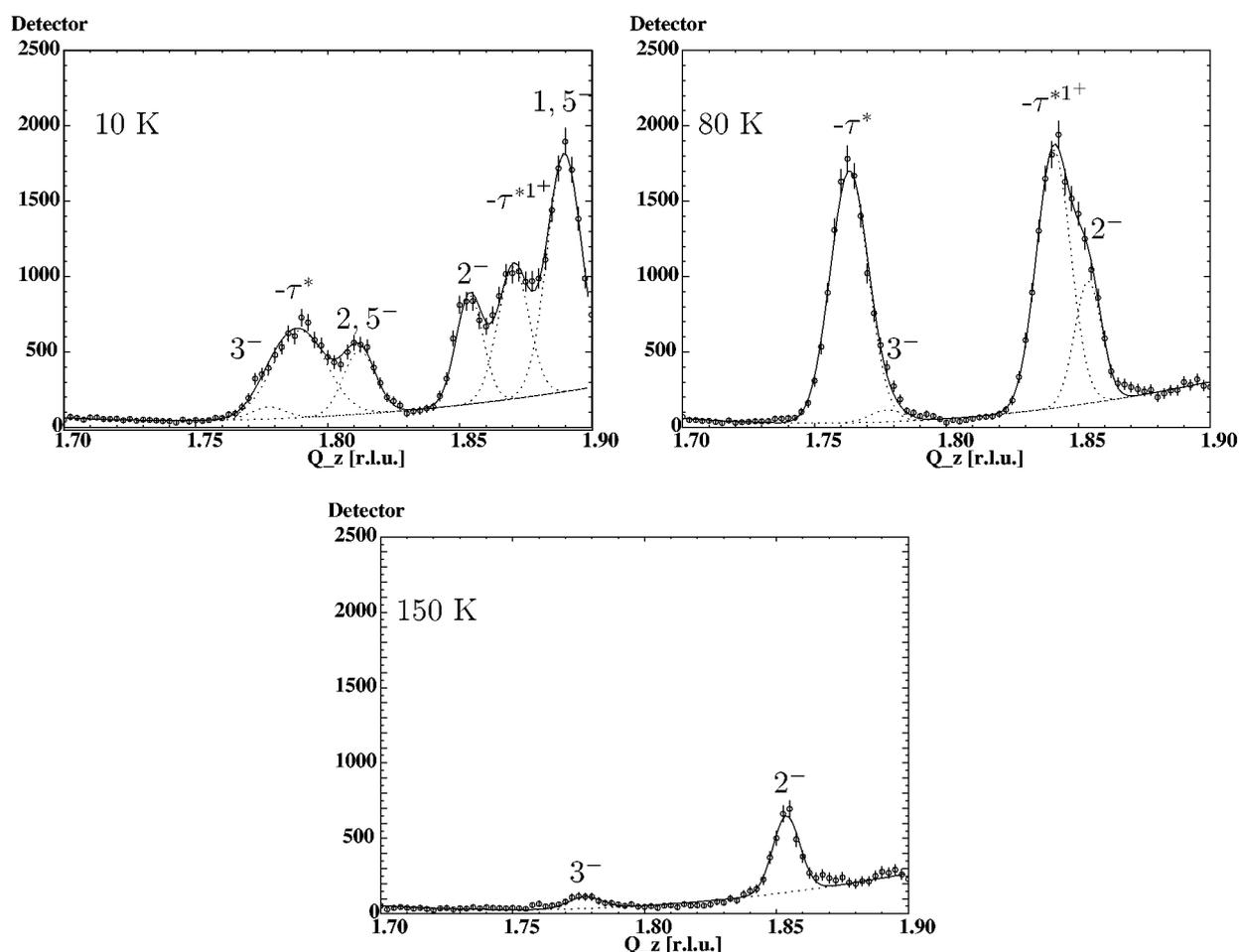


Abbildung 6.9: Messungen und Anpassungen im Bereich  $1,7 < Q_z < 1,9$  r.l.u.,  $E = 7,518$  keV  
 unten: Messung bei  $T = 150$  K im paramagnetischen Zustand, die Position und Breite der  $(0002)^{2-}$  und  $(0002)^{3-}$  wird bei dieser Temperatur festgelegt. In den folgenden Messungen wird nur die Reflexhöhe angepasst.

oben rechts: Bei einer Temperatur von  $T = 80$  K existieren zusätzlich die Reflexe der magnetischen Modulation, d.h. es gibt die entsprechende Fourierkomponente im  $5d$ -Leitungsband  
 oben links: Die Reflexe  $(0002)^{1,5-}$  und  $(0002)^{2,5-}$  haben sich aufgrund der antiferromagnetischen Kopplung ferromagnetischer Lagen entwickelt.

Abbildung 6.11 zu sehen. Diese Messungen verdeutlichen die Möglichkeiten durch die bessere Auflösung der Röntgenmessungen. Da die Reflexe hinreichend von einander getrennt sind, können die integralen Intensitäten der beiden Reflexe bestimmt werden. In dem Maße, wie der  $(0002)^{2,5-}$  Reflex schwächer wird, nimmt die Intensität des  $(0002 - \tau^*)$  Reflexes zu. D.h. in Terbium konkurrieren die Polarisation der  $5d$ -Elektronen gemäß einer modulierten

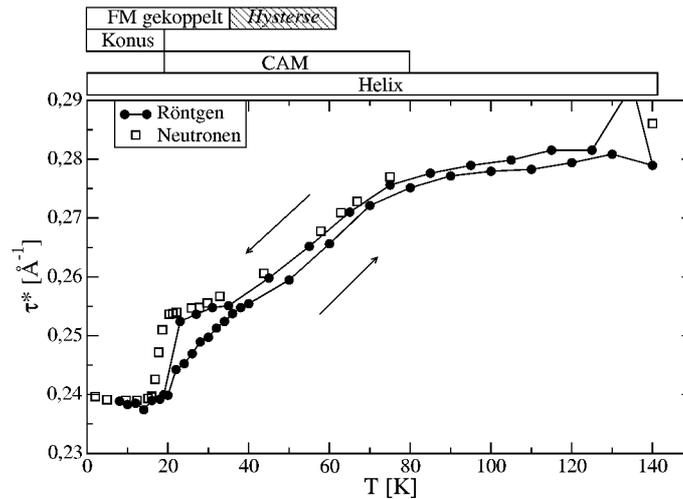


Abbildung 6.10: Temperaturabhängigkeit von  $\tau^*$ , gemessen mit Neutronenstreuung und resonanter magnetischer Röntgenstreuung, angepasst mit dem weiter oben beschriebenen Modell. Die Pfeile markieren den Temperaturverlauf während der Röntgenmessung. Im oberen Bereich ist das schematische Phasendiagramm skizziert.

magnetischen Phase mit der antiferromagnetischen Kopplung ferromagnetisch geordneter Terbiumschichten.

Die Ausbildung der ferromagnetischen Ordnung setzt beim Abkühlen bei tieferen Temperaturen ein, als sie beim Aufheizen der Probe verschwindet. Auch dieses Verhalten ist schon von den Neutronenmessungen bekannt, kann aber hier besser untersucht werden.

Die Konkurrenz zwischen den verschiedenen magnetischen Ordnungstendenzen wird auch durch die Reichweite der magnetischen Ordnung deutlich. An der Terbiumkante ist die Reflexbreite der magnetischen Modulation für Temperaturen um die 80 K minimal bei einem Wert von  $FWHM = 0,016(2)$  r.l.u.. Die daraus bestimmte Korrelationslänge beträgt  $\xi = 350(10)$  Å. Das entspricht ungefähr dem Wert, der auch an der Erbiumkante gemessen wird. Wenn die ferromagnetische Ordnung einsetzt, werden die Reflexe der magnetischen Modulation nicht nur schwächer, sondern auch breiter. Die daraus bestimmte Korrelationslänge sinkt auf  $215(20)$  Å ab. Dieses Verhalten wird an der Erbiumkante nicht beobachtet, dort ist die Reichweite bei tiefen Temperaturen maximal.

Das Resonanzverhalten des Reflexes  $(0002 - \tau^*)$  und des Reflexes  $(0002)^{2,5^-}$  ist in Abbildung 6.12 dargestellt. Die Intensität der  $L_{\alpha 1}$  Linie der Fluoreszenz im oberen Teil der Abbildung legt die genaue Energie der  $L_{III}$ -Kante fest. Der Wendepunkt liegt bei einer Energie von  $E = 7,516$  keV. Die maximale Resonanzverstärkung tritt bei einer etwa 2 eV höheren Energie auf, was typisch für einen Dipolübergang ist. An dieser Kante ist die

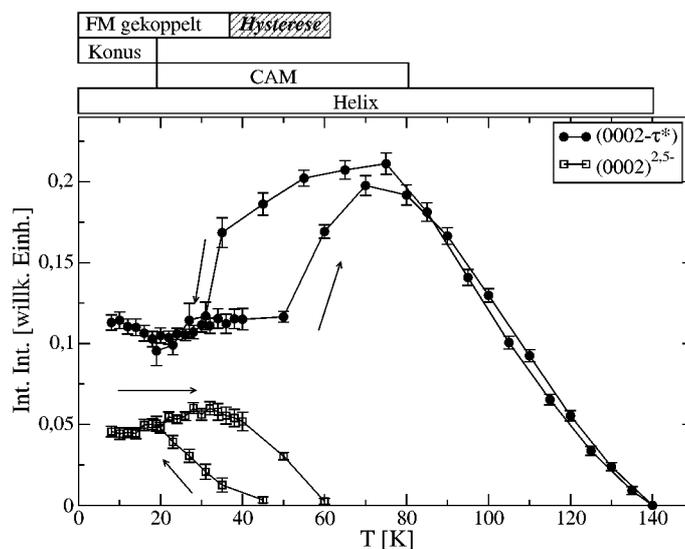


Abbildung 6.11: Temperaturabhängigkeit der integralen Intensitäten des  $(0002 - \tau^*)$  und des  $(0002)^{2,5^-}$  Reflexes, gemessen an der  $[Er_{20}|Tb_5]$  Probe bei  $E = 7,518$  keV. Die integralen Intensitäten ändern sich komplementär. Das macht deutlich, wie die Tendenz zu einer modulierten magnetischen Phase mit der Ausbildung antiferromagnetisch gekoppelter ferromagnetisch geordneter Terbienschichten konkurriert.

Energieabhängigkeit nicht deutlich aufgespalten. Die Form der Resonanz und der Abstand der maximalen Resonanzverstärkung vom Wendepunkt in der Fluoreszenz entspricht den Beobachtungen von Perry et al. [14] in der Helix-Phase von Terbium bei einer Temperatur von 226 K.

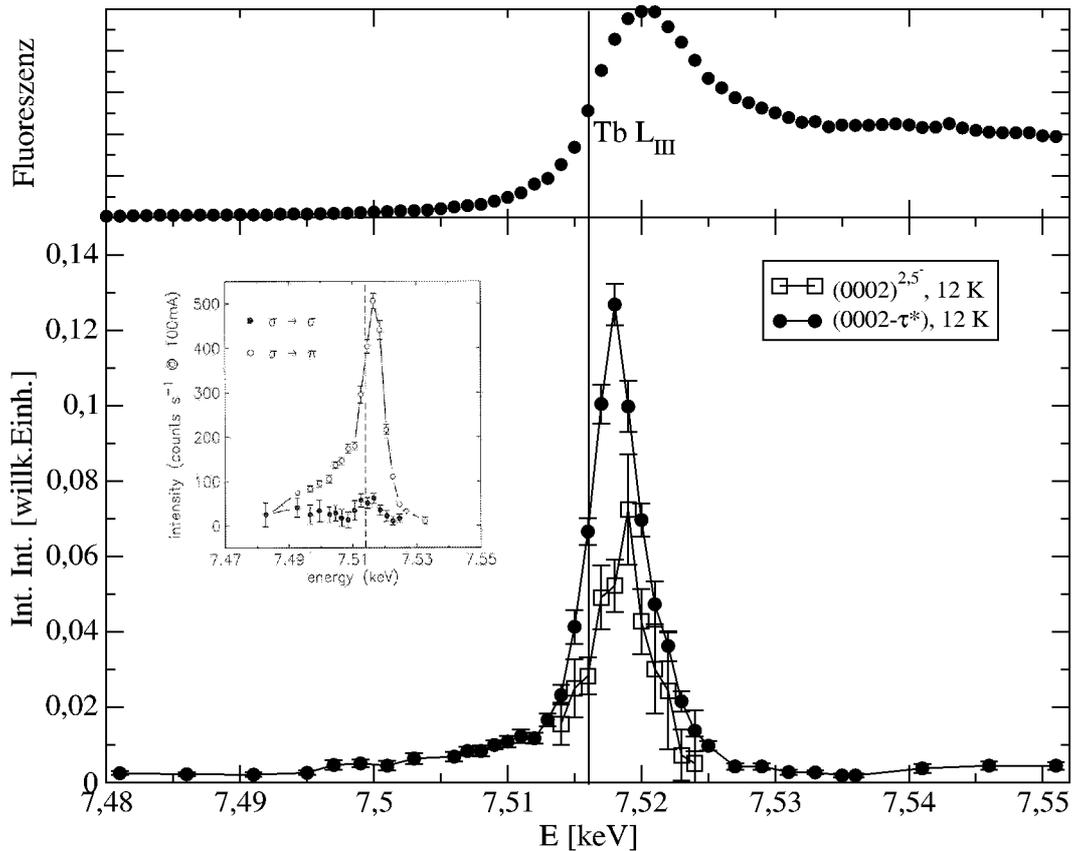


Abbildung 6.12: Energieabhängigkeit des  $(0002 - \tau^*)$  und des  $(0002)^{2,5^-}$  Reflexes der  $[Er_{20}Tb_5]$  Probe bei  $T = 12$  K, die Probe wird von 150 K abgekühlt. Im oberen Teil der Abbildung ist die Messung der Fluoreszenz der  $L_{\alpha 1}$ -Linie gezeigt. Der Wendepunkt der Fluoreszenz definiert die Kantenenergie. Der Einschub zeigt die Energieabhängigkeit des  $(0002 + \tau^*)$  Reflexes der Terbium Helix in einem Volumeneinkristall bei einer Temperatur von 226 K [14]. Für den  $\sigma \rightarrow \pi'$  Kanal sind die Form und die Energie der maximalen Resonanzverstärkung bezogen auf die Terbium  $L_{III}$  Kante annähernd identisch.

Bei den Messungen der Temperaturabhängigkeit werden immer auch die zentralen Braggreflexe mitgemessen, um z.B.  $\tau^*$  bestimmen zu können. Berechnet man aus diesen Messungen die gemittelte Gitterkonstante des Übergitters gemäß

$$\bar{c} = 2 \cdot \frac{2\pi}{Q_z(0002)},$$

wobei  $Q_z(0002)$  zunächst auf die Einheit  $\text{\AA}^{-1}$  umgerechnet wird, ergibt sich die Temperaturabhängigkeit in Abbildung 6.13. Die Gitterkonstante ändert sich drastisch im Bereich  $20 < T < 30$  K. Die gemittelte Gitterkonstante ist deutlich größer für tiefere Temperaturen.

Die Gitterkonstante kann aus der Messung eines einzelnen Reflexes nicht absolut bestimmt werden, wenn der Nullpunkt des Probenwinkels  $\alpha_i$  und des Streuwinkels  $2\theta$  nicht übereinstimmen. Der gemeinsame Nullpunkt wird zu Beginn der Messzeit durch die Messung des (0002) und des (0004) Reflexes festgelegt.

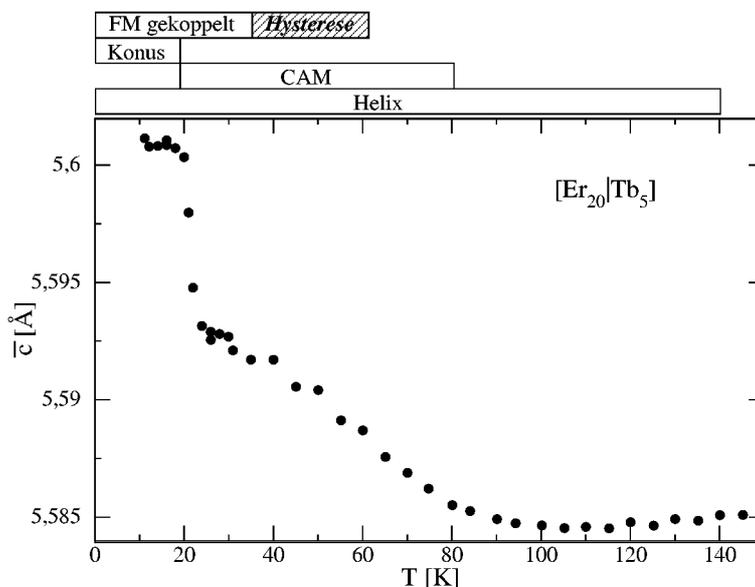


Abbildung 6.13: Temperaturverlauf der gemittelten Gitterkonstanten des  $[\text{Er}_{20}|\text{Tb}_5]$  Übergitters. Die Gitterkonstante wird aus der Reflexposition des (0002) Reflexes an der Terbium  $L_{\text{III}}$  Kante bei  $E = 7,518$  keV berechnet, nachdem der gemeinsame Nullpunkt des Probenwinkels  $\alpha_i$  und des Streuwinkels durch die zusätzliche Messung des (0004) Reflexes festgelegt wurde.

**Zusammenfassung des  $[\text{Er}_{20}|\text{Tb}_5]$  Übergitters:** Mit der magnetisch resonanten Röntgenmessung wird der Magnetismus der Probe elementspezifisch untersucht. Die Ausbildung langreichweitiger magnetischer Ordnung drückt sich dadurch aus, dass die entspre-

chenden Beugungseffekte in beiden Elementen gemessen werden. Die magnetisch modulierte Phase kann in Erbium und Terbium bis zu Temperaturen von 140 bis 150 K nachgewiesen werden. Es bildet sich also eine gemeinsame elektronische Übergitterbandstruktur.

Die Reflexe der antiferromagnetischen Kopplung ferromagnetisch geordneter Lagen sind in der resonanten Beugung beider Elemente ebenfalls an beiden Kanten sichtbar. Diese Kopplung wird also auch über die Leitungsbandelektronen vermittelt. Daraus folgt, dass diese Kopplung kein rein dipolarer Effekt sein kann. Die beiden magnetischen Ordnungszustände konkurrieren miteinander, was aus dem komplementären Verlauf der entsprechenden Reflexintensitäten hervorgeht.

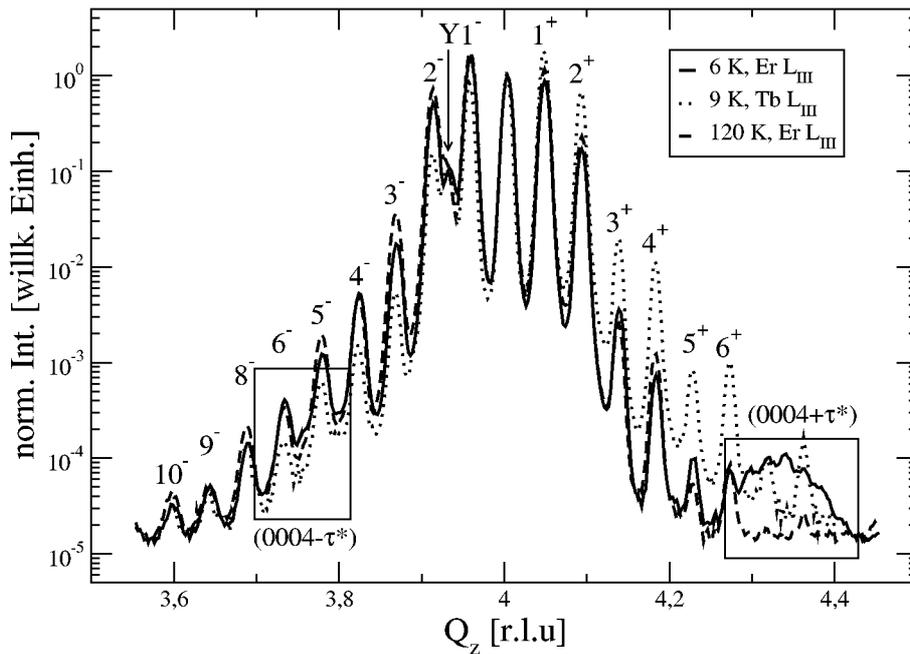


Abbildung 6.14: Beugungsspektren der  $[\text{Er}_{22}|\text{Tb}_{22}]$  Probe, gemessen bei unterschiedlichen Temperaturen bzw. mit unterschiedlichen Röntgenenergien. An der Erbium  $L_{\text{III}}$ -Kante  $E = 8,359$  keV tritt bei tiefen Temperaturen im Bereich  $4,25 < Q_u < 4,35$  r.l.u. ein breiter 'Reflex'  $(0004 + \tau^*)$  auf, der mit einer magnetisch modulierten Ordnung in einzelnen Erbienschichten zusammenhängt. Im Bereich  $3,7 < Q_z < 3,8$  r.l.u. ist der Untergrund erhöht. Das führe ich auf den  $(0004 - \tau^*)$  Reflex zurück. Die Asymmetrie bezüglich des zentralen Braggreflexes wird im Text diskutiert.

## 6.4 Magnetisch resonante Beugung der Probe $[\text{Er}_{22}|\text{Tb}_{22}]$

In  $[\text{Er}_{22}|\text{Tb}_{22}]$  Probe treten die modulierten magnetischen Phasen nur kurzreichweitig geordnet auf. In diesem Sinne stellt sich die Frage, ob die magnetische Ordnung auf ein einzelnes Element beschränkt ist. Dazu werden analoge Messungen zu den Messungen an der  $[\text{Er}_{20}|\text{Tb}_5]$  Probe durchgeführt.

Abbildung 6.14 zeigt die Beugungsspektren in der Umgebung des  $(0004)$  Reflexes bei einer Energie von  $8,359$  keV. Die Spektren werden bei einer Temperatur von  $6$  K und bei einer Temperatur von  $120$  K gemessen. Zusätzlich ist noch die Messung an der Terbium  $L_{\text{III}}$  Kante,  $E = 7,518$  keV, bei  $9$  K aufgetragen. In der Messung an der Erbiumkante tritt im Bereich  $4,25 < Q_u < 4,35$  r.l.u. deutlich ein breiter Reflex auf. Im Bereich  $3,7 < Q_z < 3,8$  r.l.u. ist der Untergrund zwischen den Übergitterreflexen erhöht. Diese Asymmetrie unterstützt die Vermutung, dass die magnetische Modulation auf die Erbienschichten begrenzt ist, wie schon in Abschnitt 5.5.2 beschrieben wird. Die magnetische

Ordnung in einer einzelnen Schicht darf nicht auf die gemittelte Gitterkonstante bezogen werden, die die Position des (0004) Reflexes festlegt. Stattdessen sind die Reflexe um den Strukturfaktor einer einzelnen Erbienschicht gruppiert, die gegenüber dem gemittelten Strukturfaktor zu größeren Streuvektoren verschoben ist. An der Terbium  $L_{\text{III}}$ -Kante kann ich einen solchen Reflex nicht nachweisen.

Im Folgenden soll das Temperatur- und Energieverhalten dieses Reflexes näher untersucht werden.

### 6.4.1 Messungen an der Erbium $L_{\text{III}}$ -Kante

Abbildung 6.15 zeigt den Bereich  $4,25 < Q_z < 4,45$  r.l.u. aus Abbildung 6.14 vergrößert. Dieser Bereich wird mit einer breiten Gaussfunktion und 5 scharfen, ebenfalls gaussförmigen Reflexen angepasst. Die scharfen Reflexe können in der Notation der vorigen Abschnitte als  $(0004)^{l+}$  und  $(0004)^{\frac{2l+1}{2}+}$ ,  $6 \leq l \leq 8$ , indiziert werden. Entsprechend bezeichne ich den breiten Reflex mit  $(0004 + \tau^*)$ . Schon in den Neutronenmessungen änderten sich die Intensitäten der Übergittersatelliten im Bereich der Streuung aufgrund der kurzreichweitigen Ordnung einer magnetisch modulierten Phase. Durch die bessere Auflösung in den Messungen mit Röntgenstrahlung können nun die einzelnen Reflexe analysiert werden. Bei einer Temperatur von 120 K existieren nur noch der  $(0004)^{6+}$  und der  $(0004)^{8+}$  Reflex (s. Abbildung 6.15 unten).

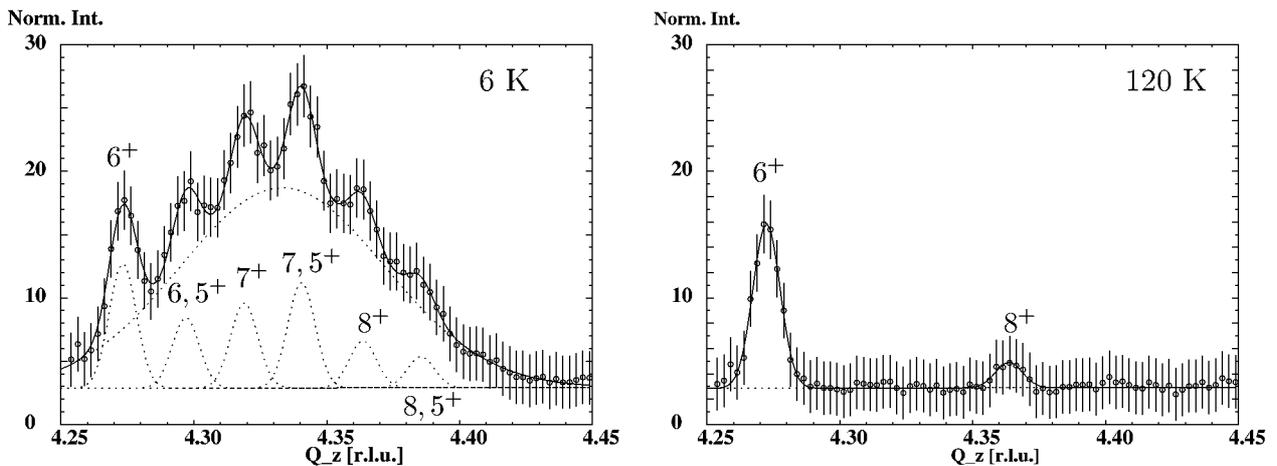


Abbildung 6.15: Messungen an der  $[\text{Er}_{22}|\text{Tb}_{22}]$  Probe und Modelle zur Anpassung des Bereichs  $4,25 < Q_z < 4,45$  r.l.u. bei  $T = 6$  K (links) und bei  $T = 120$  K (rechts), die Energie beträgt  $E = 8,359$  keV. Das Tieftemperaturmodell beinhaltet 6 Gaussfunktionen, das Hochtemperaturmodell nur noch 2. Die Reflexpositionen der scharfen Reflexe ändern sich nicht, solange die Reflexe über dem Untergrund nachweisbar sind. Daher werden die Positionen nicht weiter verfeinert.

Die Temperaturabhängigkeit wird gemessen, indem die Probe zunächst von 6 K auf 120 K aufgewärmt wird und anschließend auf 9 K abgekühlt wird. Der  $(0004 + \tau^*)$  Reflex kann bei einer Temperatur von etwa 80 K nicht mehr vom Untergrund unterschieden werden (s. Abbildung 6.16). Bei Temperaturen oberhalb von 60 K muss die Reflexbreite fixiert werden, damit die Anpassung sinnvoll konvergiert. Diese Fixierung ist aber unproblematisch, da sich die Reflexbreite bei tieferen Temperaturen im Rahmen der Messungenauigkeiten nicht ändert. Der Wert beträgt ca. 0,092 r.l.u.(FWHM). Aus der Reflexbreite bestimme ich die Korrelationslänge

$$\xi = \frac{2\pi}{\Delta Q}.$$

Die so bestimmte Korrelationslänge beträgt 61(2) Å, also in etwa die Schichtdicke einer einzelnen Erbienschicht. Diese Beobachtungen ergänzen die Ergebnisse der Neutronenmessungen.

Der Abstand der Probe vom  $(0004)$  Reflex des Übergitters ist deutlich größer als in der Probe  $[\text{Er}_{20}|\text{Tb}_5]$  oder in der  $\text{Er}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}$  Probe. Um Propagationsvektor abschätzen zu können, muss der Abstand von einem virtuellen  $(0004)$  Reflex berechnet werden, in den die Gitterkonstante innerhalb der Erbienschichten einfließt. Diese Gitterkonstante wird aus Tabelle 4.2 entnommen. Das führt dann zu den Werten für  $\tau^*$ , wenn man die rechte y-Achse in Abbildung 6.16 betrachte.

Aufheizen und Abkühlen der Probe unterscheiden sich für die magnetische Ordnung nicht, sämtliche Messpunkte fallen auf eine Kurve.

Die Reflexe mit geringer Breite in Abbildung 6.15 zeigen ebenfalls eine deutliche Temperaturabhängigkeit. Die Temperaturabhängigkeiten des  $(0004)^{7+}$  und des  $(0004)^{7,5+}$  Reflexes unterscheiden sich insofern, als dass die Intensität des ersten Reflexes im Verlauf des Temperaturzyklus‘ zunimmt, während sie für den anderen abnimmt.

Das Resonanzverhalten der halbzahligen Übergittersatelliten und des  $(0004 + \tau^*)$  Reflexes auf der einen Seite und des ganzzahligen Übergittersatelliten auf der anderen Seite (s. Abbildung 6.20) ist ebenfalls verschieden. Der  $(0004)^{7+}$  zeigt eine Abhängigkeit von der gesteigerten Absorption an der Erbium  $L_{\text{III}}$  Absorptionskante, wie es für einen Ladungsreflex erwartet wird. Das erklärt aber nicht die Temperaturabhängigkeit des Reflexes. Ich führe diese Abhängigkeit auf Änderungen der  $c$ -Gitterkonstante zurück. Die beiden Übergitterreflexe  $(0004)^{6+}$  und  $(0004)^{8+}$  zeigen keine temperaturabhängige Änderung der Intensität.

Im Gegensatz dazu steht die Resonanzverstärkung des  $(0004 + \tau^*)$  und  $(0004)^{7,5+}$  Reflexes. Beide Energieabhängigkeiten haben eindeutig die Form einer magnetischen Resonanz. Die Form der Resonanz mit einer Doppelpeakstruktur ist mit der des  $[\text{Er}_{20}|\text{Tb}_5]$  Schichtsystems (vgl. Abbildung 6.7) identisch.

Wenn in den Erbienschichten die modulierte Fourierkomponente vorhanden ist, werden

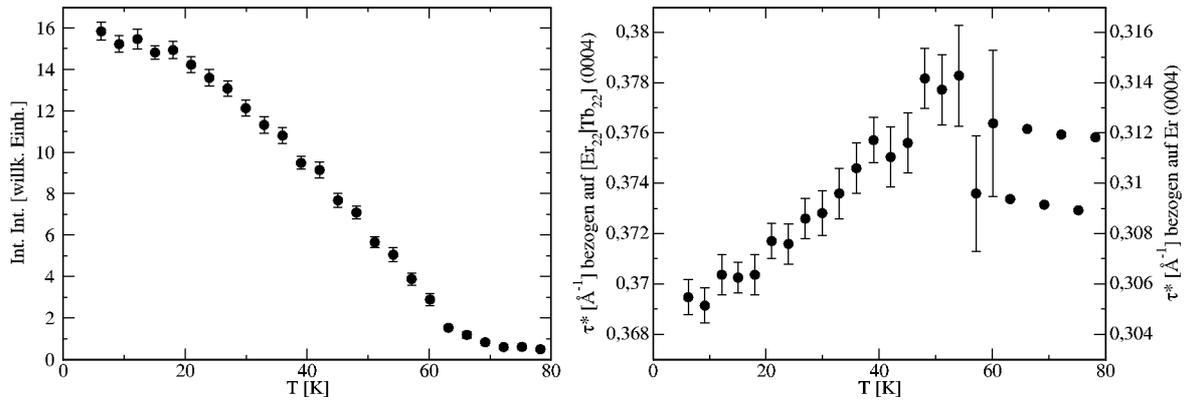


Abbildung 6.16: Integrale Intensitäten (links) und Schwerpunkt (rechts) des breiten Reflexes ( $0004 + \tau^*$ ). Die kurzreichweitige magnetische Ordnung ist für Temperaturen oberhalb von 80 K nicht mehr nachweisbar.  $\tau^*$  und damit der Drehwinkel zwischen benachbarten Atomlagen werden größer, wenn die Temperatur ansteigt. Für Temperaturen oberhalb von 60 K muss die Reflexbreite und Position fixiert werden, damit die Anpassung sinnvoll konvergiert. Die y-Achse auf der linken Seite zeigt die Differenz  $[Q_z(0004 + \tau^*) - Q_z(0004)]$ . Auf der rechten Seite wird der Abstand vom (0004) Reflex eines virtuellen Gitters mit der  $c$ -Gitterkonstante  $c = 5,556 \text{ \AA}$  (vgl. Tabelle 4.2) angenommen, die für die Erbienschicht der  $[\text{Er}_{22}|\text{Tb}_{22}]$  Probe bestimmt wurde. Für diesen Reflex macht es keinen Unterschied, ob die Probe geheizt oder abgekühlt wird.

auch die Komponenten der antiferromagnetischen Kopplung ferromagnetischer Ordnung ausgebildet.

Auch in dieser Probe ändert sich die  $c$ -Gitterkonstante deutlich mit der Temperatur. Für Temperaturen etwas unterhalb der magnetischen Phasenübergangstemperaturen werden die gemittelten Gitterabstände größer (s. Abbildung 6.19). In den reinen Elementen hat die  $c(T)$  Kurven eine negative Steigung für Temperaturen oberhalb von 230 K. In Terbium gibt es bei dieser Temperatur ein Minimum, anschließend dehnt sich das Gitter für Temperaturen  $T > 150 \text{ K}$ . In Erbium schrumpft die  $c$ -Gitterkonstante. Erst für Temperaturen unterhalb von 50 K steigt sie wieder an, mit einem abrupten Sprung beim Übergang in die Konusphase (s. Darnell [11]).

Die lokalen Minima der Gitterkonstanten liegen im  $[\text{Er}_{22}|\text{Tb}_{22}]$  Übergitter bei ähnlichen Temperaturen wie auch die magnetischen Phasenübergänge. Vergleicht man den Verlauf mit den Ergebnissen von Darnell, entspricht der Verlauf der gemittelten Gitterkonstante der Überlagerung der Einzelbeiträge. Allerdings ist die abrupte Änderung der  $c$ -Gitterkonstanten wie auch der Phasenübergang in die Konusphase unterdrückt. Der epitaktische Stress, der auf die Erbienschichten durch die Streckung der Basisebenengitterkonstanten ausgeübt wird, verhindert diesen Übergang, wie Jensen und MackIntosh ([8] S.132) zeigen.

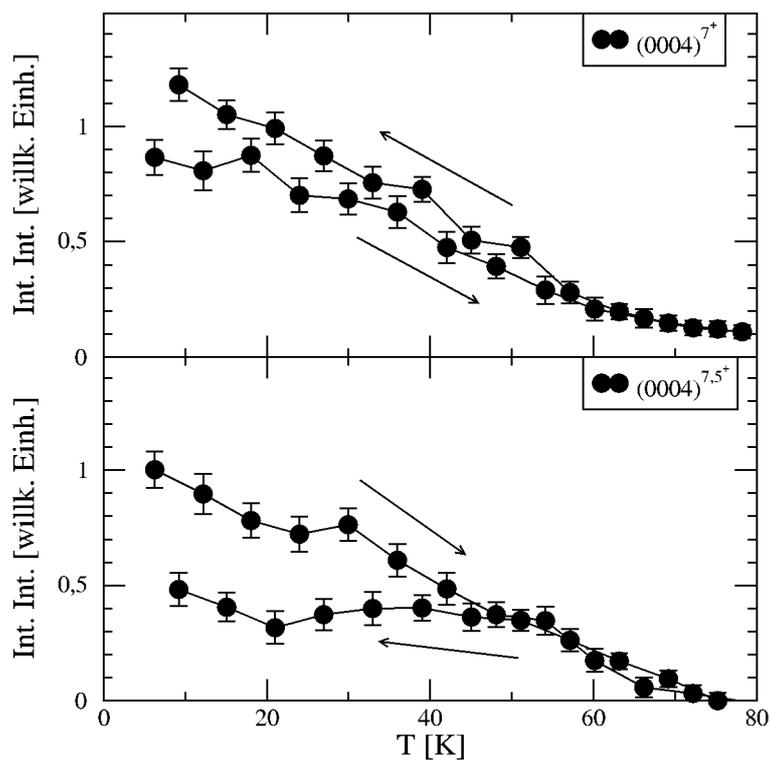


Abbildung 6.17: Temperaturabhängigkeit der integralen Intensitäten des  $(0004)^{7+}$  und des  $(0004)^{7,5+}$  Reflexes, gemessen bei einer Energie  $E = 8,359$  keV. Während der ganzzahlige Übergittersatellit während des Temperaturzyklus stärker wird, nimmt die Intensität des halbzahligen Reflexes ab.

**Zusammenfassung des  $[\text{Er}_{22}|\text{Tb}_{22}]$  Übergitters:** In dieser Probe wird die Polarisation der Leitungsbandelektronen, die zur modulierten magnetisch Ordnung gehört, nur an der Er  $L_{\text{III}}$  Kante nachgewiesen. Aus der Reflexbreite geht hervor, dass die Polarisation nur innerhalb einzelner Erbiumschichten kohärent ist.

Bei tiefen Temperaturen treten auch die Fourierkomponenten auf, die zur antiferromagnetischen Kopplung ferromagnetisch geordneter Schichten gehören. Dieser Effekt ist wahrscheinlich auf die magnetische Nachbarschaft der Terbiumlagen zurückzuführen.

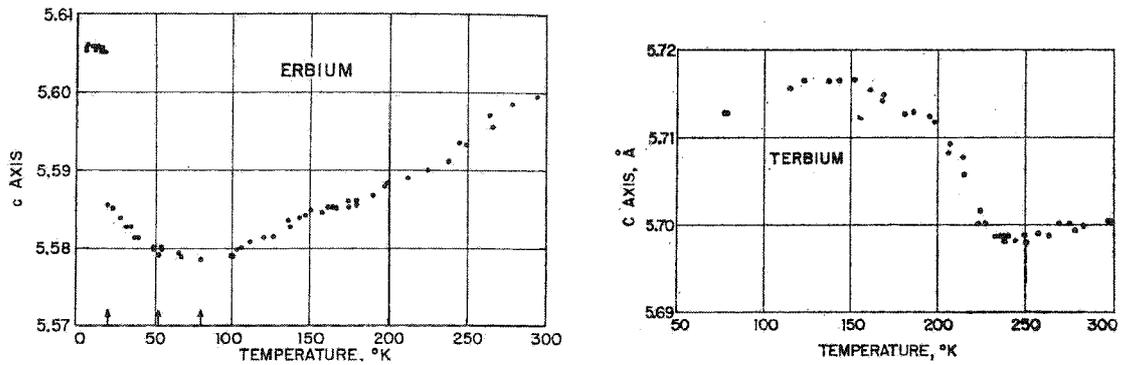


Abbildung 6.18: Temperaturabhängigkeit der  $c$ -Gitterkonstanten in Einkristallen aus Erbium und Terbium. Aus [11].

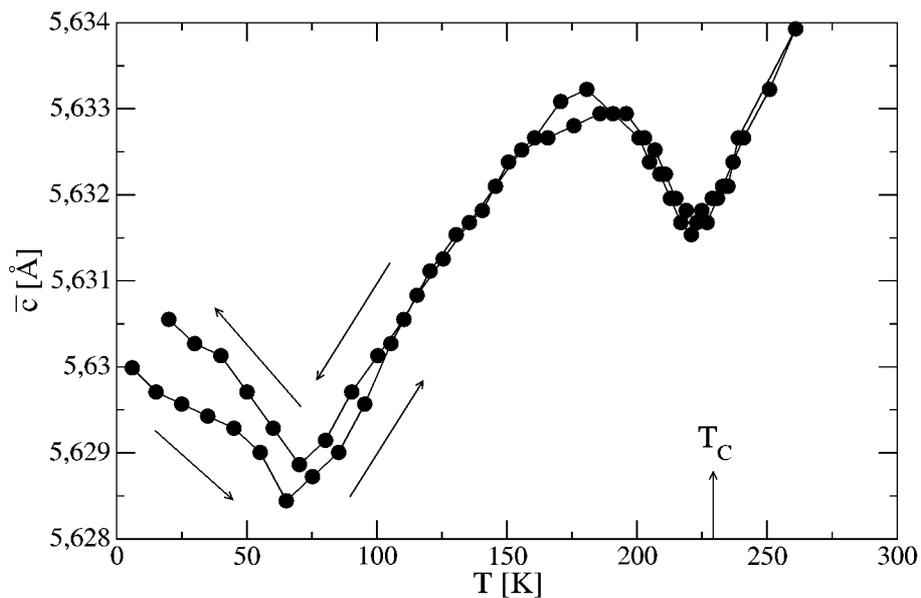


Abbildung 6.19: Temperaturabhängigkeit der gemittelten Gitterkonstanten der  $[Er_{22}|Tb_{22}]$ , bestimmt aus der Reflexposition des  $(0004)$  Reflexes bei  $E = 8,359$  eV. Die Messung der Temperaturabhängigkeit startet bei einer Temperatur von 6 K, dann wird die Probe bis in den paramagnetischen Zustand aufgeheizt und anschließend wieder auf 10 K abgekühlt.

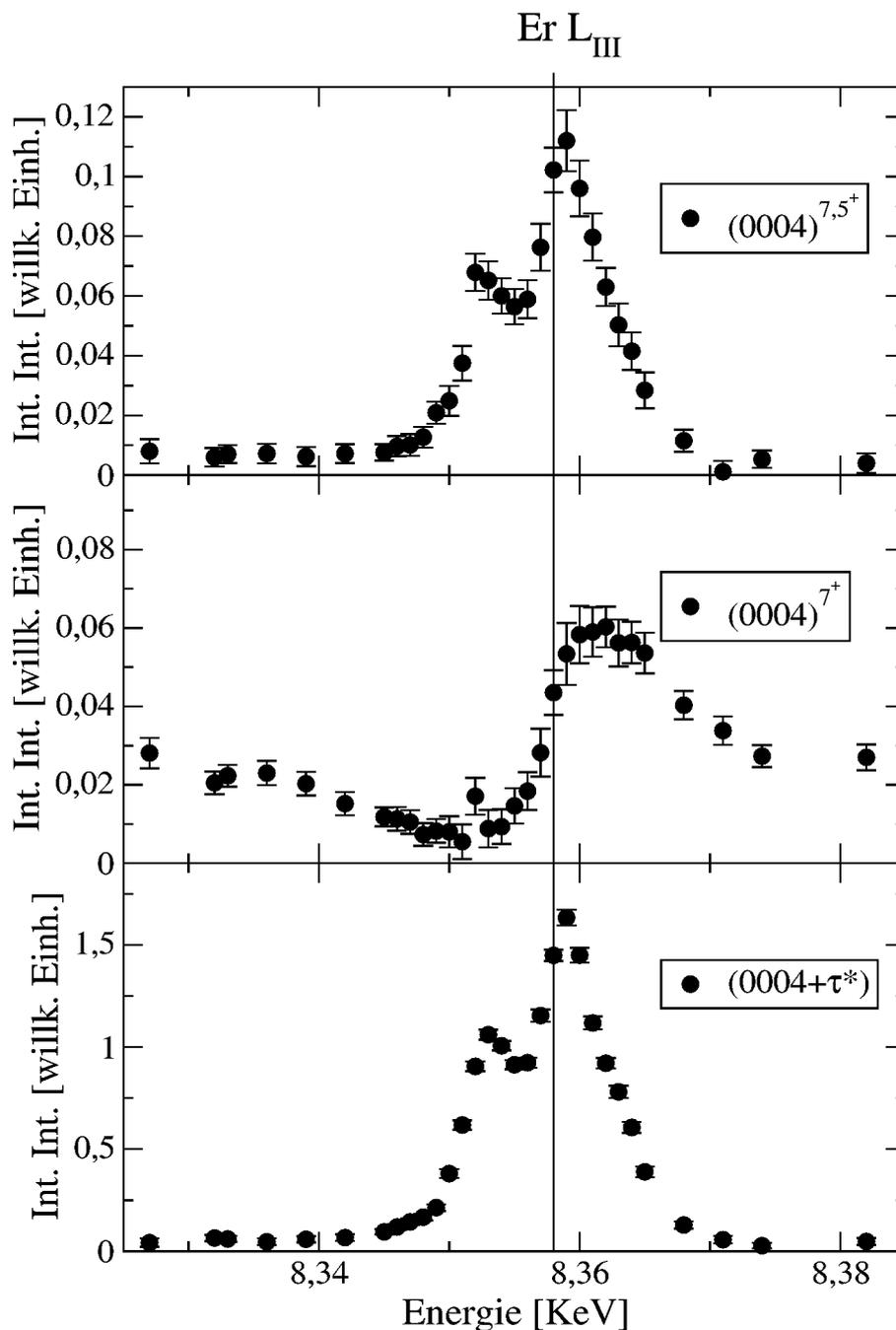


Abbildung 6.20: Energieabhängigkeit der breiten diffusen Streuung  $(0004 + \tau^*)$  und des  $(0004)^{7^+}$ ,  $(0004)^{7,5^+}$  Reflexes der  $[Er_{22}Tb_{22}]$  Probe bei  $T = 9$  K. Die diffuse Streuung und der  $(0004)^{7,5^+}$  Reflex sind resonant verstärkt, der  $(0004)^{7^+}$  Reflex zeigt das typische Absorptionsverhalten eines Ladungsreflexes. Die integralen Intensitäten werden durch Anpassungen mit dem im Text beschriebenen Modell bestimmt.

## 6.5 Magnetisch resonante Streuung der $\text{Er}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}$ Legierungsprobe

Wie in Abschnitt 6.3 gesehen, hängt die Ausbildung langreichweitig geordneter Phasen in der  $[\text{Er}_{20}|\text{Tb}_5]$  Probe mit einer Polarisation der Leitungsbandelektronen zusammen. Resonante magnetische Reflexe werden für die magnetisch modulierten Phasen und für gekoppelte ferromagnetisch geordnete Lagen nachgewiesen. Durch den Vergleich mit einer Legierungsprobe soll der Einfluss der Übergitterstruktur auf die magnetische Struktur deutlicher herausgearbeitet werden.

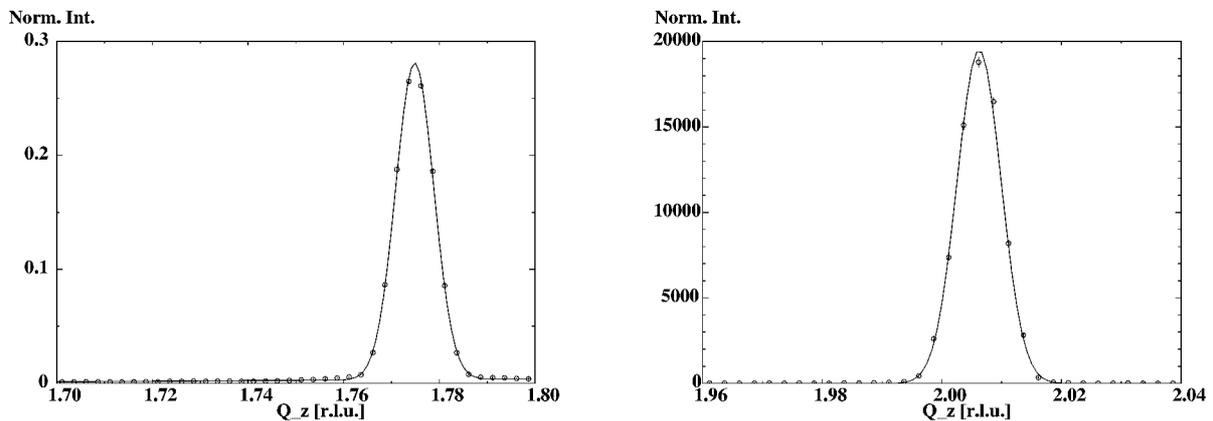


Abbildung 6.21: Messung und Anpassung des  $(0002 - \tau^*)$  (links) und des  $(0002)$  (rechts) Reflexes an der  $\text{Er}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}$  bei einer Temperatur  $T = 10 \text{ K}$  an der Erbium  $L_{\text{III}}$  Kante  $E = 8,359 \text{ keV}$ , die Intensitäten, die auf die Monitorzählrate normiert werden, sind nicht vergleichbar, da der  $(0002)$  Reflex mit Absorber gemessen wird.

Dazu werden der  $(0002)$  und der  $(0002 - \tau^*)$  Reflex temperatur- und energieabhängig untersucht. Abbildung 6.21 zeigt eine longitudinale Messung im reziproken Raum zusammen mit einer Anpassung der Reflexe. Der  $(0002)$  Reflex muss trotz der Polarisationsanalyse mit Absorber gemessen werden. Deshalb sind die Intensitäten der beiden Reflexe nicht vergleichbar.

Die magnetischen Reflexe der Probe sind extrem stark. Im Vergleich zu den Übergitterproben, bei denen die Zählraten im Bereich von einigen Hundert Ereignissen pro Sekunde liegen, werden an dieser Probe Zählraten im Maximum der Resonanz von 50000 Ereignissen pro Sekunde erreicht.

Die Temperaturabhängigkeit wird gemessen, indem die Reflexposition des magnetischen

Reflexes durch eine longitudinale Messung festgelegt wird. Anschließend wird die integrale Intensität des Reflexes durch einen sogenannten ‘Rocking-scan’ bestimmt, d.h. der Probenwinkel  $\alpha_i$  wird bei konstantem Streuwinkel variiert. Die integralen Intensitäten dieser Messungen werden durch Aufsummation bestimmt, weil sich die Reflexform bei einer Temperatur von 23 K und 60 K deutlich ändert (s. Abbildung 6.22). Aus diesen Grund kann für die unterschiedlichen Temperaturbereiche kein einheitliches Modell gefunden werden.

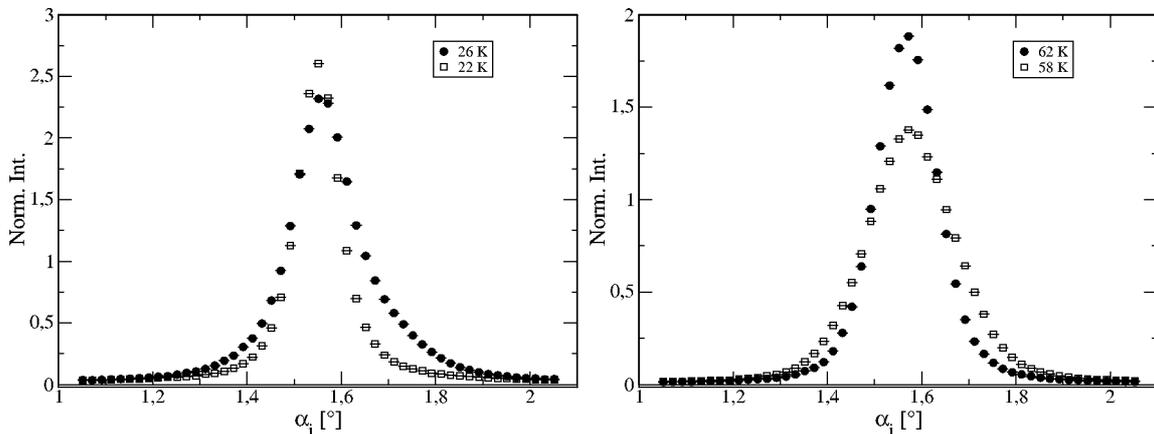


Abbildung 6.22: Änderung der Reflexform in den  $\alpha_i$ -Messungen des  $(0002 - \tau^*)$  Reflexes bei einer Energie von  $E = 8,359 \text{ keV}$  (Erbium  $L_{\text{III}}$ ) an der  $\text{Er}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}$  Probe. Im Temperaturbereich  $23 \text{ K} < T < 62 \text{ K}$  sind die Reflexe deutlich verbreitert. Die Intensität ist auf die Monitorzählrate normiert.

$\tau^*$  ändert sich temperaturabhängig ähnlich wie es auch in den beiden Übergittern auftritt (s. Abbildung 6.25). Im Vergleich zu den Messungen an den Übergittern sind die Werte größer und liegen im selben Bereich, den Millhouse et al. [18] in einer einkristallinen  $\text{Er}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}$  Legierung beobachten. Es gibt ebenfalls leichte Anzeichen für ein Hystereseverhalten, dass allerdings im Vergleich zu den Daten, die an Einkristallen gewonnen wurden, nicht ausgeprägt ist.

Die summierten Intensitäten des Reflexes verschwinden ungefähr bei den selben Temperaturen, die auch in den Neutronenmessungen gefunden werden (vgl. Abbildung 6.25 und Abbildung 5.28).

Daneben sind in der Temperaturabhängigkeit zwei weitere Werte ausgezeichnet. Bei 60 K gibt es eine Stufe im Intensitätsverlauf. Diese könnte mit dem Einsetzen der Ordnung der  $c$ -Achsenkomponente zusammenhängen. Wesentlich deutlicher ist der Sprung bei einer Temperatur von 23 K. Nach den Neutronenmessungen findet der Übergang in die Konusphase jedoch bei einer Temperatur von 33 K statt.

Auch in der Temperaturabhängigkeit der Reichweite der magnetischen Ordnung unterscheidet sich der Temperaturbereich zwischen 23 und 60 K von den übrigen gemessenen

Temperaturen (Abbildung 6.25 unten). Wie schon oben erwähnt sind die magnetischen Reflexe in diesem Bereich verbreitet, also ist die Korrelationslänge geringer. Das gilt sowohl für die Ordnung in der Basisebene als auch in  $c$ -Richtung.

Der Verlauf der integralen Intensität ist bis jetzt noch nicht verstanden, die Änderung bei niedrigen Temperaturen führe ich nicht auf den Übergang in die Konusphase zurück. Aus dem Verlauf der gemittelten Gitterkonstante  $\bar{c}$  geht ein Sprung genau bei der Phasenübergangstemperatur hervor, die in den Neutronenmessungen bestimmt worden ist (s. Abbildung 6.24).

Sowohl im Volumeneinkristall aus Erbium [11] als auch im  $[\text{Er}_{20}|\text{Tb}_5]$  Übergitter (s. Abbildung 6.13 ist dieser Übergang direkt mit der unstetigen Änderung der Gitterkonstanten verbunden. Die langreichweitige ferromagnetische Ordnung der  $4f$ -Momente setzt bei einer Temperatur von 33 K ein. Die Spindichtewelle der magnetischen Modulation der Basisebenenkomponente ist auch unterhalb dieser Temperatur präsent. Die Ursache für die Intensitätsänderung des  $(0002 - \tau^*)$  Reflexes bei einer Temperatur von 23 K ist damit aber noch nicht erklärt.  $\tau^*$  ändert sich bei einer Temperatur von 23 K sprunghaft (s. Abbildung 6.23. Dadurch könnten die Übergangsmatrixelemente, die die Intensität der resonanten Streuung bestimmen, geändert werden.

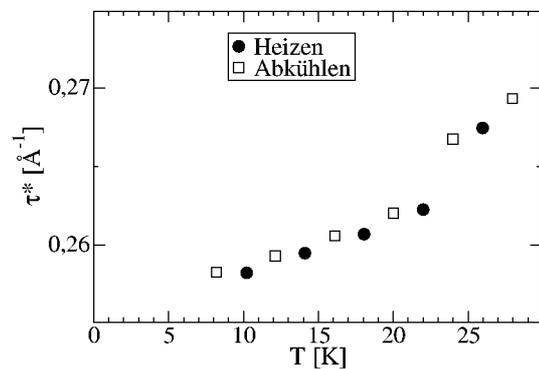


Abbildung 6.23: Änderung von  $\tau^*$  für Temperaturen  $T < 30$  K. Der Reflex wurde an der Erbium  $L_{\text{III}}$  Kante  $E = 8,359$  keV gemessen.

An dieser Probe können die magnetischen Reflexe an den Absorptionskanten beider Elemente gemessen werden. Abbildung 6.26 zeigt die integralen Intensitäten des  $(0002 - \tau^*)$  Reflexes bei 10 K, wenn die Photonenenergie variiert wird. Die integralen Intensitäten werden wieder bestimmt, indem die Probe bei konstantem Streuwinkel gedreht wird. Die Abhängigkeiten ähneln denen, die auch in den Übergittern gemessen werden.

Entsprechend der Zusammensetzung ist die maximale Intensität in Resonanz an der Erbium  $L_{\text{III}}$  Kante etwa acht mal größer als an der Terbium  $L_{\text{III}}$  Kante, d.h. die Resonanzverstärkung pro Ion ist vergleichbar für Erbium und Terbium.

**Zusammenfassung der  $\text{Er}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}$  Legierung:** In der  $\text{Er}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}$  Legierung bildet sich eine langreichweitige Spindichtewelle aus, die in den  $5d$ -Zuständen der Erbium- und der Terbiumionen nachgewiesen wird. Im Temperaturbereich zwischen 23 K und 60 K sinkt die Reichweite der magnetischen Ordnung sowohl in der Basisebene als auch in  $c$ -Richtung ab.

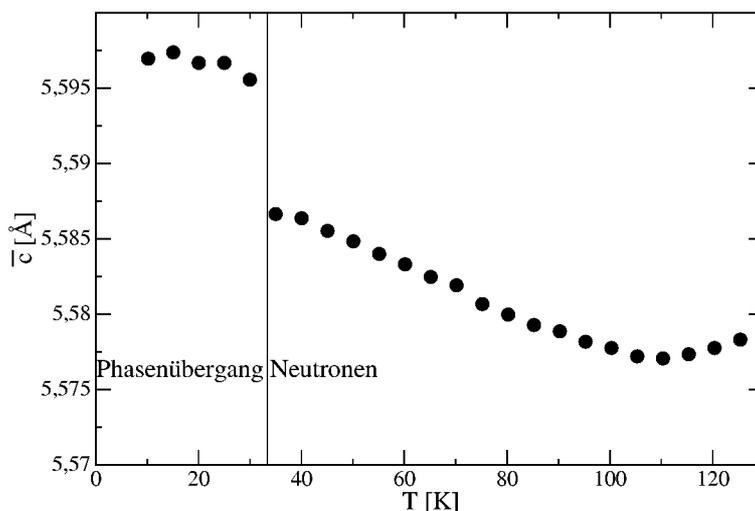


Abbildung 6.24: Temperaturabhängigkeit der gemittelten Gitterkonstante der  $Er_{0,8}Tb_{0,2}$  Legierung, die Gitterkonstante wird aus der Reflexposition des (0004) Reflexes bei einer Energie  $E = 8,359$  keV bestimmt, nachdem der gemeinsame Nullpunkt des Probenwinkels  $\alpha_i$  und des Streuwinkels  $2\theta$  durch die Messung des (0002) und des (0004) Reflexes festgelegt wurde.

Ein eventueller Zusammenhang mit der modulierten Ordnung der  $c$ -Achsenkomponente ist nicht klar. Der Übergang in die Konusphase kann mit einer sprunghaften Änderung der  $c$ -Gitterkonstanten in Verbindung gebracht werden.

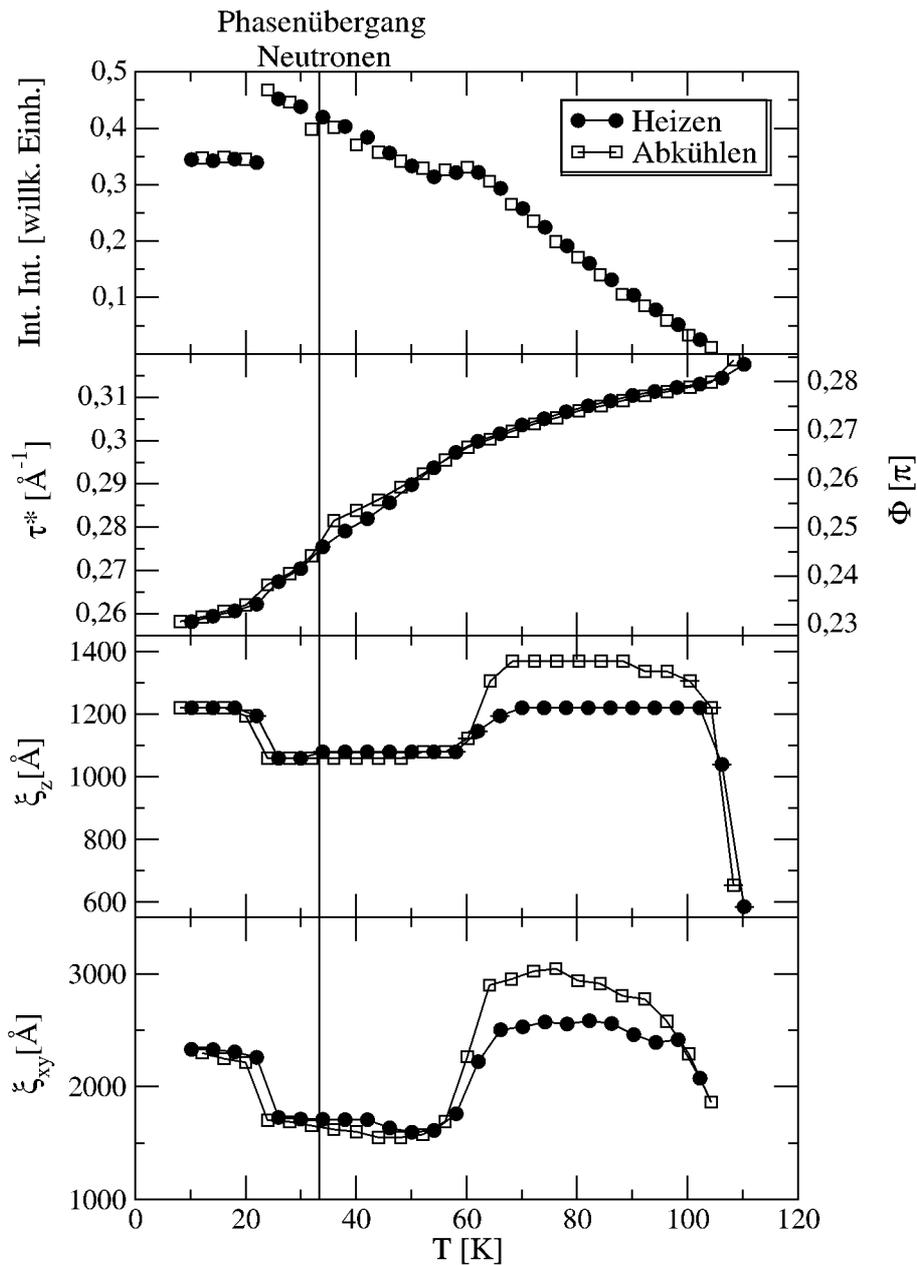


Abbildung 6.25: Temperaturabhängigkeit des magnetischen Reflexes (0002 –  $\tau^*$ ) an der Erbium  $L_{III}$  Kante  $E = 8,359$  keV,

(1. Graph von oben): die integralen Intensitäten werden durch Summation über die Messungen, die in Abbildung 6.22 gezeigt sind, gewonnen, da sich die Reflexform im Temperaturbereich  $23 \text{ K} < T < 60 \text{ K}$  deutlich ändert.

(2. Graph von oben):  $\tau^*$  ändert sich ähnlich wie in den Übergittern, die Werte der Legierung sind allerdings größer als die der  $[\text{Er}_{20}\text{Tb}_5]$  Probe (Abb. 6.10), aber kleiner als die der  $[\text{Er}_{22}\text{Tb}_{22}]$  Probe (Abb. 6.16). Aus  $\tau^*$  kann für die Legierung direkt der Drehwinkel zwischen benachbarten Atomlagen berechnet werden.

(3. Graph von oben): Reichweite der magnetischen Ordnung in  $c$ -Richtung, bestimmt aus der FWHM der longitudinalen Messungen. Die instrumentelle Auflösung wird dabei in der Form einer  $\delta$ -Funktion angenommen.

(4. Graph von oben): Reichweite der magnetischen Ordnung in der Basisebene, bestimmt aus der FWHM der  $\alpha_i$  Messungen. Die Winkelunschärfe wird in eine Unschärfe der  $Q_x$ -Komponente umgerechnet:  $\Delta Q_x = k \cdot \sin(\Delta\alpha_i)$

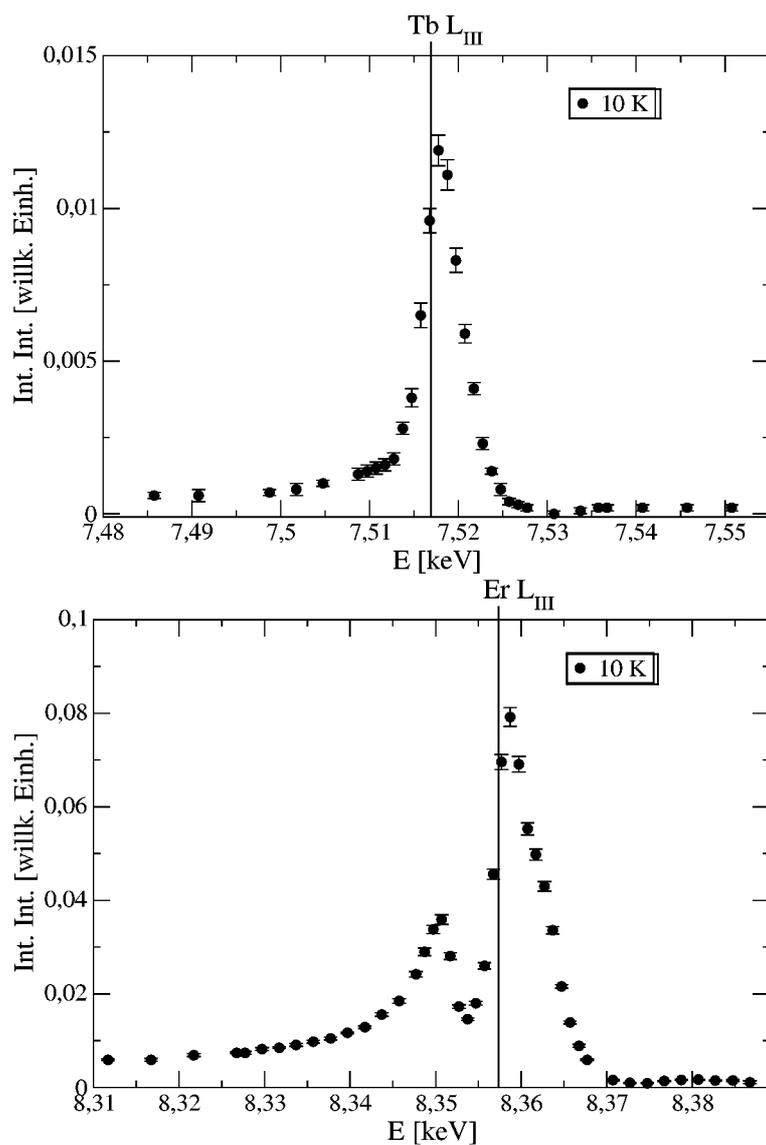


Abbildung 6.26: Energieabhängigkeit des  $(0002 - \tau^*)$  Reflexes an der Terbium  $L_{III}$ -Kante und an der Erbium  $L_{III}$ -Kante für die  $Er_{0,8}Tb_{0,2}$  Legierung bei einer Temperatur von 10 K. Die Lage der Absorptionskante wird durch den Wendepunkt der Fluoreszenzmessungen an dieser Probe festgelegt.

# Kapitel 7

## Zusammenfassung

An dieser Stelle werden die Ergebnisse der vorangegangenen Kapitel zusammenfassend interpretiert.

Voraussetzung für die magnetischen Untersuchungen sind die optimierten Wachstumsbedingungen, die durch die in situ Analyse mit LEED und AES und ex situ Messungen der diffusen Röntgenstreuung gewonnen wurden. Die Charakterisierung der Grenzfläche fehlt in vielen Veröffentlichungen, die sich mit Übergittern aus Seltenen Erden beschäftigen. So wurde z.B. die Korrelation der Grenzflächen bis dato noch nicht beobachtet. Durch diese Untersuchungen werden die Wachstumsbedingungen für gut definierte Übergitter mit teilweise mehr als 100 Doppellagen gewährleistet.

Die experimentellen Untersuchungen an einer Reihe von [Er|Tb] Übergittern haben gezeigt, dass es zu unterschiedlichen Kopplungsphänomenen in diesen System kommt.

Probe	Puffer	$n_{\text{Er},\text{nom}}$	$n_{\text{Tb},\text{nom}}$	$\bar{n}_{\text{Er},\text{exp}}$	$\bar{n}_{\text{Tb},\text{exp}}$	$N$ bzw. $D$	Deckschicht
[Er <sub>22</sub>  Tb <sub>22</sub> ]	Nb <sub>250Å</sub>  Y <sub>1000Å</sub>	20	20	22,2(3)	22,0(3)	80	Y <sub>200Å</sub>
[Er <sub>20</sub>  Tb <sub>5</sub> ]	Nb <sub>1100Å</sub>  Y <sub>600Å</sub>	20	5	21,2(3)	5,0(3)	150	Y <sub>250Å</sub>
[Er <sub>5</sub>  Tb <sub>20</sub> ]	Nb <sub>1100Å</sub>  Y <sub>700Å</sub>	5	20			120	Y <sub>250Å</sub>
Er <sub>0,8</sub> Tb <sub>0,2</sub>	Nb <sub>250Å</sub>	80%	20%	82(1)%	18(1)%	6000 Å	Y <sub>220Å</sub>

Tabelle 7.1: Vollständige Beschreibung der mit Neutronen- und resonanter Röntgenstreuung untersuchten Übergitter aus Kapitel 4. Die Tabelle wird dort näher erläutert

### Die [Er<sub>20</sub>|Tb<sub>5</sub>] Probe:

Diese Probe zeigt das reichhaltigste Phasendiagramm der untersuchten Übergitter. Die Untersuchung mit Neutronenstreuung zeigt, dass die magnetischen  $4f$ -Momente für Temperaturen unterhalb von etwa 150 K moduliert geordnet sind. Die Ordnung beschränkt sich für Temperaturen oberhalb von 80 K auf die Basisebenenkomponente. Unterhalb von 80 K ist die  $c$ -Achsenkomponente ebenfalls moduliert geordnet.

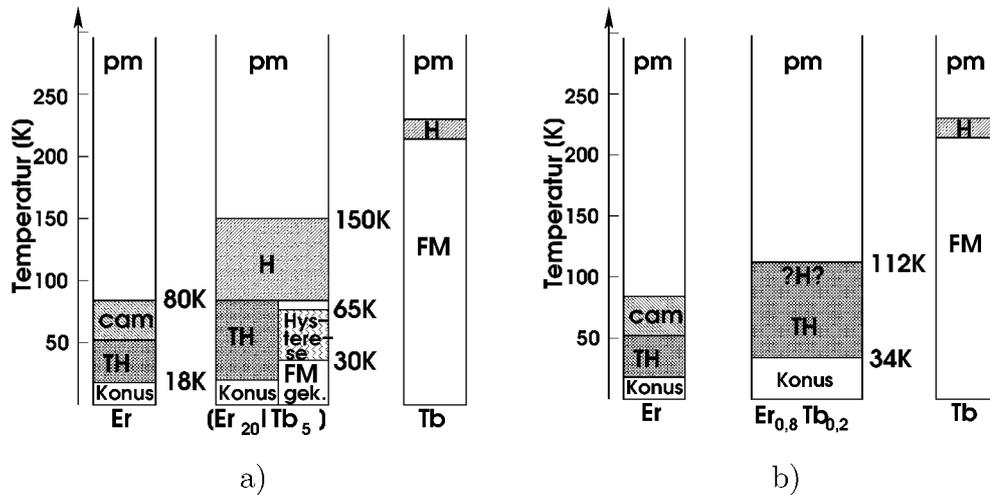


Abbildung 7.1: Schematische Phasendiagramme des  $[Er_{20}|Tb_5]$  Übergitters (a) und des  $Er_{0,8}Tb_{0,2}$  Legierungsfilms (b). Mit 'H' ist die modulierte Ordnung der Basisebenenkomponente des magnetischen Moments bezeichnet, 'TH' (tilted helix) beschreibt die zusätzliche modulierte Ordnung der  $c$ -Achsenkomponente. In der Konus-Phase ist die  $c$ -Achsenkomponente ferromagnetisch geordnet. 'FM gek' steht für die ferromagnetische Ordnung der Basisebenenkomponente, wobei benachbarte Lagen antiferromagnetisch gekoppelt sind.

Bei Temperaturen unterhalb von 60 K findet man zusätzlich eine ferromagnetische Ordnung einzelner Lagen, die antiferromagnetisch gekoppelt sind. Dieses Ordnungsphänomen hängt sehr stark von der thermischen Vorgeschichte ab und zeigt eine ausgeprägte Hysterese.

Bei Temperaturen unterhalb von 18 K ordnet die  $c$ -Achsenkomponente ferromagnetisch. Da sich bei diesem Phasenübergang der Kontrast zwischen Erbium und Terbium sehr stark ändert, vermute ich, dass die Ordnung der  $c$ -Achsenkomponente auf die Erbiumschichten beschränkt bleibt.

Die magnetische Ordnung der lokalisierten  $4f$ -Zustände verursacht eine Polarisation der  $5d$ -Leitungsbandelektronen. Diese Polarisation wird durch die resonante magnetische Röntgenbeugung sowohl an der Erbium  $L_{III}$  Absorptionskante als auch an der Terbium  $L_{III}$  Absorptionskante nachgewiesen. Die elementspezifischen Untersuchungen mit resonanter Streuung zeigen durchgehende Spindichtewellen in den  $5d$ -Bändern von Erbium und Terbium für die jeweiligen magnetischen Strukturen. Die jeweiligen Fourierkomponenten in den  $5d$ -Bändern sind sowohl für die Ausbildung der kohärenten modulierten magnetischen Phase als auch für die antiferromagnetische Kopplung ferromagnetisch geordneter Lagen verantwortlich.

Erst durch die deutlich verbesserten Synchrotronstrahlungsquellen der dritten Generation wie der ESRF oder der APS wird die direkte Beobachtung der Polarisation der Leitungselektronen in künstlichen Übergittern mit einer sehr geringen Materialmenge ermöglicht.

Daneben ist die Weiterentwicklung der experimentellen Technik ebenfalls entscheidend. Nur durch den Einsatz eines geeigneten Polarisationsanalysators kann die Ladungstreuung eines Übergitters soweit unterdrückt werden, dass die Polarisation der Leitungsbandelektronen nachgewiesen werden kann.

Sowohl die magnetische Struktur der  $4f$ -Momente (Neutronenmessungen) als auch die Spindichtewellen in den  $5d$ -Leitungsbandern spiegeln die Übergitterstruktur wider, was man an der Existenz der jeweiligen Übergittersatelliten erkennt. Das mit der Strukturierung verbundene Potential ist also entscheidend für die magnetische Ordnung.

In früheren Untersuchungen an Schichtsystemen, die eine langreichweitige magnetisch modulierte Ordnung zeigen, wird die Kopplung der Ausbildung einer Spindichtewelle in der unmagnetischen oder paramagnetischen Schicht zugeordnet. Der Propagationsvektor dieser Spindichtewelle wird durch ein Maximum in der generalisierten Suszeptibilität  $\chi(\vec{Q})$  in der Zwischenschicht festgelegt (vgl. [Dy|Y] [2], [Ho|Er] [26], [Dy|Er] [28], [Er|Lu] [71]). Im Gegensatz dazu steht die Messung einer durchgehenden Spindichtewelle in Erbium und Terbium in der vorliegenden Arbeit. Dieser Effekt wird auch in [Nd|Pr] Übergittern gefunden [70].

Das  $c$ -Achsenmoment in den Erbienschichten ordnet bei einer Temperatur, die gegenüber der Néel-Temperatur in Volumenproben unverändert ist. Gleichzeitig steigt die Intensität der resonanten Streuung in den Terbiumsichten nicht weiter an. Diese Beobachtung unterstützt die Vermutung von Simpson et al. [26]. Die Autoren führen die Ausbildung einer kohärenten magnetischen Struktur in [Ho|Er] Systemen auf eine Übergitterbandstruktur zurück. Durch die Ordnung der  $c$ -Achsenkomponente wird die Übergitterbandstruktur gestört, da die mit den magnetischen Phasen verbundenen Wellenfunktionen an der Grenzfläche nicht gut fortgesetzt werden können. Die Ursache hierfür liegt in der Konkurrenz zwischen der starken Basisebenenanisotropie in Terbium und der  $c$ -Achsenanisotropie in Erbium.

Die ferromagnetische Ordnung der  $c$ -Achsenkomponente wird wie in Erbiumvolumeneinkristallen durch eine sprunghafte Änderung der  $c$ -Gitterkonstante eingeleitet. Auch die Phasenübergangstemperatur ist verglichen mit einer Volumenprobe identisch. In diesem Übergitter ist die Ordnung der  $c$ -Achsenkomponente offensichtlich nur auf die Erbienschichten zurückzuführen. Die Wechselwirkungen, die die Ordnung der  $c$ -Achsenkomponente bestimmen, -in erster Linie die magnetoelastische Wechselwirkung- sind nicht wesentlich verändert.

Die ferromagnetische Ordnung der Basisebenenkomponente ist erneut wesentlich auf den Einfluss des Übergitters zurückzuführen. Da die Polarisation der Leitungselektronen aufgrund der modulierten magnetischen Phase mit dem Einsetzen der  $c$ -Achsenordnung abnimmt, wird der Energieunterschied zwischen der Austauschwechselwirkung in der modulierten Phase und der Austauschwechselwirkung in der ferromagnetischen Phase geringer. Schließlich kommt es zur ferromagnetischen Ordnung. Ob die antiferromagnetische Kopp-

lung durch die Übergitterbandstruktur oder die Dipolwechselwirkung verursacht wird, kann noch nicht abschließend beurteilt werden. Die ausgeprägte Hysterese dieser Ordnungsstruktur verdeutlicht den Einfluss der konkurrierenden Anisotropien.

### **Der $\text{Er}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}$ Legierungsfilm:**

In dieser Probe sind die Anteile von Erbium und Terbium in etwa identisch mit denen im  $[\text{Er}_{20}|\text{Tb}_5]$  Übergitter. Trotzdem unterscheidet sich die magnetische Struktur deutlich von der  $[\text{Er}_{20}|\text{Tb}_5]$  Probe, sowohl durch die Phasen und als auch durch die Phasenübergangstemperaturen.

Verglichen mit dem magnetischen Phasendiagramm einer Legierung, die als Volumeneinkristall vorliegt, treten keine qualitativen Änderungen auf (vgl. Abbildung 5.29). Die auftretenden Phasen Helix, geneigte Helix und Konus findet man auch im Volumeneinkristall. Allerdings ändern sich die Phasenübergangstemperaturen durch den Einfluss der Epitaxie.

Wegen der enormen Intensitäten kann die Temperaturabhängigkeit des Propagationvektors  $\tau^*$  und der Reichweite der Spindichtewelle sehr detailliert gemessen werden. Dies stellt eine Ergänzung zu den Messungen mit Neutronenstreuung dar, die in der Regel intensitätsbegrenzt und dadurch sehr zeitaufwendig sind.

Da die magnetische Nachbarschaft in der Legierung durch eine statistische Platzbesetzung vorgegeben ist, ändern sich im Vergleich zum  $[\text{Er}_{20}|\text{Tb}_5]$  Übergitter auch die Phasenübergangstemperaturen für die Ordnungsphasen der  $c$ -Achsenkomponente. Gleichzeitig wird durch das Fehlen der Übergitterbandstruktur die ferromagnetische Ordnung der Basisebenenkomponente unterdrückt.

### **Die $[\text{Er}_{22}|\text{Tb}_{22}]$ Probe:**

In dieser Probe setzt die magnetische Ordnung bei einer Temperatur von 230 K ein. Bei dieser Temperatur kommt es auch in Terbiumvolumeneinkristallen zur magnetischen Ordnung. Im Gegensatz zum Volumen ordnen im  $[\text{Er}_{22}|\text{Tb}_{22}]$  Übergitter die magnetischen Momente nicht in einer Helix, sondern gehen direkt in eine ferromagnetische Ordnung über. Dabei sind benachbarte ferromagnetische Lagen antiferromagnetisch gekoppelt.

Eine magnetisch modulierte Ordnung ist in dieser Probe auf einzelne Erbienschichten beschränkt. Sie existiert für Temperaturen unterhalb von 100 K. Aus der  $\vec{Q}$ -Abhängigkeit der Neutronenstreuung geht hervor, dass sowohl die  $c$ -Achsenkomponente als auch die Basisebenenkomponente moduliert geordnet sind.

Die Untersuchungen mit resonanter Röntgenstreuung bestätigen, dass die modulierte Ordnung auf die Erbienschichten beschränkt ist. Zusätzlich weisen die Messungen bei tiefen Temperaturen Fourierkomponenten im  $5d$ -Band des Erbium nach, die zur antiferromagnetischen Kopplung ferromagnetisch geordneter Lagen gehören. Trotz eines niedrigen Untergrunds werden diese Spindichtewellen für Temperaturen oberhalb von 80 K nicht beobachtet.

Meiner Ansicht nach fällt die Spindichtewelle, die mit der magnetischen modulierten Ordnung verknüpft ist, in Terbium mit größerem Abstand von der Grenzfläche ab. Daher bildet sich eine langreichweitig geordnete modulierte Phase in der Probe mit einer 5 Atomlagen dünnen Zwischenschicht, aber nicht bei einer Zwischenschichtdicke von 22 Atomlagen.

Die Unterdrückung der Helixphase, wie sie in Terbiumvolumenkristallen beobachtet wird, erkläre ich mit der kontraktiven Spannung auf die Terbiumschicht durch die Epitaxie. Der geringe Energieunterschied zwischen der ferromagnetischen Phase und helikalen Phase für Terbiumvolumenkristalle wird durch den schmalen Temperaturbereich, in dem die Helix existiert, deutlich.

Durch den Einfluss der Epitaxie, sprich einer negativen Spannung auf das Terbium, wird der magneto-elastische Energiebeitrag so geändert, dass direkt die ferromagnetische Ordnung einsetzt. Diese Spannungen werden auch in [Tb|Ho] [27] für die Unterdrückung einer modulierten magnetischen Phase verantwortlich gemacht. In [Dy|Lu] Übergittern [24] führen die Spannungen zu einem Anstieg der Curietemperatur, die den Übergang von der Helixphase in die ferromagnetische Phase markiert.

#### **Die [Er<sub>5</sub>|Tb<sub>20</sub>] Probe:**

Auch in dieser Probe setzt die magnetische Ordnung bei einer Temperatur von 230 K ein. Wiederum tritt direkt die ferromagnetische Ordnung auf. Aufgrund der Phasenübergangstemperatur schließe ich, dass die Ordnung die Terbiumschichten beschränkt ist.

Wenn die Probe aus dem paramagnetischen Zustand abgekühlt wird, sind die ferromagnetischen Lagen zunächst antiferromagnetisch gekoppelt, wie es auch in der [Er<sub>22</sub>|Tb<sub>22</sub>] Probe gefunden wird. Beim weiteren Abkühlen zeigen sich für Temperaturen unterhalb von 205 K zusätzlich Domänen mit ferromagnetisch gekoppelten Terbiumschichten.

Wird die Probe nach dem Abkühlen auf 10 K wieder in den paramagnetischen Zustand gebracht, bleiben sowohl die ferromagnetische gekoppelten Domänen als auch die antiferromagnetische gekoppelten Domänen bis zu einer Temperatur von 230 K erhalten.

Die antiferromagnetische Kopplung ferromagnetischer Lagen wird in verschiedenen Publikationen auf die Dipol-Dipol-Wechselwirkung der geordneten Lagen zurückgeführt [24], [27], [28]. Mit abnehmender Temperatur werden die Energiebeiträge, die die ferromagnetische Ordnung in Terbium unterstützen, bedeutender (s. Cooper [72]). Die resultierende magnetische Struktur stellt einen Kompromiss zwischen den beiden magnetischen Strukturen dar.

Die magnetische Ordnung der Erbiumschichten kann nicht eindeutig festgelegt werden. Es ist wahrscheinlich, dass sich eine modulierte magnetische Phase ausbreitet, die eventuell über mehr als eine Doppellage kohärent ist. Diese Phase wird bei derselben Temperatur nachgewiesen, bei der eine Nettomagnetisierung gemessen wird. Daher nehme ich an, dass diese Phase die ferromagnetische Kopplung unterstützt. In dieser Hinsicht stimmt das Modell mit der Beschreibung der magnetischen Ordnung eines [Gd|Dy] Übergitters überein.

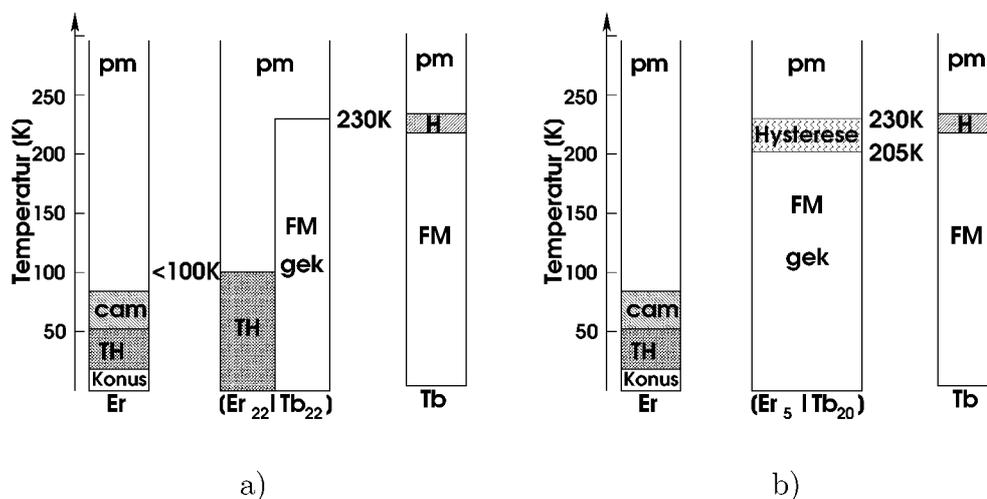


Abbildung 7.2: Schematische Phasendiagramme, 'H' bezeichnet die Helix, 'FM gek' ferromagnetische Schichten, die über mehrere Doppellagen gekoppelt sind.

a) Die  $[Er_{22}|Tb_{22}]$  Probe: Die ferromagnetischen geordneten Terbiumlagen sind antiferromagnetisch gekoppelt.

b) Die  $[Er_5|Tb_{20}]$  Probe: Beim Übergang aus der paramagnetischen Phase in die ferromagnetisch geordnete Lage sind die einzelnen Terbiumlagen zunächst antiferromagnetisch geordnet. Wenn die Probe unter 205 K abgekühlt wird, bilden sich auch Domänen mit einer ferromagnetischen Kopplung. Beim Erwärmen verschwinden beide Arten von Domänen bei 230 K.

Sollte das Modell zutreffen, bleibt festzuhalten, dass sich die magnetische Ordnung der Erbiumschichten deutlich gegenüber dem reinen Metall geändert hat. Wie im Fall der Terbiumschichten im  $[Er_{20}|Tb_5]$  Übergitter ist der Einfluss der magnetischen Nachbarschaft entscheidend.

### Schlussfolgerungen:

Die Beobachtung einer durchgehenden Spindichtewelle mit resonanter magnetischer Röntgenstreuung weist eine über mehrere Doppellagen kohärente Übergitterbandstruktur in der  $[Er_{20}|Tb_5]$  Probe nach. Diese Übergitterbandstruktur verursacht die Effekte der magnetischen Nachbarschaft, wie z.B. die Existenz neuer magnetischer Phasen und die Änderung der Phasenübergangstemperaturen.

Durch den Einfluss der unterschiedlichen Anisotropie, die in Terbium senkrecht und in Erbium parallel zur  $c$ -Richtung ist, wird die Ausbildung der kohärenten Struktur gestört. Die Konkurrenz zwischen diesen Beiträgen bewirkt die beobachteten großen Hystereseeffekte.

Die Spindichtewelle der Leitungsbandelektronen wird beim Übergang in das jeweils andere Element mit dem Abstand von der Grenzfläche gedämpft. Dadurch existiert ab einer gewissen Zwischenschichtdicke nur eine nahgeordnete magnetisch modulierte Phase. Für die ferromagnetische Ordnung einzelner Schichten kommt es aufgrund der Dipolwechsel-

wirkung zu einer antiferromagnetischen Kopplung.

Das magnetische Verhalten der Übergitter ist durch künstliche Strukturierung bestimmt. Das wird durch den Vergleich mit der Legierungsprobe besonders deutlich. Die elektronischen Zustände durch die vorgegebene Struktur unterscheiden sich von denen aufgrund statistischer Platzbesetzung. Aufgrund der Strukturierung bilden sich Quantentrogzustände, die die magnetische Struktur festlegen. Somit ist die gezielte Beeinflussung der magnetischen Eigenschaften durch eine künstliche chemische Struktur möglich.

**Ausblick:**

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird in erster Linie die magnetische Ordnung in  $c$ -Richtung diskutiert. Die Weitwinkelbeugung, mit der die magnetischen Eigenschaften untersucht werden, ist dabei relativ unempfindlich auf die laterale Reichweite der magnetischen Ordnung. Wie schon im Kapitel 4 erwähnt liefert die Analyse der diffusen Streuung unter streifendem Einfall eine vollständige statistische Beschreibung der lateralen Struktur. Messungen der diffusen Streuung unter streifendem Einfall mit polarisierten Neutronen erlauben daher die Untersuchung der lateralen magnetischen Domänenstruktur. Erste Experimente an der  $[\text{Er}_{22}|\text{Tb}_{22}]$  Probe deuten darauf hin, dass diese Domänenstruktur äußerst komplex ist. Mit dieser Methode wird es möglich sein, ein wesentlich detaillierteres Bild vor allem von der Kopplung ferromagnetischer Lagen zu zeichnen, da die Beiträge unterschiedlicher Domänen getrennt werden können.

Darüber hinaus bleibt festzuhalten, dass die vorliegenden Ergebnisse der resonanten Röntgenstreuung die Existenz einer Übergitterbandstruktur eindeutig belegen. Um zu einem besseren Verständnis der Zwischenschichtkopplung und der damit verbundenen technisch interessanten Effekte zu gelangen, sollte die Übergitterbandstruktur in zukünftigen theoretischen Modellen berücksichtigt werden.



## Anhang A

# Verzeichnis der verwendeten Symbole

$A(\vec{Q})$ : Streuamplitude

$a, b, c$ : Hexagonale Gitterkonstanten

$a^*, b^*, c^*$ : reziproke Gittervektoren

$\vec{B}$ : magnetische Induktion

$b_{koh}$ : Kohärente Kernstreulänge

$C_j$ : Autokorrelationsfunktion der Lage  $j$

$C_{jk}$ : Kreuzkorrelationsfunktion zwischen den Lagen  $j$  und  $k$ .

$D_j$ : Schichtdicke der Doppellage  $j$

$D = \langle D_j \rangle$ : Mittelwert der Doppellagenschichtdicke in einem Übergitter

$D^*$ :  $\frac{2\pi}{D}$

$d_j$ : Atomlagenabstand:  $\frac{c}{2}$  zwischen der Atomlage  $j$  und  $j + 1$

$\epsilon_F$ : Fermienergie

$f_m(Q)$ : Magnetischer Formfaktor

$\phi$ : magnetischer Phasenwinkel zwischen benachbarten Basisebenen

$\gamma_n$ : gyromagnetische Faktor des Neutrons,  $\gamma_n = 1,913$

$\vec{J}$ : Gesamtdrehmoment

$\mathcal{L}$ : Lorentzfaktor

$\vec{M}(\vec{Q})$ : Fouriertransformierte der Probenmagnetisierung

$M_{\perp}(\vec{Q})$ : Komponente senkrecht zum Wellenvektorübertrag

$\mu_n = \frac{e\hbar}{2m_n}$ : Kernmagneton

$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ : Bohrsches Magneton

$\vec{Q}$ : Wellenvektorübertrag

$Q_z$ : z-Komponente des Wellenvektorübertrags

$\hat{Q}$ : Einheitsvektor in Richtung von  $\vec{Q}$

$\vec{\sigma}$ : Spinoperator des Neutrons

$S^{\alpha\beta}$ : Spin-Spin Paarkorrelationsfunktion für die  $\alpha$  Komponente von Spin 1 und die  $\beta$  Komponente von Spin 2

$\tau$ : Periodenlänge der magnetischen Modulation in den Seltenen Erden

$\tau^* = \frac{2\pi}{\tau}$ : Reziproker Gittervektor der magnetischen Modulation

# Literaturverzeichnis

- [1] C.F.Majkrzak, J.W.Cable, J.Kwo, M.Hong, D.B.McWhan, Y.Yafet, J.V.Waszcak, C.Vettier  
*Observation of a Magnetic Antiphase Domain Structure with Long-Range Order in a Synthetic Gd-Y Superlattice*  
Phys.Rev.Lett.**56**, 2700(1986)
- [2] M.B.Salamon, S.Sinha, J.J.Rhyne, J.E.Cunningham, R.W. Erwin, J.Borchers, C.P. Flynn  
*Long-Range Incommensurate Magnetic Order in a Dy-Y Multilayer*  
Phys.Rev.Lett.**56**, 259(1986)
- [3] P.Grünberg, R.Schreiber, Y.Pang, M.B.Brodsky, H.Sowers  
*Layered Magnetic Structures: Evidence for Antiferromagnetic Coupling of Fe Layers across Cr Interlayers*  
Phys.Rev.Lett.**57**, 2442(1986)
- [4] G.Binasch, P. Grünberg, F.Saurenbach, W.Zinn  
*Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange*  
Phys.Rev.B **56**, 4828(1989)
- [5] M.N.Baibich, J.M.Broto, A.Fert, F.Nguyen Van Dau, F.Petroff, P.Etienne, G.Creuzet, A.Friederich, J.Chazelas  
*Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices*  
Phys.Rev.Lett. **61**, 2472(1988)
- [6] Y.Yafet  
*RKKY interactions across yttrium layers in Gd-Y superlattices*  
J.Appl.Phys. **61**, 4058 (1987)
- [7] P.Grünberg  
Kapitel B9 in: *Magnetische Schichtsysteme*  
Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Materie und Material Band 2 (1999)

- [8] J.Jensen, A.R.Mackintosh  
*Rare Earth Magnetism*, Oxford University Press(1991)
- [9] S.H.Liu, R.P.Gupta, S.K.Sinha  
*Generalized Susceptibility Function for Rare Earth and Thorium and their Alloys*  
Phys.Rev.B **4**, 1100 (1971)
- [10] H.R.Child, W.C.Koehler, E.O.Wollan, J.W.Cable  
*Magnetic Properties of Heavy Rare Earth Diluted by Yttrium and Lutetium*  
Phys.Rev **138**, A 1655 (1965)
- [11] F.J.Darnell  
*Lattice Parameters of Terbium and Erbium at Low Temperatures*  
Phys.Rev. **132**, 1098 (1963)
- [12] W.C.Koehler  
Kapitel 3 in: *Magnetic Properties of Rare Earth Metals*  
Herausgeber R.J.Elliot, Plenum Press, New York(1972)
- [13] P.M.Gehring, I.Rebelsky, Doon Gibbs, G.Shirane  
*Magnetic x-ray-scattering study of Tb*  
Phys.Rev. B **45**, 243 (1992)
- [14] S.C.Perry, M.M.R.Costa, W.G.Stirling, M.J.Longfield, D.Mannix, Th.Brückel  
*Energy-dependent polarization study of the x-ray magnetic scattering in terbium metal*  
J.Phys: Condens. Matter **10**, 1951 (1998)
- [15] R.J.Elliot  
Kapitel 1 in: *Magnetic Properties of Rare Earth Metals*  
Herausgeber R.J.Elliot, Plenum Press, New York(1972)
- [16] J.W.Cable, E.O.Wollan, W.C.Koehler, M.K.Wilkenson  
*Magnetic Structures of Metallic Erbium*  
Phys.Rev **140**, 1896 (1965)
- [17] Doon Gibbs, Jakob Bohr, J.D.Axe, D.E.Moncton, K.L.D'Amico  
*Magnetic structure of erbium*  
Phys.Rev.B **34**, 8182 (1986)
- [18] A.H.Millhouse, W.C.Koehler  
*Single crystal neutron diffraction study of binary Rare Earth alloys*  
Intern. J. Magnetism **2**, 389 (1971)

- [19] J.J.Rhyne, R.W.Erwin, J.A.Borchers, S.Sinha, M.B.Salamon, R.Du, C.P.Flynn  
*Occurrence of long-range helical spin ordering in Dy-Y multilayers*  
J.Appl.Phys. **61**, 4043 (1987)
- [20] R.P.Gupta, A.J.Freeman  
*Role of matrix elements in the theoretical determination of generalized susceptibilities in metals*  
Phys.Rev. B **13**, 4376 (1976)
- [21] D.A.Jehan, D.F.McMorrow, R.A.Cowley, M.R.Wells, R.C.C.Ward, K.N.Clausen  
*Magnetic structure of holmium-yttrium superlattices*  
Phys. Rev. B **48**, 5594 (1993)
- [22] C.F.Majkrzak, J.Kwo, M.Hong, Y.J.Yafet, D.Gibbs, C.L.Chien, J.Bohr  
*Magnetic Rare Earth superlattices*  
Adv. Phys **40**, 99 (1991)
- [23] J.J.Rhyne, R.W.Erwin,  
Kapitel 1 in: *Handbook of Magnetic Materials 8*  
Herausgeber K.H.J.Buschow, (1995)
- [24] R.S.Beach, J.A.Borchers, A.Matheny, M.B.Salomon, B.Everitt, K.Pettit,  
J.J.Rhyne, C.P.Flynn  
*Enhanced Curie Temperatures and Magnetoelastic Domains in Dy/Lu Superlattices and Films*  
Phys.Rev.Lett. **70**, 3502 (1993)
- [25] J.Borchers, M.B.Salamon, R.W.Erwin, J.J.Rhyne, R.R.Du, C.P.Flynn  
*Structural and magnetic properties of Er thin films and Er/Y superlattices: Magneto elastic effects* Phys.Rev. B **43**, 3123 (1990)
- [26] J.A.Simpson, D.F.McMorrow, R.A.Cowley, D.A.Jehan, R.C.C.Ward, M.R.Wells,  
K.N.Klausen  
*Competing Anisotropies in Holmium-Erbium Superlattices*  
Phys.Rev.Lett. **73**, 1162 (1994)
- [27] C.Bryn-Jacobsen, R.A.Cowley, D.F.McMorrow, J.P.Goff, R.C.C.Ward, M.R.Wells  
*Coherent magnetic structures in terbium/holmium superlattices*  
Phys.Rev.B **55**, 14360 (1997)
- [28] K.Dumesnil, C.Dufour, Ph.Mangin, G.Marchal, M.Hennion  
*Magnetic structure of dysprosium in epitaxial Dy film and in Dy/Er superlattices*  
Phys.Rev.B **54**, 6407 (1996)

- [29] R.A.Cowley  
*The coherence of the magnetic structures of rare-earth superlattices*  
J.M.M.M177-181,1156(1998)
- [30] J.Voigt  
*Elementspezifische Magnetisierungsdichtevertelung in Seltenen Erdübergittern* Diplomarbeit RWTH Aachen (2000)
- [31] S.M.Durbin, J.E.Cunningham, C.P.Flynn,  
J. Phys. F: Metal Phys.11, L75 (1982)
- [32] J.Kwo, D.B.McWhan, M.Hong, E.M.Gyorgy, L.C.Feldman, J.E.Cunningham  
*Layered Structures, Epitaxy and Interfaces*  
Herausgeber J.H. Gibson und L.R. Dawson, Proc. Materials Research Society Symposia 37, Materials Research Society, Pittsburgh, 1985
- [33] M.Henzler, W.Göpel  
*Oberflächenphysik des Festkörpers*  
Teubner Studienbücher, Stuttgart(1994)
- [34] Rucker U.  
*Schichtsysteme aus ferromagnetischen Metallen und magnetischen Halbleitern*  
Diplomarbeit 1994, Uni Köln
- [35] M.Opheys  
*Automatic Image and Data Acquisition*, Rev. 2.50 (1998)
- [36] *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*  
Physical Electronics Industries Inc., Eden Prairie, Minnesota(1976)
- [37] T.Ruckert  
private Kommunikation
- [38] J.Kwo, G.K.Wertheim, M.Gurvitch, D.N.E.Buchanan  
*XPS and Tunneling Study of Air-oxidized Overlayer Structures on Nb with thin Mg, Y and Er*  
IEEE Transactions on Magnetics, Mag-19 795 (1983)
- [39] W.Babik  
*Grenzflächenmorphologie von GMR und TMR-Schichtsystemen*  
Dissertation RWTH Aachen (2002)

- [40] S.Sinha, E.B.Sirota, S.Garoff, H.B.Stanley  
*X-ray and neutron scattering from rough surfaces*  
Phys. Rev. B **38**, 2297 (1988)
- [41] J.Stettner  
*Charakterisierung von rauhen MBE-CoSi<sub>2</sub>/Si-Schichtsystemen mittels Röntgenstreuung*  
Dissertation Universität Kiel (1995)
- [42] L.G.Parrat  
*Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays*  
Phys. Rev. **95**, 359 (1954)
- [43] Th.Brückel  
Kapittel B3 in: *Magnetische Schichtsysteme*  
Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Materie und Material Band 2 (1999)
- [44] [www.webelements.com](http://www.webelements.com)
- [45] [http://www-cxro.lbl.gov/optical\\_constants/getdb2.html](http://www-cxro.lbl.gov/optical_constants/getdb2.html)
- [46] J.A.Simpson, R.A.Cowley, D.A.Jehan, R.C.C.Ward, M.R.Wells, D.F.McMorrow, K.N.Clausen, T.R.Thurston, D.Gibbs  
*Coexistence of long- and shortrange magnetic correlations in holmium-erbium superlattices*  
Z. Phys. B **101**, 35-36 (1996)
- [47] P.P.Swaddling, D.F.McMorrow, R.A.Cowley, R.C.C.Ward, M.R.Wells  
*Determination of the Interfacial Roughness Exponent in Rare-Earth Superlattices*  
Phys.Rev.Lett **73**, 2232 (1994)
- [48] Eric E.Fullerton, Ivan K.Schuller, H.Vanderstraeten, Y.Bruynsraede  
*Structural refinement of superlattices from x-ray diffraction*  
Phys.Rev B **45**, 9292 (1992)
- [49] Th.Brückel  
Kapitel 4 in: *Neutron scattering*  
Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Materie und Material Band 9 (2001)
- [50] V.F.Sears  
*Neutron scattering length and cross sections*  
Neutron News **3**, 26 (1992)

- [51] G.M.McIntyre, R.F.D.Stansfield  
*A General Lorentz Correction for Single-Crystal Diffractometers*  
Acta. Cryst.A **44**, 257 (1988)
- [52] Landolt-Börnstein: Gruppe III Band **13a**, 7-179  
Herausgeber K.H.Hellwege und J.L.Olsen, Springer, Berlin Heidelberg (1981)
- [53] P.J.Brown  
*Tables of Magnetic Formfactors*  
International Tables of Crystallography C (1983)
- [54] <http://www.ill.fr/YellowBook/IN12/>
- [55] M. Hargreave, P. Hullah and P. Frings  
*Programm RESCAL*  
<http://www.ill.fr/tas/pkfit/readme.html>
- [56] Th. Brückel, M. Vrtis, J.Strempfer, J.Voigt  
*Programmpaket DIFFIT*  
1988-2003
- [57] H.Yamazaki, Y.Tanaka, M.Matsuda, K.Katsumata, M.Reehuis  
*Magnetic Structures of an Er/Tb Superlattice Studied by Neutron Diffraction*  
Phys.stat.sol.(b) **228**, 741 (2001)
- [58] O.Klein, Y.Nishina  
*Über die Streuung von Strahlung durch freie Elektronen nach der neuen relativistischen Quantendynamik von Dirac*  
Z.Physik **52**, 853 (1929)
- [59] S.W.Lovesey, S.P.Collins  
*X-Ray Scattering and Absorption my Magnetic Materials*  
Oxford University Press, Oxford (1996)
- [60] F.de Bergevin, M.Brunel  
*Observation of magnetic superlattices peaks by x-ray diffraction on an antiferromagnetic NiO crystal*  
Physics Letters A **39**, 141 (1972)
- [61] D.Hupfeld  
*Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von  $Gd_xEu_{1-x}S$  mit resonanter Austauschstreuung*  
Dissertation, Universität Hamburg (1998)

- [62] D.Gibbs, D.R.Harshman, E.D.Isaacs, D.B.McWhan, D.Mills, C.Vettier  
*Polarization and resonance properties of magnetic x-ray scattering in Holmium*  
Phys.Rev.Lett **61**, 1241 (1988)
- [63] J.P.Hannon, G.T.Trammel, M.Blume, D.Gibbs  
*X-Ray Resonance Exchange Scattering*  
Phys.Rev.Lett **61**, 1245 (1988) und Erratum: Phys.Rev.Lett. **62**, 2644 (1989)
- [64] Th.Brückel  
*Synchrotron radiation diffraction studies of magnetic materials*  
Act.Phys.Pol. A **91**, 669 (1997)
- [65] E.D.Isaacs, D.B.McWhan, C. Peters, G.E.Ice, D.P.Siddons, J.B.Hastings,  
C.Vettier, O.Vogt  
*X-ray resonance exchange scattering in UAs*  
Phys.Rev.Lett **62**, 1671 (1989)
- [66] C. Schüßler-Langeheine, E. Weschke, A. Yu. Grigoriev, H. Ott, R. Meier, D. V.  
Vyalikh, Chandan Mazumdar, C. Sutter, D. Abernathy, G. Grübel, G. Kaindl  
*Resonant magnetic X-ray scattering from ultrathin Ho metal films down to a few  
atomic layers* J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **114-116**, 953-  
957 (2001)
- [67] M.Blume, D.Gibbs  
*Polarization dependence of magnetic x-ray scattering*  
Phys.Rev B **37**, 1779 (1988)
- [68] J.P.Hill, D.F.McMorrow  
*X-ray Resonant Exchange Scattering: Polarization Dependence and Correlation  
Functions*  
Acta Cryst. A **52**, 236 (1996)
- [69] M.K.Sanyal, D.Gibbs, J.Bohr, M.Wulff  
*Resonance Magnetic X-ray-Scattering study of Erbium*  
Phys.Rev B **49**, 1079 (1994)
- [70] J.P.Goff, R.S.Sarthour, D.F.McMorrow, F.Yakhou, A.Stunault, A.Vigliante,  
R.C.C.Ward, M.R.Wells  
*X-ray resonant scattering study of spin-density waves in a superlattice*  
J.Phys.: Condens. Matter **11**, L139 (1999)
- [71] J.A.Simpson, R.A.Cowley, R.C.C.Ward, M.R.Wells, D.F.McMorrow  
*The magnetic properties of Er/Lu superlattices*  
J.Phys.: Condens. Matter **9**, 8693 (1997)

- [72] B.R.Cooper  
Kapitel 2 in: *Magnetic Properties of Rare Earth Metals*  
Herausgeber R.J.Elliot, Plenum Press, New York(1972)
- [73] C.F.Majkrzak, D.Gibbs, P.Böni, A.I.Goldman, J.Kwo, M.Hong, T.C.Hsieh,  
R.M.Fleming, D.B.McWhan, Y.Yafet, J.W.Cable, J.Bohr, H.Grimm, C.L.Chien  
*Magnetic rare earth superlattices*  
J.appl.Phys. **63**, 3447 (1988)

# Danksagung

Herrn Prof. Dr. Thomas Brückel danke ich sehr herzlich, dass er diese Arbeit am Institut für Streumethoden ermöglicht und hervorragend betreut hat. Mein besonderer Dank gilt der praktischen Einführung in die resonante magnetische Röntgenbeugung während der Experimente in Chicago und der ständigen Gesprächs- und Erklärungsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. Matthias Wuttig möchte ich für die Übernahme der Korrektur danken.

Dr. Emmanuel Kentzinger, Dr. Ulrich Rücker und Dr. Werner Schweika danke ich für die freundschaftliche Zusammenarbeit, die Hilfe bei der Probenpräparation und den Messzeiten am Hasylab und in Jülich. Durch die ständige Gesprächsbereitschaft haben sie wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Dr. Emmanuel Kentzinger danke ich speziell für die Bereitstellung der Programme zur Charakterisierung der Grenzflächen.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Didier Wermeille und dem Team des  $\mu$ -cat Sektors an der APS, die mich offen in Argonne aufgenommen haben und geholfen haben, die Messungen der resonanten Röntgenstreuung zu einem Erfolg zu machen.

Joachim Thelen, Dr. Waldemar Babik, Dr. Dirk Hupfeld, Dr. Wolfgang Schmidt und Dr. Michael Ohl danke ich für die Unterstützung bei den Messzeiten in Grenoble, in Hamburg und bei der Probenpräparation.

Ich möchte mich bei allen Mitgliedern des Instituts für Streumethoden für die freundschaftliche Zusammenarbeit und die große Hilfsbereitschaft bedanken, die mir entgegengekommen ist.

Christian Wedershoven und Jan Keller spreche ich meinen Dank für die Hilfe bei der Korrektur dieser Arbeit aus.

Nicht zuletzt gilt mein Dank auch meinen Eltern, die mir das Studium ermöglicht haben, und Ute für die Geduld und Unterstützung, die sie mir gegeben hat.

Use of the Advanced Photon Source was supported by the U.S. Department of Energy, Basic Energy Sciences, Office of Science, under Contract No. W-31-109-Eng-38.  
The MUCAT sector at the APS is supported by the Department of Energy, Office of Science through the Ames Laboratory contract No. W-7405-Eng-82.



Forschungszentrum Jülich  
*in der Helmholtz-Gemeinschaft*



Jül-4087  
September 2003  
ISSN 0944-2952